

Dianhydro-oleandrigenon.

0.3 g Oleandrigenon wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure übergossen und 30 Min. damit stehengelassen. Dann wurde mit Wasser verdünnt und das Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen. Beim Eindampfen des Äthers wurde ein Öl erhalten, das beim Anreiben schnell krystallisierte. Die Krystalle wurden aus wenig Methanol umgelöst und schmolzen bei 197—198° (nach A. Windaus⁶⁾ Digitaligenon 197°). Der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression. Die Absorptionskurve des Dianhydro-oleandrigenons stimmte fast völlig mit der des Digitaligenins überein.

2.878 mg Sbst.: 8.23 mg CO₂, 2.00 mg H₂O.

C₂₃H₂₈O₃. Ber. C 78.25, H 8.00. Gef. C 77.99, H 7.78.

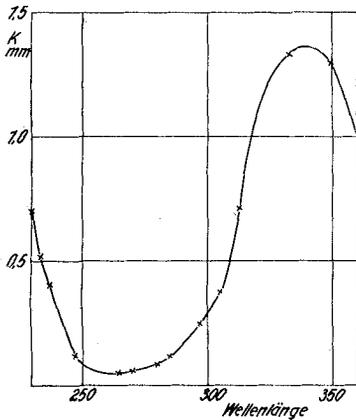


Fig. 1. K für 0.01-proz. Lösung von Dianhydro-gitoxigenin in Chloroform.

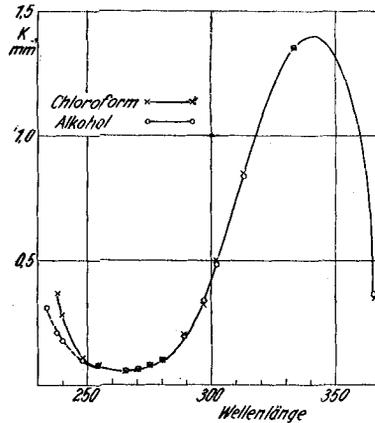


Fig. 2. K für 0.01-proz. Lösung von Dianhydro-oleandrigenon in Chloroform und Alkohol.

272. O. Kruber: Über einige neue Bestandteile des Steinkohlenteerpechs.

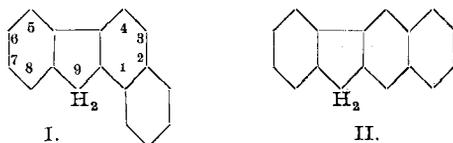
[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Ges. für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich.]
(Eingegangen am 19. Juni 1937.)

Das Steinkohlenteerpech stellt bekanntlich den bei der üblichen Destillation des Rohteers in der Teerblase verbleibenden Destillationsrückstand dar. Dieser ist mengenmäßig das Haupterzeugnis der Teerverarbeitung, er wird je nach der Beschaffenheit des Rohteers in einer Menge von 50% und darüber erhalten. Da das Pech zu seiner weiteren Verwendung, z. B. zur Brikettherstellung, ganz bestimmte Eigenschaften aufweisen muß, vor allem hinsichtlich des Erweichungspunktes, so wird die Destillation des Teeres bei etwa 360° abgebrochen, obgleich der Teer sich noch weiter destillieren läßt. Will man freilich einen wesentlichen Teil des Peches ohne Zersetzung übertreiben, dann ist es erforderlich, die Destillationstemperatur durch Anwendung von hohem Vakuum möglichst zu senken. Eine Destillation

⁶⁾ Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. 1927, 422.

des Peches zur Gewinnung reiner Einzelstoffe wäre naturgemäß viel teurer als die gewöhnliche Steinkohlenteer-Destillation und nur dann technisch aussichtsreich, wenn die zu gewinnenden Pechbestandteile weiter in wertvollere Stoffe, wie Farbstoffe oder Heilmittel, umgewandelt würden. Bei einem Druck von 2—6 mm kann man ohne besondere Schwierigkeiten die Hälfte des Peches (E. P. nach Krämer-Sarnow etwa 70⁰) unersetzt überdestillieren. Der Destillationsrückstand ist dann ein noch keineswegs blasiges Hartpech vom E. P. etwa 190—200⁰. Das Destillat stellt eine dunkelgelbe bis bräunliche, sehr zähflüssige, amorphe Masse dar. Die höheren Fraktionen dieses Destillates, welche schon an 500⁰ heran- und auch darüber hinausreichen, bilden nach dem Erkalten eine knochenharte, braune Masse. Das Pechdestillat ist sehr arm an phenolischen Bestandteilen (sog. sauren Ölen)¹⁾. Nach der in der Technik üblichen volumetrischen Bestimmungsart enthält es kaum 1% dieser Stoffe. Basen enthält es mehr, etwa 8—10%. Die chemische Beschaffenheit der Basen des Steinkohlenteerpeches ist, wie hier gleich bemerkt sei, noch völlig unbekannt. Die Basen verharzen zum Teil schon beim Herausziehen mit sehr verdünnter (5—10%) Schwefelsäure. Soweit sie sich mit Lauge aus der schwefelsauren Lösung wieder ausfällen lassen, bilden sie nach der Destillation ein sehr zähes, gelbes Öl, welches die Schleimhäute stark reizt.

In der vorliegenden Arbeit soll über ein paar neue Stoffe berichtet werden, welche um 400⁰ sieden, also noch den ersten Fraktionen des Steinkohlenteerpeches angehören. Ein Teil der Arbeit liegt schon viele Jahre zurück. Im Jahre 1921 sollte auf Veranlassung von R. Weißgerber im hiesigen Laboratorium erstmalig zu der Frage Stellung genommen werden: Läßt sich Pech einigermaßen leicht in Benzin umwandeln? Um beurteilen zu können, ob das Pech aus leichter zertrümmerbaren, etwa mit Seitenketten versehenen Stoffen bestünde, welche bei der Hydrierung vielleicht Benzin zu liefern imstande wären, mußten möglichst einige neue Pechbestandteile ermittelt werden. Hauptsächlich zwei in der um 400⁰ siedenden Pechfraktion neu aufgefundene und näher gekennzeichnete Kohlenwasserstoffe, das 1.2-Benzo-fluoren (I)²⁾ und das 2.3-Benzo-fluoren (II)³⁾,



welche in der genannten Pechvorlauf-Fraktion in verhältnismäßig großer Menge vorkommen, ließen die gestellte Frage damals verneinen. Diese beiden Kohlenwasserstoffe wurden aus einer mit verd. Lauge und Säure möglichst neutral gewaschenen und durch wiederholte Fraktionierung bei vermindertem Druck mit Kolonne auf engere Siedegrenzen gebrachten Pechfraktion mittels des Weißgerberschen Verfahrens⁴⁾ der Ätzkali- oder Natriumschmelze von den Begleitkörpern getrennt und dann durch Umkrystallisieren gereinigt. Sie reißen sich dem schon vor sehr langer Zeit⁵⁾ im Steinkohlenteer von

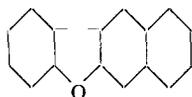
¹⁾ O. Kruber, B. **69**, 246 [1936]. ²⁾ Graebe, B. **27**, 954 [1894]; **29**, 826 [1896]

³⁾ Thiele u. Wanscheidt, A. **376**, 276 [1910].

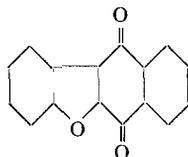
⁴⁾ B. **41**, 2913 [1908]; **65**, 1394 [1932]. ⁵⁾ B. **12**, 341 [1879].

Brunck aufgefundenen 2,3-Benzo-carbazol an. Auch noch verschiedene andere kondensierte Fluoren-Kohlenwasserstoffe nicht aufgeklärter Konstitution wurden in der bearbeiteten Fraktion beobachtet. Demnach scheint gerade der Fluoren-Ring im Steinkohlenteer-Pech eine größere Rolle zu spielen.

Erst in letzter Zeit wurde die Bearbeitung der um 400° siedenden Pech-Fraktion wieder aufgenommen aus Gründen der präparativen Herstellung höher molekularer Stoffe, vor allem von Pyren (Sdp. 392° unkor.). Bei der Fraktionierung einer etwas größeren Menge von bei der Pyren-Reinigung entfallendem zähflüssigen, von Ausscheidungen durchsetzten Mutterlaugen-Rückstand wurden einige von etwa 392—397° siedende stark sauerstoffhaltige Nachlauf-Fractionen erhalten. Durch mehrmaliges Umlösen in Verbindung mit An-Oxydieren (zwecks Umwandlung der kondensierten Fluorene in Fluorenone), ließ sich, wenn auch schwierig, der Hauptbestandteil dieser Fraktionen, das schon vor kurzem⁶⁾ im Steinkohlenteer mittels der chromatographischen Adsorptionsanalyse nachgewiesene β, β -Naphthylphenylenoxyd (Brasan) (III), rein gewinnen. Dieses, weiße Blättchen bildende und bei 205° schmelzende Oxyd wurde durch Vergleich und Mischprobe mit Brasan anderer Herkunft sowie durch Vergleich des aus beiden Körpern hergestellten, ebenfalls schon bekannten Chinons (IV)⁷⁾ gekennzeichnet.



III.



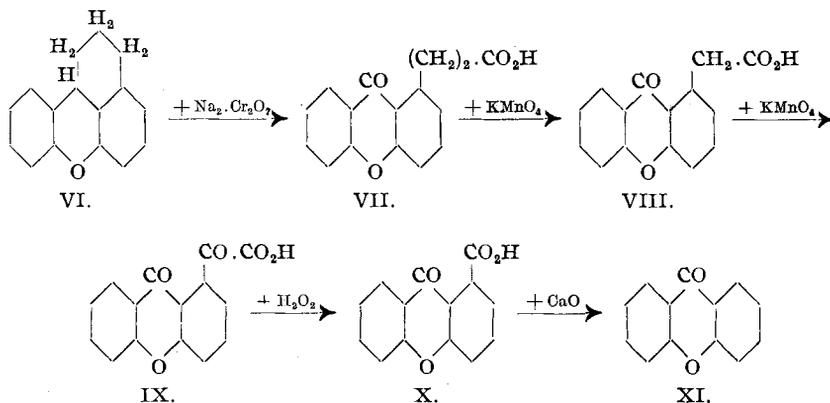
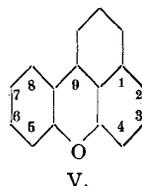
IV.

Einfacher wurde die Rein-Darstellung des Brasans, vor allem bei Herstellung etwas größerer Mengen, durch Einschaltung der Kalischmelze. Bei 240—260° wird der sauerstoffhaltige Ring, ganz ähnlich wie bei der Umwandlung von Diphenylenoxyd in o.o'-Diphenol, aufgespalten. Bei der Aufarbeitung der Schmelze erhält man nach Abtrennung des Unangegriffenen und Auflösung der dunkel gefärbten Kalischicht in Wasser 2 Schichten; die obere besteht aus den in der Pechfraktion enthaltenen kondensierten Fluorenen, die in Benzol aufgenommen werden, die untere enthält die alkalische Lösung der bei der Schmelze durch Aufspaltung entstandenen rohen Phenole. Diese bilden nach der Ausfällung mit Salzsäure, da sie ja von verschiedenartigen in der Fraktion enthaltenen Sauerstoffverbindungen stammen, ein dunkelbraunes sirupartiges Gemisch, aus welchem sich keine reinen Einzelstoffe gewinnen lassen. Auch die Vakuum-Destillation dieser rohen Phenole macht Schwierigkeiten. Sie geht unter stetem Aufschäumen vor sich, welches durch ständige Wasserabspaltung bedingt wird. Durch wiederholte Destillation bei etwas höherem Druck erhält man schließlich ein Destillat, welches nach Anrühren mit wenig Toluol bald krystallisiert. Die nach Abnutschen in guter Ausbeute erhaltenen festen Ausscheidungen erweisen sich in der Hauptsache als sehr leicht zu reinigendes Brasan.

⁶⁾ Winterstein, Schön u. Vetter, C. 1935 I, 2174.

⁷⁾ I.-G. Farbenindustrie A.-G., Franz. Pat. 779214 (C. 1935 II, 3979).

Aus den nach einer Reihe von Herstellungsversuchen des Brasans gesammelten Mutterlaugen wurde in etwas kleinerer Menge noch ein zweiter reiner Stoff gleichfalls von der Bruttoformel $C_{16}H_{10}O$ erhalten. Er ist in allen Lösungsmitteln viel leichter löslich als das Brasan, krystallisiert in langen glänzenden Nadeln (Schmp. 109°), welche am Licht schnell gelblich werden, und siedet ähnlich wie das Brasan unzersetzt bei 394° (760 mm). Dieser Körper wurde zunächst für eines der ja auch noch nicht bekannten isomeren Naphthylen-phenylenoxyde gehalten. Er erwies sich aber als das bisher noch nicht bekannte 1.9-Benzo-xanthen (V), welches also gleichfalls bei der Kalischmelze in die entsprechende Di-oxy-Verbindung aufgespalten und bei der nachfolgenden Destillation unter Wasserabspaltung daraus wieder zurückgebildet worden war (analog der Xanthon-Bildung aus 2.2'-Dioxy-benzophenon). Damit ist der erste, einen Pyranring, d. h. ein Sauerstoffatom als Ringglied in einem Sechsring enthaltende Stoff im Steinkohlenteer überhaupt aufgefunden worden. Der Bau dieser Verbindung wurde auf folgendem Wege bewiesen: Da durch Oxydation, auch wenn sie in schonendster und vorsichtigster Weise unternommen wurde, einheitliche Abbauprodukte nicht zu erhalten waren, wurde der Körper zuerst reduziert, und zwar, um ein möglichst einheitliches Reduktionsprodukt zu erhalten, nicht katalytisch, sondern nach Ladenburg mit Natrium und Alkohol. Bei der Reduktion treten 4 Atome Wasserstoff in das Molekül ein, welches sich dann mit Natriumbichromat in Eisessig leicht oxydieren läßt. Wie der nachfolgende Abbau zeigt, wird der mit dem Xanthen-Rest in 1.9-Stellung kondensierte Benzolring hydriert (VI). Durch das Oxydationsmittel wird der hydrierte Ring zur Xanthon-Propionsäure-1 (VII) aufgespalten.



Diese Säure läßt sich mit Permanganat über die Xanthon-essigsäure (I) (VIII) zur Xanthon-glyoxylsäure (IX) und letztere mit Wasserstoffperoxyd⁸⁾ zur Xanthon-carbonsäure-(1) (X) abbauen. Diese ergibt bei der Decarboxylierung mit Kalk schließlich Xanthon (XI), welches durch Vergleich und Mischprobe mit synthetisch hergestelltem Xanthon gekennzeichnet wurde.

⁸⁾ Mauthner, A. **370**, 368 [1909].

Die Auffindung des 1.9-Benzo-xanthens ist von Bedeutung für die Kenntnis des Steinkohlenteers überhaupt. Nicht nur, daß jetzt der Pyranring auch in tieferen Teerfraktionen gesucht werden muß, auch den Thiopyranring, d. h. die Abkömmlinge des Penthiofens und vielleicht dieses selbst wird man nunmehr in den betreffenden Teerfraktionen vermuten müssen. In technischer Hinsicht bringt die Auffindung des 1.9-Benzo-xanthens zusammen mit dem schon früher bekannt gewordenen Brasan endlich ein wenig Aufklärung über die Beschaffenheit der im Steinkohlenteerpech in recht großer Menge vorhandenen sauerstoffhaltigen Körper, welche als Umwandlungsprodukte der in den höchsten Fraktionen des Steinkohlen-Schwelteers in ebenso großer Menge enthaltenen Phenole anzusehen sind. Das Steinkohlenteerpech, welches bekanntlich praktisch phenolfrei ist, enthält nach im hiesigen Laboratorium ausgeführten Analysen 1.5—2.0% Sauerstoff. Es besteht demnach also zu fast 30% aus sauerstoffhaltigen Körpern, von deren Bau und Zusammensetzung man sich jetzt ungefähr ein Bild machen kann.

Daß die Ätzkali- und die Natriumschmelze⁹⁾ von praktischer Bedeutung für die Pyren-Reinigung ist, braucht nach dem Gesagten nicht mehr besonders hervorgehoben zu werden. Noch wirksamer ist, wie hier nebenbei bemerkt sei, bei der Herstellung von ganz reinem Pyren die Anwendung von Kondensationsmitteln, wie Eisen- oder Aluminiumchlorid¹⁰⁾. Beide Verfahren erübrigen sich, wenn man, betriebsmäßig von genügend großen Fraktionen ausgehend, mit besonders wirksamen Fraktionier-Kolonnen arbeiten kann, welche die Ausnutzung feinsten, im Laboratoriumsmaßstabe kaum sonderlich auffallender Siedepunktunterschiede ermöglichen.

Auch für die technische Pech-Hydrierung dürfte die für das 1.9-Benzo-xanthen durchgeführte Konstitutionsaufklärung von Interesse sein. In dem 1.9-Tetrahydrobenzo-xanthen kann man einen typischen „anhydrierten“ Pechbestandteil sehen. Dieser Stoff machte, frisch hergestellt, rein äußerlich ganz den Eindruck eines sogenannten „synthetischen Schmieröles“, er war zähflüssig und fluorescierte schwach. Da er aber ganz rein und einheitlich war, krystallisierte er bald. Der Abbau des hydrierten Molekül-Anteils ließ (ebenso wie bei der Aufspaltung und dem Abbau des hydrierten Ringes im 1.2.3.4-Tetrahydrofluoranthen¹¹⁾ das Fluoren) ein rein aromatisch gebautes Molekül, das Xanthon, übrig. Es kann demnach keine Rede davon sein, daß es etwa leicht gelingen könnte, durch die Pech-Hydrierung zu schmierölähnlichen Körpern zu gelangen. Eine solche Hydrierung wird in der Regel über die Naphthalin-Hälfte der Moleküle bestenfalls zu Tetrahydrokörpern, damit zu einer Siedepunktserniedrigung und Verölung eines Pechanteils führen. Die erhaltenen Öle können chemisch aber nur sehr wenig verschieden sein von dem Ausgangsstoff, dem Steinkohlenteerpech, sie könnten daher höchstens als Heizöle, nicht als Schmieröle dienen. Eine weitere Hydrierung oder gar Spaltung der Moleküle wäre nur zu erwarten, wenn neue Arbeitsweisen (sehr hoher Druck, Katalysatoren usw.) angewendet würden.

Obwohl mit den 4 neuen Bestandteilen der um 400° siedenden Pechfraktion nur ein sehr kleiner Teil der großen Zahl der allein in dieser Fraktion vorkommenden Einzelstoffe ermittelt wurde, kann doch schon darauf hingewiesen werden, daß eine gewisse Ähnlichkeit dieser Fraktion mit der um rund 100° tiefer siedenden der sogenannten Mischkrystalle des Schweröls besteht. Diese setzt sich zu etwa gleichen Teilen zusammen aus Acenaphthen, Diphenylenoxyd und Fluoren, jene besteht schätzungsweise ebenfalls zu gleichen Teilen 1) aus Pyren und ähnlichen Kohlenwasserstoffen, 2) aus sauerstoffhaltigen Stoffen wie Brasan, 1.9-Benzo-xanthen und noch unbekanntem Körpern, 3) aus kondensierten Fluorenen.

⁹⁾ O. Kruber, B. **64**, 84 [1931].

¹⁰⁾ Patent-Anmeldung G. 90793, Kl. 12r 4c, Ges. f. Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

¹¹⁾ J. v. Braun u. E. Anton, B. **62**, 145 [1929]; O. Kruber, B. **64**, 84 [1931].

Beschreibung der Versuche.

Bei der schwierigen Beschaffung von geeignetem Untersuchungsmaterial aus Pech kommt es vor allem darauf an, die sehr hochsiedenden, praktisch nicht löslichen, das Pech schwarz färbenden Stoffe zu entfernen, die, zum Teil wenigstens, in der Technik die irreführende Bezeichnung „freier Kohlenstoff“ tragen. Dies wurde am Beginn dieser Arbeit durch Ausziehen des Peches mit Lösungs-Benzol versucht, bald aber wieder aufgegeben. Einfacher ist es, vor allem für die tiefste Pech-Fraktion, zu destillieren. Auch mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum wurden gute Erfolge erzielt. Wie eingangs gesagt, gelingt es zwar, bei höherem Vakuum (2—6, mm) gut die Hälfte des Peches ohne Zersetzung überzutreiben, wobei man auch aus den höhersiedenden, nach Erkalten ganz harten, amorphen Anteilen durch bloßes Umlösen wohl zu krystallisierenden, kaum aber zu reinen Stoffen gelangt. Das ist keineswegs verwunderlich, denn für alle diese sehr hoch und in sehr weiten Grenzen siedenden Pechbestandteile fehlt die Anreicherung von Einzelstoffen durch Fraktionierung.

Die für die vorliegende Untersuchung erforderlichen Fraktionen der ungefähren Siedegrenzen 390—400° wurden als Nachlauf der sogenannten „Pyren-Fraktion“ betriebsmäßig abgenommen. Sie enthielten 0.5% saure und 6% basische Bestandteile. Diese wurden nach entsprechender Verdünnung der bei Raumtemperatur ziemlich festen Fraktionen mit Benzol-Kohlenwasserstoffen durch Waschen mit verd. Lauge und Säure entfernt. Durch nochmalige Fraktionierung des neutralen Materials mit längerer Kolonne bei vermindertem Druck wurden Fraktionen erhalten, welche innerhalb von 5—6° siedeten und zu den nachfolgenden Schmelzen verwendet wurden.

3 kg einer neutral gewaschenen, von 395° bis wenig über 400° siedenden Fraktion wurden nach Verdünnung mit 3 l eines gereinigten Lösungs-Benzols (Sdp. 140—180°) in einer eisernen Rührblase bei 150—155° allmählich (in 2—3 Std) mit 350 g Natrium in fingerdicken Stücken versetzt. Nach weiterem 3-stdg. Rühren war das Natrium fast völlig verbraucht. Es war eine braune, krümelige Masse entstanden, welche, wie sich beim Öffnen der Schmelzblase zeigte, an der Luft leicht Feuer fing. Nach Erkalten wurde das braune Pulver abgenutscht, mit angewärmtem Toluol nochmals ausgewaschen und dann unter tüchtigem Rühren langsam in Eiswasser eingetragen. Die an Natrium gebundenen Kohlenwasserstoffe schieden sich als halb ölige, halb feste Schicht aus, welche in Benzol aufgenommen und nach Verdampfen des letzteren bei vermindertem Druck überdestilliert wurde. Dabei wurde (ganz ähnlich wie bei der Natriumschmelze des 100° tiefer siedenden Fluorens) ein beträchtlicher Rückstand erhalten (250 g), der nach Erkalten ein hartes Harz bildet. Das Destillat (1.05 kg) war größtenteils fest, aber, immer noch ölhaltig. Es wurde nochmals mit kurzer Kolonne bei vermindertem Druck fraktioniert, wodurch etwas Vorlauf abgetrennt wurde.

Die Hauptfraktion (900 g) der bei der Natriumschmelze abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe ist im wesentlichen ein Gemisch von 1.2- und 2.3-Benzofluoren. Durch mehrmaliges Umlösen aus Ligroin (20-fache Menge), Eisessig (10-fache Menge) oder Xylol (5-fache Menge) werden immer nur die beiden Isomeren im Gemisch als große silberglänzende Blätter erhalten. Eine Trennung gelingt annähernd durch weiteres Umlösen aus Eisessig, in welchem das 2.3-Benzofluoren etwas schwerer löslich ist als der isomere Körper. Saugt man noch heiß ab, so erhält man es in weißen glänzenden Blättchen, die den richtigen Schmp. 208—209° zeigen. Durch Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessig wird es leicht und in guter Ausbeute in das ebenfalls

schon bekannte 2.3-Benzo-fluorenon übergeführt. Gelbe Nadelchen, Schmp. 152°. Das 2.3-Benzo-fluoren siedet unter leichter Rotfärbung und Hinterlassung eines nicht sehr beträchtlichen, schwarzen Rückstandes, im wesentlichen also unzersetzt, bei 401—402° (758 mm). Aus dem Eisessig-Filtrat des 2.3-Benzo-fluorens läßt sich das leichter lösliche Isomere durch wiederholtes Umlösen aus Benzol und Ligroin nur sehr schwierig rein gewinnen.

Bei weitem leichter gelingt die Reindarstellung des 1.2-Benzo-fluorens, wenn man die Ausgangs-Fraktion nicht mit Natrium, sondern mit Kali verschmilzt, womit wieder das 2.3-Benzo-fluoren sich viel schwerer verbindet:

2 kg der genannten Fraktion wurden in einer eisernen Rührblase 4 Stdn. mit 800 g Ätzkali bei 260—265° verschmolzen. Die nach Erkalten glatt abgeschiedene schwarzbraune Schmelze wurde gründlich mit Benzol abgeputzt, hierauf mit Wasser zerlegt. Das über der Lauge befindliche Schmelzprodukt wurde mit Benzol aufgenommen. Bei der Schmelze entstandene dunkle, kohlenstoffähnliche Verunreinigungen, wurden abfiltriert. Nach Verdampfen des Benzols wurde der Rückstand bei vermindertem Druck destilliert. Die Hauptmenge siedete bei 238—242° (15 mm) und erstarrte über Nacht zu einer weichen, noch mit etwas Öl durchtränkten Krystallmasse. Diese wurde scharf abgesaugt, das Nutschgut, 150 g, 3-mal aus Xylol umgelöst, wodurch 30 g glänzende, leicht hellgrünlich gefärbte Blätter erhalten wurden.

Das gewonnene Produkt besaß den Schmp. 189—190° des 1.2-Benzo-fluorens. Das 1.2-Benzo-fluoren siedet unter geringer Verfärbung bei 398—400° (758 mm). Beim Oxydieren mit Natriumbichromat in Eisessig entstand das ebenfalls bekannte, in goldgelben Nadeln krystallisierende 1.2-Benzo-fluorenon (Schmp. 133°)¹²⁾.

Der bei der Natrium- wie bei der Kalischmelze unangegriffene Teil des Ausgangsmaterials enthält neben den beiden genannten Benzofluorenen noch eine ganze Reihe anderer, z. Tl. schön krystallisierender Stoffe von nicht aufgeklärter Konstitution.

Zur Ermittlung und Herstellung von sauerstoffhaltigen Körpern dieser Fraktion wurde von einem Pyren-Mutterlaugenrückstand der Siedegrenzen 392—397° ausgegangen. Die höher siedenden Anteile dieser Fraktion waren fast ganz fest. In ihnen ließ sich das in dieser Fraktion bereits bekannte β, β -Naphthylen-phenylenoxyd (Brasan) (III) leicht nachweisen: 20 g des durch Auswaschen mit etwas Toluol ganz ölfrei gemachten Materials wurden in 200 ccm Eisessig gelöst und auf dem Wasserbade unter Rühren mit einer Eisessig-Lösung von 10 g Natriumbichromat versetzt. Nach 2 Stdn. wurde erkalten gelassen, die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt (9.5 g). Nach 2-maligem Umlösen aus der 5-fachen Menge Toluol (die Lösung fluorescierte stark blau) wurden weiße Blättchen erhalten, welche sich nach Schmp. (205—206°) und Mischprobe als Brasan erwiesen. Auch das daraus mit Bichromat hergestellte Chinon (IV), welches bei der weiteren Oxydation Phthalsäure liefert, erwies sich als übereinstimmend mit aus käuflichem Brasan erhaltenem Chinon. Das Brasan siedet unzersetzt bei 392—394° (756 mm). Will man etwas größere Mengen davon herstellen, so ist das An-Oxydieren umständlich und teuer. Einfacher und billiger gewinnt man es mittels der Kalischmelze. Bei dieser wurde ebenso verfahren wie bei der Reinigung des 1.2-Benzo-fluorens, nur daß etwas mehr Kali verwendet und die Schmelztemperatur etwas tiefer gehalten wurde:

¹²⁾ vergl. Graebe, a. a. O.

5 kg der erwähnten Fraktion wurden mit 4 kg Ätzkali 2 Stdn. bei 220° und weiter 2 Stdn. bei 240° verschmolzen. Nach Erkalten wurde das unangegriffene Gebliebene (2.9 kg) abgetrennt und die mit Benzol von Öl gesäuberte Masse der harten Schmelze in viel Wasser gelöst. Nach Entfernung der neutralen, vorher an Kali gebundenen Stoffe mit Toluol wurde die durch Filtration ganz klar erhaltene verd. Lauge mit Salzsäure gefällt. Das ausgeschiedene, sehr dickflüssige Öl wurde mit Benzol aufgenommen und nach Verdampfen desselben bei vermindertem Druck destilliert. Unter ständigem leichten Schäumen wurden 360 g eines zähflüssigen, bräunlichen Destillates erhalten, welches von 240—260° bei 15 mm überging. Zwecks Aufhellung wurde es nochmals destilliert. Auch hierbei war noch Wasserabspaltung zu bemerken. Das mit 20 % Toluol zur Erleichterung der Krystallbildung versetzte Destillat wurde nach kurzem Stehenlassen im Eisschrank fast ganz fest. Nach Absaugen und 1—2-maligem Umlösen aus Toluol (3-fache Menge) wurden 95 g reines Brasan erhalten.

1.9-Benzo-xanthen: Die Mutterlaugen einiger Ansätze der Brasan-Herstellung wurden gesammelt. Sie zeigten nach mehrtägiger Ruhe andersartige Krystallausscheidungen, welche abgesaugt und aus 1 Teil Toluol und hiernach 2-mal aus 14—15 Teilen Alkohol umgelöst wurden. Schließlich wurden in etwa $\frac{2}{3}$ der Menge des Brasans lange glänzende Nadeln erhalten, welche bei 109° schmolzen und sich als 1.9-Benzo-xanthen (V) erwiesen. Die alkohol. Lösung dieses Körpers, welcher in den üblichen organischen Lösungsmitteln leichter löslich ist als das Brasan, zeigt eine ungemein starke leuchtend blaue Fluoreszenz. Sie siedet unzersetzt bei 395° (758 mm) (unkorr.).

0.1486 g Sbst.: 0.4799 g CO₂, 0.0632 g H₂O.

C₁₆H₁₀O. Ber. C 88.07, H 4.59. Gef. C 88.08, H 4.76.

Das Pikrat des 1.9-Benzo-xanthenes krystallisiert aus Alkohol in lagan dunkelroten Nadeln. Schmp. 124°.

0.1084 g Sbst.: 9.0 ccm N (19°, 752 mm).

C₂₂H₁₃O₈N₃. Ber. N 9.40. Gef. N 9.43.

1.9-Tetrahydrobenzo-xanthen (VI): Zur Ladenburg-Reduktion wurden 12 g 1.9-Benzo-xanthen in 220 ccm völlig trockenem Alkohol gelöst. In die siedende Lösung wurden schnell 28 g Natrium eingetragen, nach dessen Auflösung (gegen Ende der Reaktion mußte noch etwas verd. Alkohol hinzugefügt werden) der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand ausgeäthert, getrocknet und destilliert. Bei 15 mm ging von 204—206° ein helles, schwach fluorescierendes und sehr dickflüssiges Öl über (11.5 g). Über Nacht krystallisierte es; der ganze Kolbeninhalt bildete dann eine große Krystall-Druse. Durch Umlösen aus etwas verd. Alkohol wurden weiße Nadelchen erhalten, Schmp. 58°.

0.1351 g Sbst.: 0.4270 g CO₂, 0.0794 g H₂O.

C₁₆H₁₄O. Ber. C 86.49, H 6.31. Gef. C 86.20, H 6.58.

Als Nebenprodukt war bei einer Reduktion, bei welcher von einem ein wenig tiefer schmelzenden, also noch nicht ganz reinen Benzo-xanthen ausgegangen worden war, in kleiner Menge (0.4 g) ein aus Alkohol in weißen Blättchen krystallisierender Stoff vom Schmp. 157° erhalten worden. Die Analyse ergab die Zusammensetzung C₁₆H₁₂O. Da die Oxydation mit Bichromat glatt, besser noch als das Brasan selbst, Brasanchinon (IV) ergab, dürfte der Stoff der Bruttoformel C₁₆H₁₂O zweifellos ein Dihydrobrasan sein.

0.1228 g Sbst.: 0.3926 g CO₂, 0.0614 g H₂O.

C₁₆H₁₂O. Ber. C 87.27, H 5.46. Gef. C 87.19, H 5.60.

Oxydation des 1.9-Tetrahydrobenzo-xanthens: 2 g des Tetrahydro-Körpers wurden in 50 ccm Eisessig gelöst. Unter Rühren wurde bei 15° eine Lösung von 8 g Natriumbichromat in 30 ccm Eisessig zugetropft. Nach 3 Stdn. wurde mit Wasser verdünnt, das dabei ausgefallene farblose Oxydationsprodukt abgesaugt. Da es sich in Soda löste, wurde es durch Umfällen und Erwärmen mit Tierkohle gereinigt. So wurde eine weiße Carbon-säure erhalten, welche nach Trocknen auf Ton (2.1 g) aus 5 ccm Alkohol umgelöst wurde. Diese Säure, die Xanthon-propionsäure-(1) (VII), krystallisiert in kurzen weißen, in Rosetten angeordneten Prismen. Schmp. 169—170°.

0.1413 g Sbst.: 0.3723 g CO₂, 0.0554 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₄. Ber. C 71.64, H 4.48. Gef. C 71.86, H 4.39.

0.2264 g Sbst. verbraucht. 8.25 ccm *n*₁₀-NaOH. Ber. 8.45 ccm.

Durch weitere Oxydation dieser Säure mit Kaliumpermanganat erfolgt Abbau zur Xanthon-glyoxylsäure-(1) (IX), in deren Filtraten auch die Xanthon-essigsäure-(1) (VIII) ermittelt wurde:

3 g Xanthon-propionsäure-(1) wurden fein pulverförmig in Wasser aufgeschlämmt und unter Rühren bei 70° mit 3-proz. Permanganatlösung oxydiert. Es trat anfangs schnell Entfärbung ein, welche sich aber bald verlangsamte und schließlich nach Zugabe von 300 ccm Permanganatlösung auch bei etwas höherer Temperatur (80°) ganz aufhörte. Die aus dem eingengten Braunstein-Filtrat beim Ansäuern fest ausgefallene Säure wurde abgesaugt und nach Trocknen auf Ton (2.4 g) 3-mal aus Eisessig, in welchem sie leicht löslich war, umkrystallisiert. Schließlich wurden kleine weiße Blättchen erhalten, welche, wie die Analyse zeigte, die Xanthon-glyoxylsäure-(1) (IX) darstellten. Schmp. 187—188°.

0.1319 g Sbst.: 0.3238 g CO₂, 0.0376 g H₂O.

C₁₆H₈O₆. Ber. C 67.16, H 2.99. Gef. C 66.95, H 3.19.

0.2179 g Sbst. verbraucht. 8.05 ccm *n*₁₀-NaOH. Ber. 8.13 ccm.

Durch Aufarbeitung der Eisessig-Mutterlaugen dieser Säure wurde in kleinerer Menge eine weitere, aus Methylalkohol in glänzenden Prismen krystallisierende Säure erhalten, dem analytischen Ergebnis nach Xanthon-essigsäure-(1) (VIII). Schmp. 176—177°.

0.1452 g Sbst.: 0.3797 g CO₂, 0.0494 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₄. Ber. C 70.87, H 3.94. Gef. C 71.32, H 3.81.

Zur Entfernung der Ketogruppe wurden 1.9 g Xanthon-glyoxylsäure-(1) (IX) in 10 ccm verd. Natronlauge gelöst und unter Kühlung langsam mit 8 ccm einer 10-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung versetzt, worauf bald Kohlendioxyd-Abspaltung zu beobachten war. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur wurde angesäuert. Die ausgefallene Säure wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet (1.6 g). Nach Umlösen aus 60 ccm Alkohol wurde die Xanthon-carbonsäure-(1) (X) in kleinen Prismen erhalten. Schmp. 229—230°.

0.1478 g Sbst.: 0.3805 g CO₂, 0.0426 g H₂O.

C₁₄H₈O₄. Ber. C 70.00, H 3.33. Gef. C 70.21, H 3.23.

0.8 g der Säure wurden mit 5 g pulverförmigem gebranntem Kalk verrieben und dann in einem schwerschmelzbaren Glasröhrchen geglüht. Das aus der Mischung heraussublimierende Xanthon krystallisierte an der Wand des Röhrchens in langen Nadeln. Schmp. 172°. Eine Mischprobe mit synthetisch hergestelltem Xanthon erwies die Übereinstimmung.