

Der gute Erfolg der Methylierung gibt uns die Hoffnung, durch die Methoden der organischen Strukturermittlung die Konstitution des Graphitoxys sicher zu bestimmen und zugleich das Reaktionsvermögen und das Verhalten der Riesenmoleküle<sup>13)</sup> dieser eigenartigen Verbindung kennenzulernen, die man wohl zu den höchstmolekularen Verbindungen des Kohlenstoffs zählen kann.

Für freundliche Beratung sind wir Hrn. K. Maurer zu Dank verpflichtet.

#### Zusammenfassung.

Bei bester Oxydation entspricht der Oxydationsgrad des Graphitoxys einem Verhältnis von etwas weniger als 1 O-Atom auf 2 C-Atome.

An der Oberfläche der Krystalle, wahrscheinlich an den Rändern der Schichtebenen, liegen sauer reagierende OH- oder COOH-Gruppen, die mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff verestert werden können.

An die C-Atome im Innern der Schichtebenen sind neben Sauerstoffatomen auch Hydroxylgruppen gebunden, die — wenigstens zum großen Teil — mit Diazomethan veräthert werden können. Der Wasserstoff dieser Hydroxylgruppen wird gegen die Alkali-Ionen starker Laugen — wenigstens zum großen Teil — umgetauscht.

Der höchste Wert an Hydroxylgruppen, der bei unseren Präparaten bestimmt werden konnte, ergab einen Gehalt von 1 OH auf 8—9 C-Atome.

Die Menge der mit Diazomethan methylierbaren Hydroxylgruppen nimmt mit dem Trocknen ab, vermutlich unter Bildung eines O-Atoms aus 2 OH-Gruppen.

---

### 130. Otto Kruber: Über das Phenanthridon im Steinkohlenteerpech.

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

(Eingegangen am 21. März 1939.)

In den noch sehr wenig erforschten über 400<sup>0</sup> siedenden Steinkohlenteerfraktionen, welche bei der Destillation des Teers gewöhnlich im Pech verbleiben, sind bisher außer den Benzocarbazolen nur Kohlenwasserstoffe bekanntgeworden. Bei der präparativen Herstellung von Chrysen wurde nun ein neutral reagierender sauerstoff- und stickstoffhaltiger, sehr schwer löslicher Körper beobachtet, welcher schon ein paar Grade tiefer als das Chrysen siedet. Er erwies sich als Phenanthridon. Zur Kennzeichnung wurde er mit Alkohol und Natrium reduziert. Dabei entstand ein Gemisch sauerstofffreier basischer Körper, aus welchem als Hauptbestandteil ein schön krystallisierendes Oktahydro-phenanthridin erhalten wurde. Die Dehydrierung des Basengemisches mit Selen ergab Phenanthridin.

Das Phenanthridon läßt sich in einer Ausbeute von rund 3% aus der vorgereinigten Chrysenfraktion gewinnen, welche man auf etwa 1% des Gesamtteers schätzen kann.

---

<sup>13)</sup> vergl. H. G. Grimm, Naturwiss. 27, 1 [1939].

### Beschreibung der Versuche.

Eine durch betriebsmäßige Destillation gewonnene Chrysen-Vorlauf-  
fraktion der ungefähren Siedegrenzen 425—435°, welche nach Erkalten eine  
recht schmierige grünlich-gelbe Masse darstellte, wurde zunächst durch Ver-  
rühren mit Lösungsbenzol und Abschleudern vorgereinigt, wobei eine Ge-  
wichtsverminderung auf etwa die Hälfte eintrat. Die so erhaltene harte  
amorphe Masse wurde in der 15-fachen Menge Xylol gelöst. Nach Erkalten  
schied sich nur ein kleiner Teil des Ausgangsmaterials (5—6%) in undeut-  
lichen, dunkel gefärbten Krystallen aus, welche weiter je einmal aus der  
20-fachen Menge Toluol und Pyridin umgelöst wurden. Es wurden dann  
feine weiße Nadelchen erhalten. Schmp. 285—286° (unkorr.); Sdp. 435°  
(747 mm) (Chrysen siedet unter gleichen Verhältnissen bei 438—439°).

38.61 mg Sbst.: 113.27 mg CO<sub>2</sub>, 16.38 mg H<sub>2</sub>O. — 68.78 mg Sbst.: 4.45 ccm N (24°,  
758 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ON. Ber. C 80.00, H 4.62, N 7.18. Gef. C 80.01, H 4.75, N 7.43.

### Reduktion mit Natrium und Alkohol.

12 g Phenanthridon und 300 ccm kochender wasserfreier Alkohol (mit  
Calcium getrocknet) wurden in einem mit langem Kühler versehenem  
Claisen-Kolben schnell mit 30 g Natrium versetzt. Nach Beendigung der  
stürmischen Reaktion war klare Lösung eingetreten. Der noch vorhandene  
Rest des Natriums wurde durch Zusatz von etwas Wasser zerstört, darauf  
der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Nach Erkalten wurde mit Benzol  
aufgenommen und mit 5-proz. Salzsäure ausgeschüttelt. Die mit Ammoniak  
wieder ausgefallten Basen wurden mit Äther aufgenommen und nach Trock-  
nung bei vermind. Druck destilliert. Bei 175—185°/12 mm gingen 8.3 g  
als dünnflüssiges gelb-grünliches Öl über, welches nach kurzer Kühlung  
größtenteils fest wurde. Die abgesaugte feste Base (4 g) bildete nach Um-  
lösen aus der gleichen Menge Benzin weiße Nadeln, Schmp. 74°.

30.28 mg Sbst.: 92.72 mg CO<sub>2</sub>, 24.21 mg H<sub>2</sub>O. — 35.12 mg Sbst.: 2.32 ccm N  
(20°, 748 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 83.42, H 9.09, N 7.48. Gef. C 83.51, H 8.95, N 7.58.

Das Benzoat der Base bildet aus Alkohol weiße Nadelchen, Schmp. 140°.

44.00 mg Sbst.: 1.85 ccm N (20.5°, 762 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. N 4.81. Gef. N 4.90.

Das flüssige Gemisch der durchgesaugten noch höher hydrierten Basen  
(4 g) wurde mit überschüssigem Selen etwa 16 Stdn. lang bis zum Aufhören  
der Selenwasserstoffentwicklung auf 300—330° erhitzt. Das Dehydrierungs-  
produkt wurde mit Toluol ausgewaschen und überdestilliert. Bei 185—190°  
(12 mm) ging ein schnell fest werdender Stoff über (2.8 g), der aus Alkohol  
in dünnen weißen Nadeln krystallisierte. Nach Schmp. (107—108°) und  
Mischprobe: Phenanthridin.