

Lufttraum von 2–3 mm Höhe entstand. Beim vorsichtigen Erhitzen mit freier Flamme entwich zunächst wenig Wasserdampf, dann folgte ein blaßgelb gefärbter Tropfen (Benzonitril) und bei stärkerem Erhitzen eine sofort krystallisierende Substanz.

Identifizierung des Benzonitrils: n_D^{20} 1.5287; n_D^{20} eines Vergleichspräparates 1.5283. Die Verseifung mit 3 cem 60-proz. Phosphorsäure in der Siedehitze (3 Stdn.) lieferte Benzoesäure, die sich im Kühler abschied und nach Reinigung durch Sublimation bei 121° schmolz (Mischprobe).

Identifizierung des Carbazols: Das Rohkrystalliat aus dem Rohr gab, in wenig Methanol gelöst, mit alkohol. Pikrinsäure-Lösung eine dichte Fällung von orangefarbenen Nadelchen, die aus alkohol. Pikrinsäure-Lösung umkrystallisiert wurden und dann bei 186 bis 189° schmolzen. Schmp. eines Vergleichspräparates von Carbazol-pikrat 188–190°; Mischprobe: 187–189° (Kofler). Beim Umkrystallisieren von Carbazol-pikrat aus Alkohol erhielt man freies Carbazol vom Schmp. 230–231° (Kofler).

In einem quantitativ durchgeführten Mikroversuch, in dem 25 mg 2:3-Diphenyl-5-phenyl-tetrazoliumchlorid mit Zinkstaub destilliert wurden, erhielten wir 5.5 mg (ber. 8.1 mg) Benzonitril = 68% d.Th. und 5.7 mg (ber. 12.4 mg) Carbazol = 46% der Theorie.

Vergleichsversuch mit 2:2'-Diamino-diphenyl(V): Unter den angegebenen Bedingungen lieferte 2:2'-Diamino-diphenyldihydrochlorid, mit der 10fachen Menge Zinkstaub destilliert, in guter Ausbeute Carbazol vom Schmp. 231° (Berl-Block).

Hrn. Hans Fischer danken wir für seine wertvolle Hilfe beim chemisch-präparativen Teil der Arbeit, Frln. A. Dold für die Messung der Absorptions-Spektren.

37. Otto Kruber: Über das 2-Aza-fluoranthen im Steinkohlenteer.

[Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 24. November 1948.)

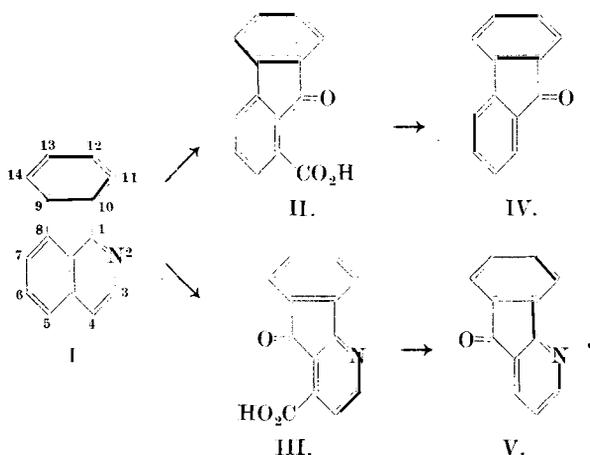
Aus der um 385° siedenden Fraktion des Steinkohlenteers wurde eine Base $C_{15}H_9N$ isoliert und als 2-Aza-fluoranthen identifiziert.

Die Basen der hochsiedenden Fraktionen im Steinkohlenteer sind bis jetzt nur sehr wenig bekannt. Allein das Acridin und das Phenanthridin, beide um 350° siedend, werden als basische Bestandteile des Anthracenöls, dessen Siedegrenzen bis über 360° hinausgehen, erwähnt. Es enthält nach der in der Technik üblichen volumetrischen Bestimmungsart 2–3% Basen. In noch höheren Siedelagen der Teeröle nimmt der Basengehalt zu; er steigt in der bis 390° siedenden Fluoranthen-Pyren-Fraktion auf 4–6% an. Die noch unbekannteren Basen dieser Fraktion stellen nach der Abtrennung von Neutralstoffen und den hier noch spärlich vorkommenden Phenolen ein sehr zähflüssiges Öl dar.

Durch wiederholte Fraktionierung ließen sich aus der um 385° siedenden Fraktion feste Stoffe abscheiden, aus welchen nach mehrfachem Umlösen eine Base in großen glänzenden Krystallen rein erhalten wurde; sie ist das noch unbekannte 2-Aza-fluoranthen (I). Als Abkömmling des Isochinolins zerfällt sie, wie dieses selbst, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nach zwei Richtungen; neben Fluorenon-carbonsäure-(I) (II) entsteht 4-Aza-fluorenon-carbonsäure-(I) (III). Durch Erhitzen mit Kalk wird aus den Säuren Fluorenon (IV) bzw. das schon lange bekannte und kürzlich¹⁾ wieder aus dem 4-Aza-fluoren gewonnene 4-Aza-fluorenon (V) erhalten.

¹⁾ B. 81, 483 [1948].

Neben dem 2-Aza-fluoranthen, welches bei 388° siedet, lassen sich aus benachbarten Fraktionen noch weitere isomere, z.Tl. sehr schön krystallisierende Basen abscheiden, deren Konstitution noch zu ermitteln ist.



Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial dienten 500 kg der zwischen 380° und 390° siedenden Fluoranthen-Fraktion. Diese stellt eine gelbgrüne, klebrige, von schmierigen Anteilen durchsetzte halbfeste Masse dar, welche etwa 2% saure und 4–6% basische Bestandteile enthält. Nach Verdünnung mit der 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Xylol wurde mit 12-proz. Natronlauge und 20-proz. Schwefelsäure neutral gewaschen.

Der dunkle schwefelsaure Basenauszug wurde nach Klarwaschen mit Benzol mit Ammoniak gefällt. Die milchig ausgefallenen Basen wurden mit Benzol aufgenommen und nach dem Verdampfen dieses Lösungsmittels i. Vak. destilliert. Unter Hinterlassung eines beträchtlichen Rückstandes gingen 24 kg eines nach dem Erkalten dickflüssigen und zähen dunklen Öles über, welches in sehr weiten Grenzen, von 360° bis über 400° hinaus, siedete. Nach Abtrennung von Vor- und Nachläufen wurden durch wiederholte Fraktionierung weitere enger siedende Fraktionen herausgeschnitten und mit wenig Benzin verdünnt. Nach längerem Stehenlassen im Eisschrank schieden sich aus den zwischen 380° und 390° siedenden Basenfraktionen Krystalle aus, welche abgesaugt und aus Benzin + Benzol umgelöst wurden. Es wurden hellgelbe, glänzende, derbe Krystalle erhalten; Schmp. 83° (unkorr.), Sdp.₇₆₀ 388° (ohne jede Zers.). Die Base erwies sich als reines 2-Aza-fluoranthen (I). Die Dämpfe der Base besitzen einen angenehmen, schwach blumigen Geruch; sie ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht, in Benzin schwerer löslich.

$C_{15}H_9N$ (203.2) Ber. C 88.66 H 4.46 N 6.89 Gef. C 88.68 H 4.29 N 7.08.

Die erhaltene Ausbeute von nur 65 g entspricht kaum der in der Fraktion wirklich vorhandenen Menge der Base. Es gelang aber bisher noch nicht, sie mit Hilfe von Salzen oder Additionsverbindungen aus dem Gemisch der vorliegenden Isomeren in größerer Menge abzuschcheiden.

Das Platinsalz der Base bildet, aus verd. Salzsäure umgelöst, hellgelbe Nadelchen. Es schwärzt sich, ohne zu schmelzen, bei etwa 260° und sintert über 330°.

$(C_{15}H_9N, HCl)_2PtCl_4$ (816.3) Ber. Pt 23.91 Gef. Pt 23.92.

Das Pikrat krystallisiert aus viel Dioxan in gelben Nadeln vom Schmp. 222°.

$C_{21}H_{12}O_7N_4$ (432.3) Ber. N 12.95 Gef. N 12.83.

Oxydation: 3.5 g der Base wurden unter Verrühren mit 50 ccm Wasser innerhalb 4 Stdn. bei 70–80° mit 700 ccm 3-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt. Nach eingetretener Entfärbung wurde vom Mangandioxyd abfiltriert, das klare Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und dann neutralisiert. Bei vorsichtigem Zugeben von verd. Salzsäure fiel zuerst die orangefarbene Fluorenon-carbonsäure-(1) (II) aus, welche nach dem Absaugen und Trocknen (0.9 g) aus verd. Alkohol in langen, feinen, aus Eisessig in glänzenden, kürzeren Nadeln vom Schmp. 192° krystallisierte und durch die Mischprobe

mit der nach R. Fittig und F. Gebhard²⁾ hergestellten Säure gekennzeichnet wurde. Die nach dieser Säure bei weiterem Ansäuern hellgelb ausfallende 4-Aza-fluorenon-carbonsäure-(1) (III), nach dem Absaugen und Trocknen 0,8 g, kristallisierte aus der 20fachen Menge Eisessig in glänzenden, hellgelben Nadeln vom Schmp. 260°.

$C_{13}H_9O_3N$ (225.1) Ber. C 69.35 H 3.11 N 6.22 Gef. C 69.47 H 3.15 N 6.29.

Beim Glühen mit Kalk ergab die Fluorenon-carbonsäure-(1) (II) leicht zu reinigendes Fluorenon (IV), welches durch den Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt gekennzeichnet wurde.

2g der 4-Aza-fluorenon-carbonsäure-(1) (III) lieferten beim Glühen mit Kalk ein rotes Öl, welches nach Abkühlung langsam fest wurde. Nach Abpressen des festen Teiles auf Ton und anschließender Wasserdampfdestillation wurden weiße Krystalle erhalten (0,2 g), welche nach dem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 139–140° zeigten und durch Mischprobe sich als übereinstimmend mit 4-Aza-fluorenon (V) erwiesen.

38. Herbert Brintzinger und Hubert Koddebusch: Amid- und Ester-amid-Bildung zwischen Carbonsäurechloriden und Mono-, Di- und Triäthanolamin.

[Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Jena.]

(Eingegangen am 27. November 1948.)

Carbonsäurechloride reagieren mit Mono- sowie Diäthanolamin unter Bildung der entsprechenden Carbonsäureamide, während in Gegenwart von Pyridin die Reaktion weitergeht und auch die Veresterung der OH-Gruppen erfolgt. Triäthanolamin bildet mit Carbonsäurechloriden in Gegenwart von Pyridin naturgemäß nur Triäthanolamin-tricarbonsäureester.

Läßt man eine Lösung von *p*-Nitro-benzoylchlorid in Chloroform und in Chloroform gelöstes Äthanolamin miteinander reagieren, so erfolgt die Reaktion im Molverhältnis 1:1 und man erhält *N*-[β -Oxy-äthyl]-*p*-nitro-benzamid (I). Führt man die Reaktion dagegen in Gegenwart von Pyridin durch, so reagieren zwei Mol. *p*-Nitro-benzoylchlorid mit einem Mol. Äthanolamin, wobei ein Mol. *p*-Nitro-benzoylchlorid mit der NH_2 -Gruppe unter Amidbildung, das zweite mit der OH-Gruppe des Äthanolamins unter Esterbildung zu *p*-Nitro-benzoesäure- β -[*p'*-nitro-benzoyl-amido]-äthylester (II) sich umsetzt. Diese Verbindung wird auch erhalten, wenn man auf *N*-[β -Oxy-äthyl]-*p*-nitro-benzamid in Gegenwart von Pyridin ein zweites Mol. *p*-Nitro-benzoylchlorid einwirken läßt.

Entsprechend dem Monoäthanolamin kann auch das Diäthanolamin mit Carbonsäurechloriden reagieren. Bringt man z. B. *p*-Nitro-benzoylchlorid mit Diäthanolamin in Chloroform zusammen, so bildet sich *N,N*-Bis-[β -oxy-äthyl]-*p*-nitro-benzamid (III). Bei Gegenwart von Pyridin reagiert aber ein Mol. Diäthanolamin mit 3 Mol. *p*-Nitro-benzoylchlorid, indem ein Mol. *p*-Nitro-benzoylchlorid mit der NH -Gruppe unter Amidbildung, die beiden anderen Moleküle *p*-Nitro-benzoylchlorid mit den beiden OH-Gruppen des Diäthanolamins unter Esterbildung sich zu *N,N*-Bis-[β -(*p'*-nitro-phenylcarboxy)-äthyl]-*p*-nitro-benzamid (IV) vereinigen.

Aus Oxyalkylaminen und Dioxyalkylaminen, z.B. aus Äthanolamin oder Diäthanolamin, und Carbonsäurechloriden sowie Sulfonsäurechloriden — wor-

²⁾ A. 193, 151 [1878].