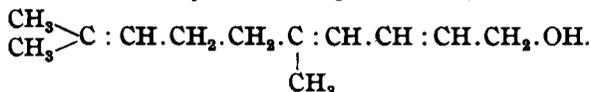


konstante Schmp. 56° (Berl-Block) erreicht wurde. Nach Verley²³⁾ dargestellte Citryliden-essigsäure lieferte dieselbe Perhydro-säure und denselben *p*-Brom-phenacylester vom Schmp. 56°.

Die durch Oxydation unseres Citryliden-acetaldehyds erhaltene Citryliden-essigsäure lieferte nach der katalytischen Hydrierung in guter Ausbeute einen *p*-Brom-phenacylester vom Schmp. 56°, der mit den beiden Vergleichs-Präparaten keine Schmelzpunkts-Erniedrigung gab.

4.167 mg Sbst.: 9.20 mg CO₂, 2.71 mg H₂O. — 7.480 mg Sbst.: 1.883 ccm $n_{D,100}^{\circ}$ -NaOH. C₁₀H₈O₂Br (397.1). Ber. C 60.44, H 7.33, Br 20.13. Gef. C 60.21, H 7.28, Br 20.13.

Citryliden-äthylalkohol,



20 g Citryliden-acetaldehyd wurden mit Aluminium-*iso*-propylat und *iso*-Propylalkohol nach dem Verfahren von W. Ponnendorf²⁴⁾ reduziert. Nach 3 Stdn. waren 75 ccm *iso*-Propylalkohol abdestilliert und die Probe auf Aceton im Destillat negativ. Man versetzte das Reaktionsgemisch unter Kühlung vorsichtig mit 1-*n*. Schwefelsäure, nahm den Alkohol mit Äther auf und wusch mit Wasser und Natriumbicarbonat-Lösung. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wurde im Hochvakuum fraktioniert. Nach geringem Vorlauf gingen bei 102–105° (0.03 mm) 15 g Citryliden-äthylalkohol als farbloses, etwas zähes Öl von schwachem, aber anhaftendem, rosen-artigem Geruch über.

$n_D^{20} = 1.5119$, $d_4^{20} = 0.9239$.

1.617 mg Sbst. verbraucht. mit 20 mg Platin-Kieselsäure Nr. 17 in Dekalin-Eisessig 2.82 Mole Wasserstoff (25°).

16. O. Kruber: Zur Kenntnis der Phenole des Anthracenöles.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 29. November 1935.)

Wie alle Fraktionen des Steinkohlenteers, enthält auch das Anthracenöl sog. saure Öle, d. h. Stoffe phenolischen Charakters, und zwar nach der bei der Untersuchung von Teerölen üblichen volumetrischen Bestimmung in einer Menge von etwa 6%. Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung dieser Stoffe war man bisher lediglich auf Mutmaßungen angewiesen. Die bis jetzt bekannten, am höchsten siedenden Phenole des Steinkohlenteers sind die beiden Naphthole¹⁾. Über 300° siedende, also aus der eigentlichen Anthracenöl-Fraktion stammende Phenole, sind bis jetzt noch nicht ermittelt oder in reinem Zustande dargestellt worden.

Im Gange der vorliegenden Untersuchung wurde nun zunächst das bei 319° siedende 4-Oxy-diphenyl (I) aufgefunden. Es wurde aus einer betriebs-

²³⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 21, 414 [1899].

²⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 138 [1926].

¹⁾ A. Spilker, Kokerei u. Teerprodukte d. Steinkohle, 5. Aufl., Halle a. S. [1933], S. 192.

mäßig gewonnenen Roh-phenanthren-Fraktion der ungefähren Siedegrenzen 320—340° durch Ausziehen und nachfolgendes Fraktionieren der Roh-phenole als das am höchsten Schmelzende der Isomeren leicht rein erhalten. Schon viel früher²⁾ wurde von mir im hiesigen Laboratorium gelegentlich einer Untersuchung der im sog. Naphthalin-Schleudergut enthaltenen Phenole ein in seiner Konstitution noch nicht näher aufgeklärtes Phenol der Bruttoformel $C_{16}H_{18}O_2$ beobachtet. Es siedet bei 341° und kommt zweifellos auch im Anthracenöl vor, wenn es auch aus einem Material rein dargestellt wurde, das einer viel tiefer siedenden Fraktion angehörte. Es ist wohl als ein 4 Methylgruppen enthaltendes Diphenol anzusehen.

In der von etwa 340—370° siedenden Anthracenöl-Fraktion, in der kürzlich³⁾ 2 neue Kohlenwasserstoffe, das 4.5-Methylen-phenanthren und das 1.2.3.4-Tetrahydro-fluoranthren, aufgefunden wurden, konnten nunmehr auch 2 neue Phenole, nämlich das 2-Oxy-diphenylenoxyd (II) und das 2-Oxy-fluoren (III), nachgewiesen werden. Die Ermittlung neuer Phenole in dieser Fraktion ist mit nicht geringen Schwierigkeiten verknüpft. Es ist zunächst recht umständlich, überhaupt zu den Roh-phenolen zu gelangen, d. h. zu einem für weitere Untersuchungen geeigneten Ausgangsmaterial, das nach Möglichkeit frei von nicht-phenolischen Stoffen ist. Die Phenole dieser Siedegrenzen kommen stets zusammen mit nicht-phenolischen, wahrscheinlich höher molekularen Stoffen vor, welche ebenfalls sehr schwach saure Eigenschaften besitzen und auch durch mehrfach wiederholtes Auswaschen der Phenol-lauge mit Benzol-Kohlenwasserstoffen nicht restlos von den Stoffen mit wirklichen Phenol-Eigenschaften zu trennen sind. Ähnliche Beobachtungen wurden auch schon bei der Bearbeitung der Phenole des Naphthalin-Schleudergutes gemacht. Vorversuche zeigten, daß sich diese sehr schwach sauren Stoffe aus den Roh-phenolen durch Destillation größtenteils entfernen lassen, bei der sie dann in Gestalt eines harten, aufgeblähten Rückstandes zurückbleiben. Die nach dieser Vorreinigung erhaltenen Roh-phenole stellen in frisch destilliertem Zustande eine gelbe bis hellbräunliche, sehr zähflüssige Masse dar, die nur sehr schwach phenolartig, jedenfalls schwächer als das Ausgangsöl, riecht. Die Phenole lösen sich in kaltem Wasser nicht, auch in kochendem nur sehr wenig.

Um vielleicht schnell einen Einblick in die Zusammensetzung dieser die Anthracenöl-Fraktion 340—370° begleitenden Roh-phenole zu erhalten, wurde zuerst versucht, sie zu den entsprechenden Grundstoffen zu reduzieren. Diese Versuche hatten aber nur beschränkten Erfolg. Sowohl bei der Destillation über Zinkstaub, wie auch beim Überleiten bei etwas tieferen Temperaturen über Molybdän-Kontakte⁴⁾ traten allzu viel Verluste durch Verharzung und Verkoken ein. Das Hauptprodukt der Reduktion stellte ein dickflüssiges, sehr weitsiedendes Öl dar, welches nach wiederholter Fraktionierung auch geringe Mengen fester Ausscheidungen zeigte. Unter diesen ließen sich Diphenylenoxyd und etwas Fluoren nachweisen. Gerade Diphenylenoxyd bildet sich aber ziemlich leicht schon bei schwachem Überhitzen verschiedener Phenole. Die wahre Natur der Phenole dieser Fraktion konnte daher nur durch Ermittlung reiner Einzelstoffe erkannt werden.

²⁾ Dieser Teil der Arbeit wurde noch auf Veranlassung des 1928 verstorbenen Hrn. Dr. R. Weißgerber ausgeführt. ³⁾ O. Kruber, B. 67, 1000 [1934].

⁴⁾ F. Fischer, Th. Bahr, A. J. Petrick, Brennstoff-Chemie 18, 45 [1932], 14, 161, 187 [1933].

Die sirupösen Roh-phenole wurden bei vermindertem Druck mit längerer Kolonne fraktioniert. Aus den sehr zähflüssigen Einzelfraktionen konnten nach Verdünnung mit Toluol und genügend langem Stehenlassen zwecks möglichst vollständiger Auskrystallisation in einer Menge von 20% des Ganzen feste Ausscheidungen erhalten werden. Zunächst wurden nur diese untersucht. Sie erwiesen sich als Gemische von Oxy-Verbindungen des Diphenylenoxyds und des Fluorens, die ebenso wie die Grundstoffe in den tieferen Fraktionen des Steinkohlenteers zusammen vorkommen und gleich diesen auch durch Krystallisation nicht trennbare Gemische bilden. Die in die Methyläther umgewandelten festen Phenol-Gemische wurden einer gemäßigten Oxydation unterworfen, bei der die Diphenylenoxyd-Abkömmlinge unverändert blieben, während die Oxyfluoren-äther in die viel leichter löslichen Fluorenon-Verbindungen übergeführt wurden. Aus ersteren wurde dann leicht reines 2-Methoxy-diphenylenoxyd und durch dessen Verseifung⁵⁾ mit Anilin-Chlorhydrat das bei 348° siedende 2-Oxy-diphenylenoxyd gewonnen. Dieser Körper wurde synthetisch hergestellt. Nach Borsche und Bothe⁶⁾ wurde über die Nitro-Verbindung das 2-Amino- und das 2-Jod-diphenylenoxyd bereitet, aus denen nach neueren Verfahren⁷⁾ (Verseifen der Jod-Verbindung mit verd. Alkali im Autoklaven oder Verkochen der Diazo-Lösung des Amins in Gegenwart von Phosphorsäure) die Oxy-Verbindung gewonnen wurde. Aus den durch Oxydation der Phenol-äther erhaltenen Fluorenon-Derivaten wurde nach Reinigung über das schwerer lösliche und schön krystallisierende Oxim das 2-Methoxy-fluorenon rein gewonnen. Dieser Stoff wurde ebenfalls synthetisch hergestellt: Ausgehend vom Fluoren, wurde über das 2-Nitro-fluorenon das 2-Amino- und das 2-Oxy-fluorenon⁸⁾ und daraus durch Methylierung der Äther⁹⁾ erhalten. Die Methoxy-fluorene lassen sich von den Methoxy-diphenylenoxyden auch durch die Natriumschmelze abtrennen. Wie alle Fluoren-Derivate bilden auch sie mit Natrium bei 180—200° Metall-Verbindungen, welche sich dann leicht durch Auswaschen von den organischen Begleitern trennen und durch Wasser wieder zerlegen lassen. Der Weg erwies sich aber hier als allzu verlustreich infolge verschiedener, bei der Natrium-Einwirkung auftretender Nebenreaktionen. Das Gemisch der so erhaltenen Methyläther verschiedener Oxy-fluorene ergab nach Entmethylierung der Äther nach Klemenc (a. a. O.) die freien Oxy-fluorene, welche bei 352—354° siedeten.

Die 4 neu aufgefundenen Phenole, welche innerhalb der Grenzen 320 bis 350° sieden, sind freilich nur ein recht kleiner Teil der Gesamtmenge der phenolischen Einzelstoffe des Anthracenöls. Da sie sich aber vom Diphenyl, Diphenylenoxyd und Fluoren ableiten, darf angenommen werden, daß in noch etwas höher siedenden Fraktionen des Anthracenöls wohl die Oxy-Verbindungen des Phenanthrens und des Anthracens zu suchen sein werden. Auch in technischer Hinsicht ist die Auffindung der neuen hochsiedenden Steinkohlenteer-Phenole von Interesse. Sie spielen, zusammen mit ihren zweifellos auch im Anthracenöl vorhandenen Isomeren, sicherlich eine nicht

⁵⁾ A. Klemenc, B. **49**, 1371 [1916].

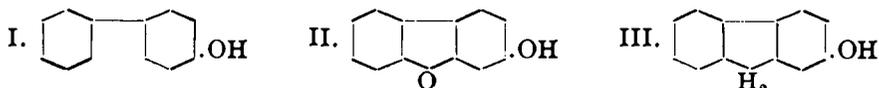
⁶⁾ Borsche u. Bothe, B. **41**, 1940 [1908].

⁷⁾ I.-G. Farbenindustrie A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 591 213 (C. **1984**, I 2196), 606 350 (C. **1985**, I 2733).

⁸⁾ O. Diels, B. **34**, 1766 [1901].

⁹⁾ A. Werner, A. **322**, 168 [1902].

unwichtige Rolle bei der Holz-Imprägnierung, denn die Imprägnieröle bestehen ja bekanntlich zum weitaus größten Teile aus Anthracenöl. Die sehr stark pilz-tötenden Eigenschaften der Oxy-diphenyle sind lange bekannt. Sie erhalten jetzt auch für die Holz-Imprägnierung Bedeutung, da man nunmehr weiß, daß diese Phenole auch in jedem aus Steinkohlenteeröl herrührenden Imprägnieröl enthalten sind. Es kann nun nicht mehr behauptet werden, daß diese in kaltem Wasser praktisch unlöslichen Phenole durch Wasser aus dem mit Teeröl getränkten Holze viel leichter als die neutralen Stoffe wieder ausgewaschen würden¹⁰⁾. Die aus den Grundstoffen gut herstellbaren Phenole werden sich wahrscheinlich viel leichter als das Anthracenöl selbst zu farbigen, dabei aber geruchlosen Holzanstrichen verwenden lassen.



Beschreibung der Versuche.

1) 4-Oxy-diphenyl (I) aus der Roh-phenanthren-Fraktion.

17.5 kg einer auf 15—20° gekühlten, noch ziemlich ölhaltigen Roh-phenanthren-Fraktion, die von 320—240° siedete, wurden geschleudert. Dabei wurden 2.53 kg Öl erhalten, das 6% sog. saure Öle (nach der volumetr. Bestimmungsart) enthielt. Das Öl wurde nach Verdünnung mit Benzol durch Schütteln mit 10-proz. Natronlauge von Phenolen befreit, aus der noch etwas verdünnten und zur Klärung wiederholt mit Benzol gewaschenen Phenol-lauge wurden die Phenole mit Säure ausgefällt, mit Benzol aufgenommen und dann bei vermindertem Druck überdestilliert. Ausbeute: 125 g zähflüssige Roh-phenole, die mit 25 g Toluol verrührt, nach mehrtägigem Stehen Krystalle (12 g) ausschieden. Nach 2-maligem Umlösen aus Toluol: glänzende Blättchen, Schmp. 163°. Der analytische Befund (Ber. C 84.71, H 5.88. Gef. C 84.33, H 5.86) wie auch eine Mischprobe mit dem synthetisch hergestellten Phenol bestätigte das Vorliegen von *p*-Oxy-diphenyl. Der mit Dimethylsulfat hergestellte Methyläther krystallisierte aus Alkohol ebenfalls in weißen Blättchen, Schmp. 91—92°. Auch der Methyläther erwies durch Mischprobe seine Übereinstimmung mit synthetisch gewonnenem *p*-Methoxy-diphenyl.

2) Diphenol C₁₆H₁₈O₂ aus Naphthalin-Schleudergut.

80 kg Naphthalin-Schleudergut¹¹⁾, das noch 1.35% Phenole enthielt (nach Auslaugung und Ausfällung durch Aufnahme in Äther und Wägung bestimmt) wurde in einem kleinen Kupfer-Wäscher mit Flügelrührer bei 90° mit verd. Natronlauge ($d^{15} = 1.1$) 2 Stdn. verrührt. Außer der für die

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. 1925, 295.

¹¹⁾ Das Naphthalin-Schleudergut, d. h. die aus bestimmten Mittelöl-Nach- und Schweröl-Vorläufen, dem sog. Naphthalinöl des Steinkohlenteers, auskrystallisierten und abgeschleuderten festen Ausscheidungen, muß für gewisse Verwendungszwecke völlig phenol-frei gewaschen werden. — Es mag verwunderlich erscheinen, daß in einem so tief (in der Hauptsache bei 220—240°) siedenden Material noch so hochsiedende Stoffe, wie β -Naphthol und das neue Diphenol gefunden werden können. Das sog. „Mitsieden“, das Mitgerissenwerden viel höher siedender Stoffe in tiefere Fraktionen, ist aber eine bekannte Erscheinung, welche die Reinigung gewisser Teerprodukte ungemein erschwert.

angegebene Phenol-Menge erforderlichen Lauge wurden noch 10% Überschuß hinzugegeben. Nach Abgießen der Lauge und Nachwaschen mit 1 l Wasser enthielt das Naphthalin (nach obiger Bestimmungsart) immer noch 0.33% Phenole. Daher wurde nochmals mit 1 l stärkerer Natronlauge ($d^{15} = 1.35$) gewaschen. Der Restphenol-Gehalt betrug dann 0.05%.

Die aus der 1. Auslaugung erhaltene geklärte Phenol-Lauge ergab nach Ausfällung und Destillation Phenole, die in Bezug auf Siedegrenzen, spez. Gewicht, Geruch und Aussehen etwa Roh-xylenolen glichen. Lediglich als Nachlauf wurden krystallisierende Stoffe erhalten, als deren Hauptbestandteil β -Naphthol¹¹⁾ in einer Menge von 10 g erhalten wurde. Die aus der 2. Auslaugung mit Natronlauge ($d = 1.35$) erhaltene Phenol-Lauge wurde zur Klärung mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt. Beim Ansäuern schied sie dickflüssige Stoffe aus. Diese wurden mit überhitztem Wasserdampf behandelt, mit dem langsam, neben etwas Öl, ein krystallisierender Stoff übergang. Von diesem wurden nach Auskühlung und Absaugen 2 g erhalten. Nach Umlösen aus Benzin und etwas verd. Alkohol wurden glänzend weiße, bis 1 cm lange Nadeln gewonnen. Schmp. 135°. Im Destillationskolben blieben 80 g einer braunen, harzartigen Masse zurück; sie wurde in Toluol aufgenommen und nach dessen Verdampfen trocken destilliert. Unter starkem Aufblähen des Kolben-Inhalts wurden 21 g eines nach Abkühlung halbfesten Destillates erzielt, aus dem noch weitere 8 g des vorstehend erwähnten Phenols vom Schmp. 135° erhalten wurden. Der Destillationskolben war bis zum Ansatzrohr mit einem aufgeblähten, braunschwarzen Rückstand angefüllt. Das Phenol enthält 2 Hydroxylgruppen, wie die Analysenzahlen des Stoffes selbst sowie der weiter unten beschriebenen Urethane und des Methyläthers zeigen.

0.1235 g Sbst.: 0.3592 g CO₂, 0.0865 g H₂O. — 0.2970 g Sbst. in 16.5 g Benzol: $\Delta = 3.4^\circ$.

C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 79.34, H 7.44, Mol.-Gew. 242. Gef. C 79.32, H 7.84, Mol.-Gew. 244.5.

Das Phenol löst sich auch in kochendem Wasser kaum, es ist geruchlos und siedet unzersetzt bei 341° (755 mm). In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es in der Hitze leicht löslich.

Der mit Dimethylsulfat erhaltene Dimethyläther siedet bei 200 bis 201° (15 mm). Er bildet aus Alkohol glänzende, derbe Prismen. Schmp. 85°.

0.1497 g Sbst.: 0.4377 g CO₂, 0.1066 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 80.00, H 8.1. Gef. C 79.74, H 7.97.

Das mit Phenylisocyanat aus dem Phenol entstandene Di-urethan krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln, Schmp. 199—200°.

C₃₀H₃₀O₄N₂. Ber. N 5.83. Gef. N 6.1.

Das mit Diphenylharnstoffchlorid in Pyridin erhaltene, sehr schön krystallisierende Di-urethan schmilzt bei 192—193°.

C₄₂H₄₂O₄N₂. Ber. N 4.43. Gef. N 4.47.

3) Phenole der Anthracenöl-Fraktion 340—370°.

Vorreinigung der Roh-phenole: 400 kg an festen Ausscheidungen ziemlich reiches, grünlich gefärbtes Anthracenöl der ungefähren Siedegrenzen 340—370° wurden mit der gleichen Menge Xylol verdünnt und dann zur Auswaschung der in ihm enthaltenen sauren Öle (6%) bei 40° mit überschüssiger Natronlauge ($d^{15} = 1.12$) verrührt. Die nach längerem Absitzen

abgezogene Lauge, die sich beim Verdünnen mit Wasser stark trübte, wurde zur Entfernung der noch darin enthaltenen nicht-phenolischen Stoffe unter weiterer Verdünnung mit Wasser mehrmals mit Benzol gewaschen. Auch durch noch so gründliches Waschen war die Phenol-Lauge bei Verdünnung nicht klar löslich zu erhalten. Es wurde dann angesäuert, die ausgefällten dickflüssigen Stoffe wurden mit Benzol aufgenommen und nach dessen Verdampfen bei vermindertem Druck übergetrieben. Es wurden 16 kg eines zähflüssigen Destillates erhalten, das sich in verd. Lauge immer noch trüb löste. In der Destillationsblase verblieben 8 kg eines braunschwarzen, stark aufgeblähten Rückstandes. Das Destillat wurde nach Lösen in Xylol wieder in Natronlauge ($d^{15} = 1.1$) aufgenommen. Nach Abtrennung des Xylols und nachfolgender nochmaliger Benzol-Wäsche blieb die Phenol-Lauge beim Verdünnen dann ziemlich klar. Durch Ausfällen, Aufnehmen in Benzol und Verdampfen des Lösungsmittels wurden 12.5 kg sirupartig aussehende Rohphenole erhalten. Sie zeigen nur ganz schwachen Phenol-Geruch, lösen sich in kaltem Wasser nicht und auch in kochendem nur sehr wenig.

Reduktion der Rohphenole: 80 g der rohen Phenole wurden bei 450–460° im Verbrennungsrohr langsam über Zinkstaub destilliert. Dabei wurden (nach Auswaschen der Phenole) nur 20 g eines öligen neutralen Destillates erhalten. 12 g der Rohphenole wurden wiedergewonnen, der Rest verkokte. — 200 g Rohphenole wurden bei 375° innerhalb 16 Stdn. über den in einem Rohr aus Kruppschem V2A-Extrastahl befindlichen, nach F. Fischer, Th. Bahr und A. J. Petrick (a. a. O.) bereiteten Molybdän-Kontakt geleitet¹²⁾. Es wurden dabei 75 g eines flüssigen, neutralen Reaktionsproduktes erhalten. 10 g der Phenole wurden zurückgewonnen. Der Verkokungsverlust war wieder sehr groß. Die bei beiden Versuchen erhaltenen Reaktionsprodukte wurden im Vakuum fraktioniert. Dabei wurden, neben flüssigen und halbfesten, auch krystallisierte Fraktionen erhalten. In letzteren konnte in beiden Fällen Diphenylenoxyd neben etwas Fluoren durch wiederholtes Umlösen und Pikrat-Fällung nachgewiesen werden.

Abtrennung fester Rohphenole: 12 kg der Rohphenole wurden bei vermindertem Druck aus einer mit Kolonnen-Aufsatz versehenen eisernen Blase fraktioniert. Es wurden Fraktionen von etwa je 500 g abgenommen, die bei 180–210° als gelbliches, nach Erkalten sehr zähflüssiges Öl übergingen. Die einzelnen Fraktionen wurden sogleich mit je 120 ccm Toluol verdünnt, um die Krystallisation zu erleichtern und das Abnutschen der festen Ausscheidungen aus der sehr zähen Mutterlauge zu ermöglichen. Nach mehrwöchigem Stehenlassen der Fraktionen im Eisschrank wurden im ganzen 2.1 kg fester, von öligen Beimengungen nach Möglichkeit abgesaugter Phenole erhalten. Die Mutterlauge zeigten nach einiger Zeit noch weitere feste Ausscheidungen.

Methylierung der festen Phenole und Oxydation der Rohäther: Durch bloßes Umkrystallisieren der festen Phenole ließen sich, wie viele Versuche zeigten, einheitliche Stoffe nicht gewinnen. Es wurden dabei immer nur weiße Blättchen bildende Mischkrystalle erhalten, welche recht scharfe, zwischen 135° und 155° liegende Schmelzpunkte zeigten. Die Gesamtmenge der einmal aus Toluol umgelösten festen Phenole wurde daher

¹²⁾ Dieser Versuch wurde in dankenswerter Weise von Hrn. Dr. A. Schmitt ausgeführt.

in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat bis zu völliger Äther-Bildung geschüttelt. Die Roh-äther bildeten nach Destillation (Sdp.₁₅ 200—205°) eine feste, amorphe Masse. Auch sie sind ein durch Krystallisation nicht trennbares Stoffgemisch, welches zur Umwandlung der darin enthaltenen Fluoren-Derivate einer gemäßigten Oxydation unterworfen wurde: 30 g der rohen Äther wurden in 120 ccm Eisessig gelöst und unter Rühren bei 70° allmählich mit einer Eisessig-Lösung von 58 g Natriumbichromat versetzt. Nach weiterem 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wurde mit Wasser verdünnt und das gelb gefärbte, feste Reaktionsprodukt abgesaugt. Nach 3-maligem Umlösen aus der 2—4-fachen Menge Alkohol wurden 16 g glänzender, nur noch ganz schwach gelblicher Blättchen erhalten. Schmp. 98°. Dieser Körper erwies sich später als reines 2-Methoxy-diphenylenoxyd.

0.1574 g Sbst.: 0.4544 g CO₂, 0.0705 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₂. Ber. C 78.79, H 5.05. Gef. C 78.74, H 5.01.

2-Oxy-diphenylenoxyd (II).

2 g des Äthers wurden nach Klemenc (a. a. O.) mit 6 g Anilin-Chlorhydrat im Ölbade 2 Stdn. auf 250° erhitzt. Der Inhalt des Kölbchens wurde dann in konz. Salzsäure eingetragen und in Äther aufgenommen. Das entstandene freie Phenol wurde mit Lauge ausgezogen, aus der es beim Ansäuern fest ausfiel. Es siedet unzersetzt bei 348° (758 mm). Aus Alkohol oder Toluol weiße Blättchen, Schmp. 142—143°. Das Phenol ist völlig geruchlos. In Wasser löst es sich nicht.

0.1750 g Sbst.: 0.5036 g CO₂, 0.0692 g H₂O.

C₁₃H₈O₂. Ber. C 78.26, H 4.35. Gef. C 78.48, H 4.43.

Mit Phenylisocyanat bildet es ein aus Alkohol in schwertförmigen Nadeln krystallisierendes Urethan. Schmp. 173°.

0.1921 g Sbst.: 7.7 ccm N (20°, 763 mm).

C₁₉H₁₃O₃N. Ber. N 4.62. Gef. N 4.60.

Zur Synthese des Phenols wurde nach Borsche und Bothe (a. a. O.) das Chlorhydrat des 2-Amino-diphenylenoxyds und daraus das 2-Jod-diphenylenoxyd hergestellt. Dieses ließ sich durch 2 stdg. Erhitzen mit 30-proz. Kalilauge im Autoklaven auf 200—210° leicht zur Oxy-Verbindung verseifen¹³⁾. Noch leichter war das Phenol durch Verkochen der Diazo-Lösung des 2-Amino-diphenylenoxyds in Gegenwart von Phosphorsäure zu gewinnen¹⁴⁾. Das so erhaltene Phenol bildete ebenfalls aus Toluol weiße Blättchen vom Schmp. 142°. Der daraus hergestellte Methyläther krystallisierte aus Alkohol in weißen Blättern (Schmp. 98°). Die Mischproben mit den beiden aus dem Anthracenöl herrührenden Stoffen ergaben keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Nachweis des 2-Oxy-fluorens (III).

Die alkohol. Mutterlaugen des im Vorstehenden erhaltenen 16 g 2-Methoxy-diphenylenoxyds zeigten schon durch ihre orangerote Färbung an, daß die durch Einwirkung von Bichromat auf die Roh-äther entstandenen eigentlichen Oxydationsprodukte in ihnen zu suchen waren. Da durch Krystallisation der Mutterlaugen-Rückstände (14 g) einheitliche Stoffe nicht erhalten werden konnten, wurden die wahrscheinlich vorliegenden substituierten

¹³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 606 350 (C. 1935 I, 2733).

¹⁴⁾ Dtsch. Reichs.-Pat. 591 213 (C. 1934 I, 2196).

Fluorenone in die Oxime umgewandelt. Diese ließen sich durch nachfolgende Behandlung mit Wasserdampf und Umkrystallisieren leichter reinigen: 14 g orangerot gefärbter Mutterlaugen-Rückstand wurden in 200 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 20 g Hydroxylamin-Chlorhydrat unter Zugabe der gleichen Menge Bariumcarbonat 5 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Die dann noch hellgelb gefärbte Lösung wurde heiß filtriert. Nach Vertreiben des Alkohols wurde der Rückstand mehrere Stunden mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Das dabei langsam übergegangene, feste und fast farblose Destillat erwies sich in der Hauptsache als anscheinend von Isomeren begleitetes 2-Methoxy-diphenylenoxyd (6 g). Im Destillationskolben blieben die hellgelben, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Oxime zurück, welche abgesaugt wurden (7 g). Nach 2-maligem Umlösen aus der 3—4-fachen Menge Alkohol wurden gelbe, glänzende Blättchen erhalten, die nach vorherigem Sintern bei 174° schmolzen. Ausbeute an reinem Oxim: 4.5 g.

0.1516 g Sbst.: 8.0 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{14}H_{11}O_2N$. Ber. N 6.22. Gef. N 5.92.

Zur Verseifung wurde das Oxim $\frac{1}{2}$ Stde. mit 40-proz. Schwefelsäure gekocht. Das hierbei entstandene orangerote 2-Methoxy-fluorenol wurde mit Wasserdampf übergetrieben. Es scheidet sich dabei in feinen Nadeln im Kühler und in der Vorlage aus. Es wurde in Äther aufgenommen, in der ätherischen Lösung wiederholt mit verd. Kalilauge gewaschen und nach Verdampfen des Äthers aus $2\frac{1}{2}$ Tln. Alkohol umgelöst. Dabei krystallisierte das 2-Methoxy-fluorenol in glänzenden, orangefarbenen Nadeln. Schmp. 78°.

0.1652 g Sbst.: 0.4826 g CO_2 , 0.0698 g H_2O .

$C_{14}H_{10}O_2$. Ber. C 80.00, H 4.76. Gef. C 79.67, H 4.73.

Nach O. Diels (a. a. O.) wurde, ausgehend vom Fluoren, über das 2-Nitro- und 2-Amino-fluorenol das 2-Oxy-fluorenol hergestellt, das bei der Methylierung das von A. Werner (a. a. O.) beschriebene 2-Methoxy-fluorenol ergab. Der synthetisch hergestellte Körper entsprach nach Aussehen, Schmp. und Mischprobe durchaus dem aus dem Anthracenöl gewonnenen.

Natriumschmelze der Roh-äther zur Abtrennung der Fluoren-Derivate: In 60 g der geschmolzenen Phenoläther wurden unter heftigem Rühren bei 180—200° im Verlaufe von 2 Stdn. 10 g Natrium eingetragen. Unter recht lebhafter Wasserstoff-Entwicklung verwandelten sich die glänzenden Natrium-Kügelchen ziemlich schnell in ein dunkel-braunes Pulver. Nach Beendigung der Reaktion wurde auf 100° abgekühlt und mit 200 ccm trockenem Toluol verdünnt. Dann wurden die entstandenen pulvrigen Natrium-Verbindungen abgesaugt, mit wasser-freiem, angewärmtem Toluol gründlich ausgewaschen und in Eiswasser eingetragen. Die dabei aus den Metall-Verbindungen ausgeschiedenen Fluoren-Äther wurden in Benzol aufgenommen und nach dessen Verdampfen destilliert. Sie gingen dabei unter Hinterlassung eines beträchtlichen Rückstandes als sehr zähflüssiges Öl über (8 g). Nach Abdestillieren des Wasch-Toluols wurden 30 g des Ausgangsmaterials zurückerhalten. Durch Verseifen der Äther nach Klemenc (a. a. O.) ließen sich leicht die auch im Gemisch festen Oxyfluorene gewinnen. Sie bilden (nach Umlösen aus Toluol) kleine weiße Blättchen, sind völlig geruchlos und sieden unzersetzt bei 352—354° (757 mm). 2 g dieses Gemisches verschiedener Oxy-fluorene lösen sich nach längerem Kochen in 1 l Wasser.