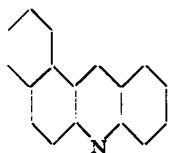


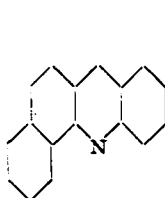
229. Otto Kruber: Zur Kenntnis der Chrysen-Fraktion des Steinkohlenteerpechs.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Ges. für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.]
(Eingegangen am 5. September 1941.)

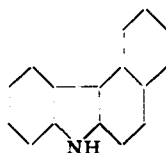
Unter der Bezeichnung „Chrysen-Fraktion“ sind die etwa zwischen 430° und 450° siedenden Bestandteile des Steinkohlenteerpechs zu verstehen. Bekanntlich wird bis jetzt noch keiner der vielen Einzelstoffe des erst sehr wenig erforschten Steinkohlenteerpechs abgeschieden und für sich technisch verwendet, auch das bei 440° siedende Chrysen noch nicht. Dieser schön krystallisierende und schwer lösliche Kohlenwasserstoff wird aber in beschränktem Umfange doch schon hin und wieder zu Versuchszwecken rein hergestellt, wodurch es möglich wurde, die noch wenig bekannte¹⁾ Ausgangsfraktion, in welcher er in einer Menge von 5—6% vorkommt, einmal etwas näher zu untersuchen. Diese durch betriebsmäßige Destillation bei vermindertem Druck gewonnene Ausgangsfraktion ist nach Abkühlung auf Raumtemperatur eine in weiten Grenzen siedende gelb-grünliche, größtenteils feste Masse, welche von zähen, harzigschmierigen Anteilen durchsetzt ist. Sie ist praktisch frei von sauren oder phenolischen Stoffen, enthält aber 8—10% basische Anteile. Diese stellen nach Gewinnung durch Ausziehen mit verdünnter Schwefelsäure, Wiederausfällen mit Ammoniak und Destillation — bei der Beschaffenheit des Materials einer sehr umständlichen und schwierigen Arbeit — ein zähflüssiges Harz dar, welches in einer Menge von 6% erhalten wird. Diese Rohbasen wurden durch Fraktionierung im Vak. mit längerer Kolonne zerlegt. Aus den einzelnen Fraktionen wurden durch stufenweises Ausziehen mit verdünnter Säure und stufenweises Ausfällen mit Ammoniak sowie durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln krystallisierende Stoffe meist noch unbekannter und unaufgeklärter Konstitution erhalten. Das stufenweise Ausziehen und Wiederausfällen der Basen wurde auch mit gutem Erfolg auf das rohe, mit Xylol verdünnte Ausgangsmaterial angewendet. Aus dem Siedebereich der eigentlichen Chrysen-Fraktion gelang es, bis jetzt 2 Basen rein zu erhalten, deren Konstitution durch Vergleich und Mischprobe mit den synthetisch gewonnenen Verbindungen sichergestellt werden konnte: das 1.2-Benzo-acridin (I) und das 3.4-Benzo-acridin (II).



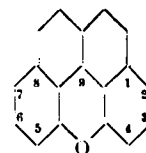
I.



II.



III.



IV.

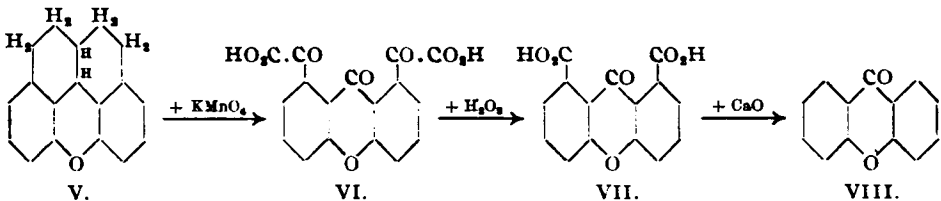
Das basenfrei gewaschene Material wurde durch Vakuum-Destillation mit längerer Kolonne in Fraktionen zerlegt, welche innerhalb von 5—6° um den Siedepunkt des Chrysens herum übergangen. Sie zeigten einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Stickstoff. Darum wurde versucht, durch die Kalischmelze zu dem in dieser Fraktion ja bereits nachgewiesenen²⁾ 1.2-Benzo-

¹⁾ Vergl. *Angew. Chem.* **53**, 69 [1940].

²⁾ Winterstein, Schön u. Vetter, *Ztschr. physiol. Chem.* **230**, 158 [1934].

carbazol zu gelangen. Dieser Stoff konnte mittels der Kalium-Verbindung leicht gefaßt und durch Nachbehandlung mit Maleinsäureanhydrid in Xylol-Lösung zwecks Entfernung von gleichzeitig mit auskristallisierendem 1.2-Benzo-anthracen³⁾ auch ganz rein erhalten werden. Das 1.2-Benzo-anthracen läßt sich über das Maleinsäureanhydrid-Addukt aus dem festen Teile des bei der Kalischmelze unangegriffen Gebliebenen recht leicht gewinnen. Aus den Mutterlaugen des 1.2-Benzo-carbazols wurde in kleinerer Menge das tiefer schmelzende und etwas höher siedende 3.4-Benzo-carbazol (III) aufgefunden. Es wurde durch Vergleich mit dem synthetisch nach Bucherer und Seyde⁴⁾ hergestellten Stoff gekennzeichnet. Das dritte Glied der Reihe, das noch etwas höher siedende 2.3-Isomere, ist schon sehr lange bekannt⁵⁾.

Neben den beiden Benzo-carbazolen konnte als Produkt der Kalischmelze noch ein dritter, in langen glänzenden Nadeln krystallisierender Stoff von der Brutto-Formel $C_{18}H_{10}O$ rein erhalten werden. Er erwies sich als das bisher noch nicht dargestellte *peri*-Naphtho-xanthen-(1.8.9) (IV), also ein Ringhomologes des vor einigen Jahren in der um 400° siedenden Fraktion des Steinkohlenteerpechs aufgefundenen⁶⁾ 1.9-Benzo-xanthen. Der neue Stoff besitzt, wie seine Anreicherung durch die Kalischmelze zeigt, schwach saure Eigenschaften. Ebenso wenig wie beim 1.9-Benzo-xanthen konnten hier durch Oxydation irgendwelche einheitliche Stoffe erhalten werden. Die Aufklärung der Konstitution gelang auf demselben Wege wie dort: Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol treten 6 Atome Wasserstoff in das Molekül ein, und zwar in den mit dem Xanthen-Rest in *peri*-Stellung kondensierten Naphthalinring. Die Hexahydroverbindung (V) wird durch Kaliumpermanganat zur Xanthondiglyoxylsäure-(1.8) (VI) aufgespalten, welche mit Wasserstoffperoxyd zur Xanthon-dicarbonssäure-(1.8) (VII) abgebaut wird. Diese liefert beim Glühen mit Kalk Xanthon (VIII).



Es scheint, daß Stoffe mit Pyranringen, entgegen der früher⁷⁾ ausgesprochenen Vermutung, nur im Steinkohlenteerpech vorkommen, welches ja als Destillationsrückstand weit mehr der Einwirkung höherer Temperaturen ausgesetzt war, als der übergetriebene Teil des Steinkohlenteers. Das bei 307°, also etwa in der Gegend des Schweröl-Nachlaufes, siedende Xanthen konnte dort trotz eifrigen Suchens bis jetzt nicht aufgefunden werden⁸⁾.

³⁾ E. Clar, B. **65**, 519 [1932].

⁴⁾ C. **1909** I, 1951; Dtsch. Reichs-Pat. 208960.

⁵⁾ Brunck, B. **12**, 341 [1879].

⁶⁾ O. Kruber, B. **70**, 1559 [1937].

⁷⁾ B. **70**, 1560 [1937].

⁸⁾ Vergl. die nachfolgende Arbeit.

In der Chrysen-Fraktion sind einstweilen noch viel zu wenig Einzelstoffe bekannt, um irgendwelche genauere Angaben über ihre Zusammensetzung machen zu können. Soviel kann aber schon gesagt werden, daß die heterocyclisch gebauten Körper der Menge nach gegenüber den Kohlenwasserstoffen überwiegen.

Beschreibung der Versuche.

1) Basen.

10 kg rohes Chrysen-Material der ungefähren Siedegrenzen 420—440°, welches, wie ein Vorversuch zeigte, etwa 8—10% basische Anteile enthielt, wurde durch Vak.-Destillation aus einer eisernen, mit einem 80 cm langen, mit Raschig-Ringen gefüllten Kolonnenaufsatz versehenen Blase in 10 Fraktionen von je etwa 1 kg zerlegt. Die Fraktionen 7—9 zeigten etwas engere Siedegrenzen (etwa 435—442°). Die größtenteils feste, aber wie die anderen Fraktionen auch, von zähflüssigen Anteilen reichlich durchsetzte Fraktion 9 (1.1 kg) wurde in der 4-fachen Menge Xylol gelöst, dann mit überschüssiger 10-proz. Schwefelsäure ausgeschüttelt, wobei reichliche Bildung von Harz an der Wand des Schüttelgefäßes zu beobachten war. Die dunkelbraune Lösung der Basen wurde nach Verdünnung mit Ammoniak unter Rühren gefällt. Die ersten dunklen und zähflüssigen Anteile wurden abgetrennt und für sich in Benzol aufgenommen. Als Hauptergebnis wurden 40 g zähflüssige Basen erhalten, welche in der 3-fachen Menge Benzol gelöst und dann bis zu beginnender Wiederausfällung mit Benzin versetzt wurden. Nach mehrtägigem Stehenlassen war Krystallisation eingetreten. Es wurden 12 g feste Basen erhalten, welche 3-mal aus Alkohol umgelöst wurden. Einheitlich aussehende, etwas gelbliche, kleine Krystalle (4 g). Schmp. 131° (unkorr.). Sdp.₇₅₇ 437° ohne Zersetzung.

33.19 mg Sbst.: 108.29 mg CO₂, 14.48 mg H₂O. — 43.86 mg Sbst.: 2.37 ccm N (20.5°, 747 mm).

C₁₇H₁₁N. Ber. C 89.08, H 4.80, N 6.11. Gef. C 88.98, H 4.88, N 6.18.

Die Base erwies sich durch Vergleich und Mischprobe als übereinstimmend mit synthetisch⁹⁾ nach Ullmann und La Torre¹⁰⁾ hergestelltem 1.2-Benzo-acridin (I).

Aus den zuerst ausgefällten und in Benzol aufgenommenen zähflüssigen Basen schieden sich nach Destillation und Verrühren mit Toluol ebenfalls Krystalle ab, welche abgesaugt und aus der 5-fachen Menge Alkohol umgelöst wurden. Es krystallisierten glänzende Nadeln aus (8 g). Schmp. 107°. Sdp.₇₅₇ 434° ohne Zersetzung.

28.58 mg Sbst.: 93.29 mg CO₂, 12.69 mg H₂O. — 36.85 mg Sbst.: 2.0 ccm N (20.5°, 759 mm).

C₁₇H₁₁N. Ber. C 89.08, H 4.80, N 6.11. Gef. C 89.02, H 4.97, N 6.30.

Die Base erwies sich nach Mischprobe mit der synthetisch hergestellten Verbindung als 3.4-Benzo-acridin (II).

Durch stufenweises Ausziehen einiger Kilogramm zähflüssiger, in Xylol gelöster Rohbasen mit 5-proz. Schwefelsäure und allmähliches Wiederausfällen der Auszüge mit Ammoniak wurden außer den beiden Benzo-acridinen noch andere, schön krystallisierende Basen erhalten, deren Konstitution noch nicht ermittelt werden konnte.

2) Benzo-carbazole.

Das soweit als möglich mit verd. Schwefelsäure in Xylol-Lösung basenfrei gewaschene Chrysen-Material enthält nach Abdestillieren des Lösungsmittels noch 1.0—1.3% Stickstoff, was 15—20% Benzo-carbazol entspräche, doch kommen in der Fraktion ja auch noch andere stickstoffhaltige Verbindungen vor, z. B. das Phenanthridon. Auch der Schwefelgehalt dieser Fraktion ist, wie schon früher erwähnt wurde¹¹⁾, außerordentlich hoch (2.0—2.7%).

⁹⁾ Ausgeführt von Hrn. Dr. L. Rappen.

¹⁰⁾ B. **37**, 2924 [1904].

¹¹⁾ O. Kruber u. L. Rappen, B. **73**, 1185 [1940].

Während das 100° tiefer siedende Carbazol durch Verschmelzen der betr. Anthracenöl-Fraktion mit Kali bei 260—270° gewonnen wird, darf die Schmelztemperatur hier 240° nicht überschreiten. Erhitzt man höher, so tritt Schwärzung und Verkohlung ein.

2 kg basenfrei gewaschene Chrysen-Fraktion der Siedegrenzen 435—442° wurden in einer mit Rührdeckel versehenen eisernen Blase mit der gleichen Menge technischen Ätzkalis 3 Stdn. bei 230° verschmolzen, wobei anfangs Ammoniak-Geruch zu bemerken war.

Nach Entfernung des Rührdeckels wurde die Schmelze völlig erkalten gelassen. Darauf wurde die obere Schicht des Blaseninhalts, das bei der Schmelze unangegriffen Gebliebene, mit Hammer und Meißel entfernt (1.425 kg). Die dunkler gefärbte, glatt abgesetzte eigentliche Schmelzschicht wurde nach Abspülen mit heißem Xylol zerkleinert, wiederholt mit getrocknetem Xylol ausgekocht, dann in siedendes Wasser eingetragen und unter Rühren durch mehrstündiges Kochen gelöst. Nach Abkühlung wurde die ganz dunkel gefärbte Lauge abgehert. Beim Ansäuern schieden sich nur ganz geringe Mengen harzartiger Spaltprodukte aus, welche nicht weiter untersucht wurden. Die über der Lauge befindliche zähe Schicht, das Schmelzprodukt, wurde in Xylol aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vak. übergetrieben (195 g). Das bräunlich-gelbe Destillat war nach Erkalten ganz hart und fest. Nach 2-maligem Umlösen aus der 4-fachen Menge Xylol wurden 140 g kleine weiße Blättchen erhalten, welche dem Schmp. (220—226°) und der Analyse nach unreines 1.2-Benzo-carbazol darstellten. Erst nach nochmaligem Aufkochen mit 10 % Maleinsäureanhydrid in Xylol-Lösung wurden bläulich fluoreszierende Blättchen erhalten, welche dann ganz reines 1.2-Benzo-carbazol waren (97 g). An der Wand des Glaskolbens, der zum Aufkochen mit Maleinsäureanhydrid gedient hatte, war ein schwer lösliches, kleine Kryställchen bildendes Addukt sichtbar. Nach 2-maligem Umlösen aus Xylol wurden einheitlich aussehende Krystalle erhalten, Schmp. 236°. Beim Zerlegen derselben durch Destillation wurden 4 g eines bei 435° übergelenden Kohlenwasserstoffs erhalten, welcher aus Xylol umgelöst wurde und sich den Analysenwerten nach sowie durch Schmelzpunkt und Mischprobe als 1.2-Benzo-anthracen erwies. Das bei 435°/760 mm siedende 1.2-Benzo-anthracen ist in bedeutender Menge in der Fraktion vorhanden.

Der bei der Reinigung des 1.2-Benzo-carbazols erhaltene Mutterlaugen-Rückstand war nach Vertreiben des Lösungsmittels und Destillation von klebriger, halbfester Beschaffenheit. Nach Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln (Benzin-Benzol, dann Alkohol) wurde in kleinerer Menge eine in farblosen Nadeln kristallisierende, ebenfalls stickstoffhaltige Verbindung gewonnen, welche als 3.4-Benzo-carbazol(III) erkannt wurde. Schmp. 137°. Die Mischprobe mit dem synthetisch hergestellten Stoff ergab Übereinstimmung. Das reine 3.4-Benzo-carbazol siedet unzersetzt bei 452° (755 mm).

29.39 mg Sbst.: 95.47 mg CO₂, 13.80 mg H₂O. — 41.36 mg Sbst.: 2.27 ccm N (21°, 758 mm).

C₁₈H₁₁N. Ber. C 88.48, H 5.07, N 6.45. Gef. C 88.60, H 5.25, N 6.36.

Bei der Gewinnung der Benzo-carbazole durch die Kalischmelze erwiesen sich, ebenso wie das 1.2-Benzo-anthracen, noch andere schwer lösliche Stoffe, vor allem das Chrysen selbst, als störend. Auch bei mehrfach wiederholtem Auswaschen des Schmelz-gutes konnten sie nicht ganz entfernt werden. Durch 2-maliges Umlösen des basenfreien Ausgangsmaterials aus Toluol (gleiche und doppelte Menge) ließen sich die schwer löslichen Anteile, einschließlich des 1.2-Benzo-carbazols, so weit vermindern, daß durch Verschmelzen des Toluol-Rückstandes, welcher freilich nur knapp 1/2 der ursprünglichen Menge betrug, in guter Ausbeute nur 3.4-Benzo-carbazol erhalten wurde.

3) *peri*-Naphtho-xanthen-(1.8.9) (IV).

Bei diesen Versuchen wurde das *peri*-Naphtho-xanthen-(1.8.9) unter den Produkten der Kalischmelze beobachtet. In seiner Löslichkeit steht es zwischen den beiden Benzo-carbazolen. Daher wurde als Ausgangsmaterial zu seiner Gewinnung der bei 2-maligem Umlösen der basenfreien Chrysen-Fraktion aus der gleichen Menge Benzin

(Sdp. 70—90°) erhaltene Mutterlaugen-Rückstand verwendet. Aus 10 kg Chrysen-Fraktion wurden 5.0 kg Benzin-Rückstand erhalten, welcher mit der gleichen Gewichtsmenge Ätzkali 3 Stdn. bei 230° verschmolzen wurde. Die Aufarbeitung der Schmelze geschah, wie vorher beschrieben. Als unangegriffen wurden 3.7 kg erhalten. Das klebrige Schmelzprodukt, 900 g, wurde zunächst in 250 ccm Benzol gelöst, die so erhaltene feste Ausscheidung (370 g) in Dioxan-Alkohol (2:1). Es kristallisierten 76 g lange, blaß-gelbliche Nadeln aus. Schmp. 177°. Die Lösung zeigt sehr stark blaue Fluorescenz. Sdp.₇₆₀ 446° ohne Zersetzung. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur in der Hitze leichter löslich (z. B. in der 10-fachen Menge Benzol und in der 3-fachen Menge Dioxan).

29.43 mg Sbst.: 96.47 mg CO₂, 10.69 mg H₂O.

C₁₈H₁₀O. Ber. C 89.25, H 4.13. Gef. C 89.40, H 4.07.

Das Pikrat kristallisiert aus Benzol in dunkelroten Nadeln, Schmp. 172°.

31.62 mg Sbst.: 2.5 ccm N (28°, 757 mm).

C₁₄H₁₂O₈N₂. Ber. N 8.92. Gef. N 8.93.

Hexahydro-*peri*-naphtho-xanthen-(1.8.9) (V): 10 g Naphtho-xanthen wurden in einem mit langem Rückflußkühler versehenen Claisen-Kolben mit zugeschmolzenem Ansatzrohr in 100 ccm mit Natrium getrocknetem Xylol und 220 ccm mit Calcium wasserfrei gemachtem Alkohol gelöst. In die auf dem Wasserbade siedende Lösung wurden 30 g Natrium möglichst schnell eingetragen, worauf bis zur völligen Auflösung des Natriums weiter erhitzt wurde. Der Alkohol wurde dann zusammen mit dem Xylol mit Wasserdampf abgetrieben. Die im Kolben zurückgebliebene Hexahydro-Verbindung wurde nach Erkalten abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, auf Ton getrocknet und dann überdestilliert. Sdp.₁₂ 239°, Sdp.₇₆₀ 405°. Ausb. 9.8 g. Nach Umlösen aus Dioxan (10 ccm) und Alkohol (15 ccm) wurden glänzende, farblose Nadeln erhalten. Schmp. 130°.

32.18 mg Sbst.: 102.73 mg CO₂, 18.49 mg H₂O.

C₁₈H₁₆O. Ber. C 87.10, H 6.45. Gef. C 87.06, H 6.43.

Xanthon-diglyoxylsäure-(1.8) (VI): 2 g fein verriebene Hexahydroverbindung wurden in wäbr. Aufschlammung unter Rühren bei 100° langsam mit 3-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt. Innerhalb von 3—4 Stdn. wurden 200 ccm der Lösung entfärbt, worauf das Hexahydro-naphtho-xanthen völlig verschwunden war. Das stark eingeeengte MnO₂-Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt, worauf eine feste Säure ausfiel: 0.5 g. Nach Umlösen aus 20 ccm Wasser wurden feine, etwas gelbliche Nadeln erhalten (0.3 g), welche am Licht schnell nachdunkelten. Sie schmolzen unter Zersetzung bei 292—293°. Schon von 230° ab trat Sinterung und Verfärbung ein.

28.88 mg Sbst.: 63.90 mg CO₂, 6.61 mg H₂O.

C₁₇H₈O₈. Ber. C 60.00, H 2.35. Gef. C 60.34, H 2.56.

Xanthon-dicarbonensäure-(1.8) (VII): 0.5 g Xanthon-diglyoxylsäure wurden in 10 ccm 8-proz. Natronlauge gelöst. Unter leichter Kühlung wurden langsam 6 ccm 10-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung zugegeben. Es trat bald Kohlendioxyd-Abspaltung ein. Nach Stehenlassen über Nacht wurde angesäuert. Die Dicarbonensäure fiel weiß und amorph aus. Sie wurde abgesaugt, auf Ton getrocknet (0.4 g), dann aus 20 ccm verd. Alkohol umgelöst. Die Säure bildet feine, farblose Nadeln. Schmp. 314—315°. Sie kristallisiert mit 2½ Mol. Wasser. Zur Analyse wurde sie bei 110° im Vak. getrocknet.

31.88 mg Sbst.: 74.30 mg CO₂, 8.60 mg H₂O.

C₁₈H₈O₆. Ber. C 63.38, H 2.82. Gef. C 63.56, H 3.02.

0.6 g Dicarbonensäure wurden mit 6 g Kalkpulver verrieben und in schwer schmelzbarem Glasröhrchen gegläht. Das in Nadeln an der Wand des Röhrchens kristallisierende Xanthon (VIII) wurde durch Schmelzpunkt und Mischprobe gekennzeichnet.