

wurde b. Ggw. von aus 55 g Nickel-Aluminium-Legierung dargestelltem Raney-Nickel¹⁹⁾ in einem Hochdruckautoklaven mit magnetischer Rührung bei Zimmertemperatur und 90 atm Wasserstoffdruck hydriert. Innerhalb von 30 Min. hatte die Lösung die berechnete Wasserstoffmenge (4.4 l, entspr. einem Druckabfall auf 84 atm) aufgenommen. Mehr Wasserstoff wurde bei Zimmertemperatur nicht aufgenommen. Nach dem Eindampfen der vom Katalysator abfiltrierten Lösung blieben 15.8 g (103% d.Th.)²⁰⁾ eines farblosen, zähflüssigen Öls, das beim Reiben mit dem Glasstab sofort kristallisierte. Das rohe Tryptamin schmolz bei 112° (Sintern ab 105°). Bei der Destillation i. Hochvak. gingen bei 137°/0.15 Torr 14.2 g (90% d.Th.) reines Tryptamin vom Schmp. 116–117° über. Mischproben der Base, ihres Hydrochlorids vom Schmp. 246° und ihres Pikrats vom Schmp. 243° mit den gleichen, aus γ -Amino-butrylaldehyd-phenylhydrazon nach A. J. Ewins¹⁵⁾ und C. Schöpf und H. Steuer¹⁵⁾ dargestellten Verbindungen vom gleichen Schmelzpunkt ergaben keine Schmp.-Erniedrigungen.

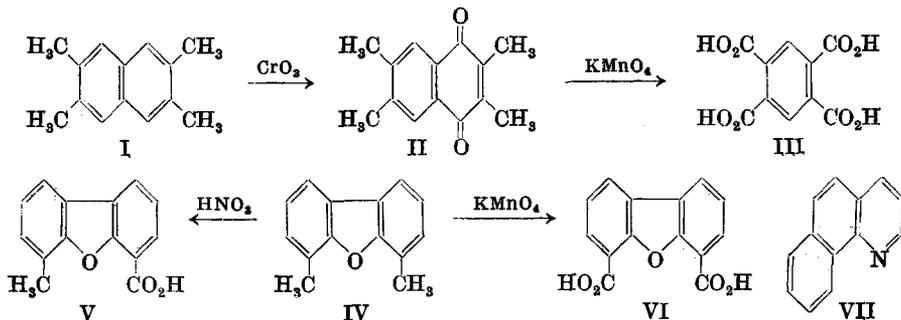
Für die Erzielung einer guten Ausbeute an Tryptamin ist die Anwendung einer großen Menge von alkohol. Ammoniak wesentlich. Verwendet man weniger, so entsteht sekundäres Amin als Nebenprodukt. Führt man die Hydrierung bei 100° durch, so entsteht neben Tryptamin auch noch 2.3-Dihydro-tryptamin, dessen Dipikrat bei 175–176° schmilzt. Die Methode der Hydrierung von Nitrilen b.Ggw. von Natriumhydroxyd¹⁷⁾ wurde von uns beim β -Indolyl-acetonitril noch nicht versucht.

56. Otto Kruber und Armin Raeithel: Zur Kenntnis des Steinkohlenteer-Anthracenöls

[Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m.b.H.,
Duisburg-Meiderich]
(Eingegangen am 22. Dezember 1951)

Es wurden einige bisher im Anthracenöl noch nicht nachgewiesene Stoffe ermittelt, und zwar 2.3.6.7-Tetramethyl-naphthalin, 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen, 1.8-Dimethyl-diphenyloxyd unter den neutralen, 7.8-Benzo-chinolin und 9.10-Dihydro-acridin unter den basischen Bestandteilen.

Wiederholt wurde schon darauf hingewiesen, daß das Anthracenöl, die letzte und auch umfangreichste Fraktion des Steinkohlenteers, nur recht lückenhaft bekannt ist. Entfernt man daraus in herkömmlicher Weise, soweit es möglich ist, die festen Bestandteile (Diphenyloxyd, Fluoren, Phenanthren,



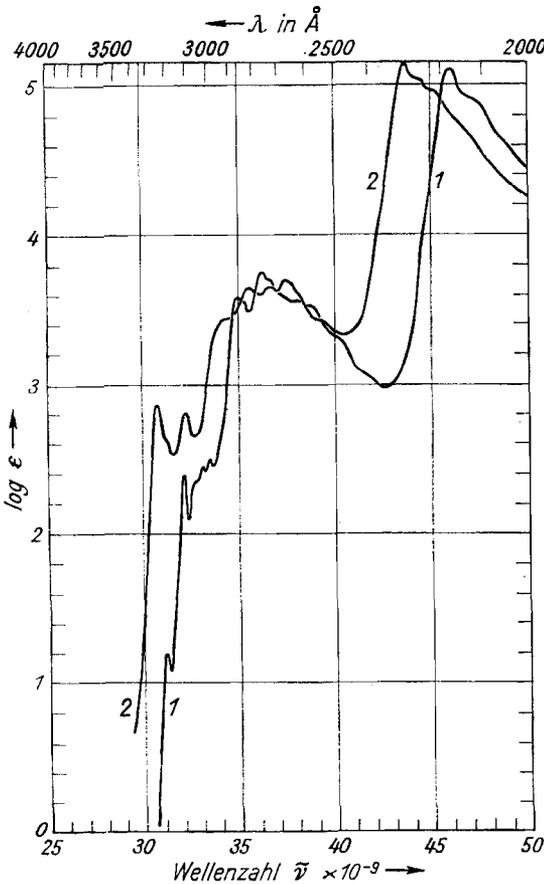
Anthracen, Carbazol usw.), welche beim Abkühlen das Festwerden des Öles verursachen, so erhält man ein ziemlich kältebeständiges Öl, welches bei

¹⁹⁾ Vergl. Neuere Methoden der präp. organ. Chemie, Verlag Chemie, Berlin 1943, S. 77.

²⁰⁾ Das Rohprodukt enthält als Verunreinigung etwas kolloidales Nickel.

erneuter Fraktionierung mit einer sehr wirksamen Kolonne immer wieder kristallisierende Fraktionen liefert. Zur Destillation wurde eine adiabatische Metallkolonne von etwa 28 theoretischen Böden verwendet¹⁾. Die Ausscheidungen bestehen um den Siedepunkt des Phenanthrenvorlaufs, also zwischen 310 und 320°, hauptsächlich aus den z. Tl. schon bekannten²⁾ homologen Fluorenen. In ihren Filtraten schied sich nach Kühlung ein neuer Kohlenwasserstoff aus, der sich als das bisher noch nicht bekannte 2.3.6.7-Tetramethyl-naphthalin (I) erwies, das erste Tetramethyl-Derivat in der Reihe der Homologen des Naphthalins im Steinkohlenteer. Durch Oxydation wurde daraus das schon dargestellte³⁾ Chinon-(1.4) (II) erhalten, welches sich in das ebenfalls bekannte Hydrochinon-diacetat und in Pyromellitsäure (III) überführen ließ.

Herr Prof. G. Scheibe, München, hatte die Freundlichkeit, die UV-Absorptionskurve des 2.3.6.7-Tetramethyl-naphthalins auszumessen (s. die Abbild.)⁴⁾. Aus einer ein wenig höher siedenden Fraktion (311 bis 314°), welche zur Entfernung aller darin vorhandenen Fluorenhomologen zuvor noch mit Natrium verschmolzen worden war, kristallisierte nach Kühlung ebenfalls ein neuer Stoff aus, das schon bekannte⁵⁾ 1.8-Dimethyl-diphe-



Abbild. UV-Absorptionskurven von Naphthalin (1) und 2.3.6.7-Tetramethyl-naphthalin (2); Lösungsmittel *n*-Heptan

bis 314°), welche zur Entfernung aller darin vorhandenen Fluorenhomologen zuvor noch mit Natrium verschmolzen worden war, kristallisierte nach Kühlung ebenfalls ein neuer Stoff aus, das schon bekannte⁵⁾ 1.8-Dimethyl-diphe-

¹⁾ Ges. f. Teerverwertung m. b. H., Dtsch. B.-Pat. 826749.

²⁾ O. Kruber, B. 65, 1382 [1932].

³⁾ E. Bergmann u. F. Bergmann, Journ. org. Chem. 3, 125 [1938] (C. 1939 I, 654); L. F. Fieser u. Chang, Journ. Amer. chem. Soc. 64, 2048 [1942].

⁴⁾ Wir möchten Hrn. Prof. Scheibe dafür auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

⁵⁾ Y. Sugii u. H. Shindo, Journ. pharmac. Soc. Japan 54, 149 [1934] (C. 1935 I, 698); H. Gilman u. R. V. Young, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 1121 [1935] (C. 1935 I I, 1171)

nylenoxyd (IV), das erste Dimethyl-Derivat in der Reihe der Homologen des Diphenylenoxyds im Steinkohlenteer. Es wurde durch Salpetersäure, bzw. Kaliumpermanganat zu 1-Methyl-diphenylenoxyd-carbonsäure-(8) (V) bzw. zur Diphenylenoxyd-dicarbonensäure-(1.8) (VI) oxydiert und letztere durch den schön kristallisierenden Dimethylester identifiziert⁶⁾. Das 1.8-Dimethyl-diphenylenoxyd ist auf Grund der Stellung der Methylgruppen, ähnlich dem früher aufgefundenen 1-Methyl-diphenylenoxyd⁷⁾, ein außerordentlich widerstandsfähiger Stoff, der sich durch schmelzendes Kaliumhydroxyd kaum aufspalten und auch nur schwer oxydieren läßt.

Aus einer einige Grade höher siedenden Fraktion wurden durch Ringschluß eines durch Kalischmelze gewonnenen Dimethyldiphenols, ferner durch Sulfurierung und Spaltung der erhaltenen Sulfonsäure noch 2 weitere isomere Dimethyldiphenylenoxyde unbekannter Konstitution vom Schmp. 45–46° und Schmp. 58–59° erhalten.

Bei der adiabatischen Destillation ließ sich aus einer noch etwas höheren Fraktion (318–320°) noch ein neuer Kohlenwasserstoff, das 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen, ausfrieren. Durch Oxydation mit Chromsäure und Dehydrierung mit Selen, sowie durch Überführung in das Pikrat konnte es leicht gekennzeichnet werden. Nach dem Tetrahydrofluoranthren ist der Kohlenwasserstoff erst der zweite der im Steinkohlenteer bisher aufgefundenen hydrierten Kohlenwasserstoffe.

Die Menge der 3 erwähnten neuen Bestandteile aus dem neutralen Teil des Anthracenöls ist nur gering. Man kann diese Stoffe schon als Spurenbestandteile des Steinkohlenteers bezeichnen. Trotzdem geben sie eine Vorstellung von der ungemein mannigfaltigen Zusammensetzung des Anthracenöls, vor allem seines auch bei Tiefkühlung flüssig bleibenden Teiles, der aus einem Gemisch von Homologen und Isomeren der bisher nachgewiesenen Bestandteile bestehen muß.

Die Art der phenolischen Stoffe des Anthracenöls wurde schon früher kurz beschrieben⁸⁾; von den basischen sind bisher nur wenige Einzelstoffe bekannt. Außer den Naphthylaminen⁹⁾ und dem 4-Aza-fluoren¹⁰⁾ können nur noch das Acridin und das Phenanthridin genannt werden. Unter den das Phenanthren in einer Menge von etwa 4% begleitenden Basen wurde nun auch das 7.8-Benzo-chinolin (VII) ermittelt. Es kommt hier in verhältnismäßig großer Menge vor. In den Rohbasen wird es außer von Acridin und Phenanthridin auch von dem im Steinkohlenteer noch nicht nachgewiesenen¹¹⁾ 9.10-Dihydroacridin begleitet, dessen basische Eigenschaften demnach noch hinreichen, um es beim Ausschütteln des Öles mit verd. Schwefelsäure in Lösung zu bringen.

⁶⁾ Für die freundliche Übersendung einer Vergleichsprobe sind wir Hrn. H. Gilman, Iowa, sehr zu Dank verpflichtet.

⁷⁾ B. 65, 1391 [1932]. ⁸⁾ O. Kruber, B. 69, 107, 246 [1936].

⁹⁾ B. 66, 1653 [1933]. ¹⁰⁾ O. Kruber u. L. Rappen, B. 81, 483 [1948].

¹¹⁾ Vergl. G. Krämer u. A. Spilker, B. 29, 561 [1896].

Beschreibung der Versuche

2.3.6.7-Tetramethyl-naphthalin (I)

Als Ausgangsmaterial dienten 15 kg einer flüssigen Anthracenöl-Fraktion der Siedegrenzen 311–321°. Das Öl wurde durch Auswaschen mit verd. Lauge und Säure von sauren und basischen Bestandteilen befreit. Es wurde in drei Ansätzen der Vakuumdestillation bei 20 Torr mit einer adiabatisch arbeitenden Kolonne mit 28 theoret. Böden und mit einem Rücklaufverhältnis von 25 bis 30 : 1 unterworfen. Aus 5 kg Material wurden 46 Fraktionen zu etwa 100 g und innerhalb etwa eines Grades siedend erhalten. Die Fraktionen 9–17 vom Siedepunkt 310–313° wurden getrennt ausgekühlt, wobei das 2.3.6.7-Tetramethyl-naphthalin und nach höheren Fraktionen steigende Mengen von 2-Methyl-fluoren auskristallisierten. Das 2-Methyl-fluoren wurde durch 3- bis 4maliges Umkristallisieren aus Toluol, worin es leicht löslich ist, völlig vom schwerlöslichen 2.3.6.7-Tetramethyl-naphthalin getrennt, das in geackten, länglichen Blättchen vom Schmp. 191° (unkorr.) anfiel. Eine weitere kleine Menge an 2.3.6.7-Tetramethyl-naphthalin konnte aus denselben Fraktionen ausgekühlt werden, nachdem sie zur Entfernung der Fluorenhomologen mit Natrium verschmolzen worden waren. Der Kohlenwasserstoff ist dann schon nach zweimaliger Umkristallisation völlig rein; Ausb. 15 g vom Sdp.₇₅₇ 311.5° (unkorr.). Das 2.3.6.7-Tetramethyl-naphthalin ist völlig geruchlos. Es ist in allen gebräuchl. organ. Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich; heiß löst es sich in der 4fachen Menge Toluol und erst in der 80fachen Menge Eisessig.

$C_{14}H_{16}$ (184.3) Ber. C 91.30 H 8.70 Gef. C 91.14 H 8.56

2.3.6.7-Tetramethyl-naphthalin bildet in Alkohol ein Pikrat in langen, orangegelben Nadelbüscheln vom Schmp. 179–180° (unkorr.), das aber beim Umlösen aus Alkohol wieder gespalten wird.

Oxydation zum 2.3.6.7-Tetramethyl-naphthochinon-(1.4) (II): 1 g von I wurde, in 110 ccm Eisessig suspendiert, unter Rühren innerhalb 1½ Stdn. bei 70° tropfenweise mit 2 g Chromtrioxyd (in 10 ccm Eisessig und 6 ccm Wasser) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde in 500 ccm Wasser gegeben, abgesaugt und gut ausgewaschen. Das schmutzgelbe Oxydations-Produkt wurde in viel Äther gelöst, zweimal mit Soda-Lösung und dann mit Wasser gewaschen. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand in 50 ccm Alkohol umgelöst. Nach nochmaliger Umkristallisation aus Alkohol hatte das 2.3.6.7-Tetramethyl-naphthochinon-(1.4) den Schmp. 170° (unkorr.); E. Bergmann u. F. Bergmann³⁾ geben den Schmp. 167–168° und L. F. Fieser u. Chang³⁾ den Schmp. 169.5–170° an. Ausb. 0.8 g; das Chinon ist mit Wasserdampf flüchtig und völlig geruchlos.

$C_{14}H_{14}O_2$ (214.3) Ber. C 78.51 H 6.54 Gef. C 78.56 H 6.63

Oxydativer Abbau des Chinons II zur Pyromellitsäure (III): 0.7 g 2.3.6.7-Tetramethyl-naphthochinon-(1.4) wurden in 110 ccm Wasser suspendiert und bei 100° mit 200 ccm 2-proz. Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert. Nach 22 Stdn. bestand nur noch leichte Rosafärbung. Das Reaktionsgemisch wurde mit Alkohol entfärbt, filtriert und das Filtrat stark eingeeengt. Nach dem Ansäuern schied die Lösung nach längerem Stehen im Eisschrank schöne glasklare Prismen von Pyromellitsäure aus; Ausb. 0.3 g. Nach dem Umkristallisieren aus wenig angesäuertem Wasser war der Schmp. 271 bis 273° (unkorr.).

Aus der Säure wurde mit Methanol und Chlorwasserstoff der Methylester dargestellt. Aus Methanol umkristallisiert, hatte der Pyromellitsäure-tetramethylester den Schmp. 141–141.5° (unkorr.).

Zum Vergleich wurde auf bekanntem Wege aus Durol Pyromellitsäure und deren Tetramethylester hergestellt. Schmp. und Misch-Schmp. erwiesen die Übereinstimmung mit dem Abbauprodukt von 2.3.6.7-Tetramethyl-naphthalin aus Steinkohlenteer.

Diacetat des 2.3.6.7-Tetramethyl-naphthohydrochinon-(1.4): Das Diacetat wurde durch reduzierende Acetylierung mit Acetanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub aus dem 2.3.6.7-Tetramethyl-naphthochinon-(1.4) (II) dargestellt. Nach Umkristallisieren aus Alkohol bildet es kleine weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 216.5 bis 217.5° (unkorr.) (Fieser u. Chang³⁾); Schmp. 216–217°.

$C_{18}H_{20}O_4$ (300.3) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 71.79 H 6.58

1.8-Dimethyl-diphenylenoxyd (IV)

Ausgangsmaterial waren hier die Fraktionen 13–25 von den Siedegrenzen 311–314° der oben beschriebenen adiabatischen Destillation. Nach Auskühlen der sich fest abcheidenden Bestandteile (hauptsächlich 2-Methyl-fluoren) wurde das Öl mit 10% der Gewichtsmenge Natrium bei 190–200° 3 Stdn. unter Rühren in einer Eisenblase verschmolzen. Nach Abkühlen auf 130° wurde etwa das halbe Volumen an wasserfreiem Xylol hinzugefügt, um das Gemisch gut absaugbar zu machen. Das filtrierte, gut mit Wasser gewaschene und vom Xylol befreite unangegriffene Material wurde ausgekühlt. Das in der Kälte abgesaugte Kristallinat war nach 2 bis 3maligem Umlösen aus der 2 bis 3fachen Menge Alkohol reines 1.8-Dimethyl-diphenylenoxyd vom Schmp. 87° (unkorr.). Ein Vergleich mit dem von Hrn. H. Gilman, Iowa, übersandten 1.8-Dimethyl-diphenylenoxyd ergab Übereinstimmung im Schmelzpunkt. Sdp.₇₅₇ 313° (unkorr.); Ausb. aus 15 kg Ausgangs-Anthracenöl-Fraktion 80 g.

Oxydation von IV zur 1-Methyl-diphenylenoxyd-carbonsäure-(8) (V): 4 g 1.8-Dimethyl-diphenylenoxyd wurden mit 10 ccm verd. Salpetersäure (1 Vol. konz. Salpetersäure und 2 Voll. Wasser) 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht (längeres Kochen oder stärkere Säure ergeben mehr Nitrierungsprodukte!). Die Reaktionsmasse wurde in Äther gelöst und mit Soda-Lösung ausgeschüttelt. In der abgetrennten Soda-Lösung kristallisierte schon teilweise das schwer lösliche Natriumsalz der 1-Methyl-diphenylenoxyd-carbonsäure-(8) aus. Nach Ansäuern fiel die rohe Monocarbonsäure aus, die abgesaugt, getrocknet und aus wenig Alkohol umkristallisiert wurde; Ausb. 0.2 g. Nach zweimaligem Umlösen hatte die Carbonsäure den Schmp. 233–235°; mikroskop. kleine Nadeln (H. Gilman⁶); Schmp. 238–240°).

$C_{14}H_{10}O_3$ (226.2) Ber. C 74.34 H 4.42 Gef. C 73.78 H 4.47

Oxydation von IV zur Diphenylenoxyd-dicarbonensäure-(1.8) (VI): 2 g 1.8-Dimethyl-diphenylenoxyd wurden bei 100° tropfenweise mit 3-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt. Nach 20 Stdn. waren davon 215 ccm verbraucht. Nach dem Absaugen und Auswaschen des Mangandioxyds wurde das Filtrat etwas eingengt und angesäuert. Es fiel ein voluminöser weißer Niederschlag aus; Ausb. 0.2 g.

Die rohe Dicarbonensäure VI wurde mit Methanol und Chlorwasserstoff verestert. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Methanol erhielten wir schlanke, 6kantige Nadelchen vom Schmp. 162–162.5° (unkorr.). Mischprobe mit dem Dimethylester der Diphenylenoxyd-dicarbonensäure-(1.8) von Hrn. H. Gilman, Iowa, ergab ebenfalls Übereinstimmung.

Dimethyl-diphenylenoxyd vom Schmp. 45–46°

Die Fraktionen 33–40° von den Siedegrenzen 316.5–318° aus der vorerwähnten Destillation wurden wie dort beschrieben mit Natrium behandelt und aufgearbeitet. Das vom Natrium unangegriffene Material wurde bei gewöhnlicher Temperatur jeweils 2½ Stdn. mit 10% der Anfangsgewichtsmenge an 97-proz. Schwefelsäure sulfuriert. Die festen Sulfonsäuren der 10. bis 15. Sulfurierung wurden abgetrennt und direkt mit 50-proz. Schwefelsäure fraktioniert gespalten. Bei einer Spaltungstemperatur von 115–130° ging ein Öl über, das beim Auskühlen fest wurde. Nach Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 45–46° (unkorr.); Ausb. 5 g.

$C_{14}H_{12}O$ (196.2) Ber. C 85.71 H 6.12 Gef. C 85.93 H 6.19

Dimethyl-diphenylenoxyd vom Schmp. 58–59°

Gewinnung von 2.2'-Dioxy-dimethyl-diphenyl vom Schmp. 145.5–146.5°: 15 kg flüss. Phenanthren-Vorlauf, dem durch Umlösen aus Lösungbenzol das Anthracen und anschließend aus Alkohol das Phenanthren weitgehend entzogen worden war, von den Siedegrenzen 317–321° wurde durch adiabatische Destillation wie oben in 5 engsiedende Fraktionen zerlegt. Diese wurden wie vorstehend beschrieben mit Natrium verschmolzen und aufgearbeitet (nur die Fraktion 3 schied beim Auskühlen festes 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen aus). Das vom Natrium unangegriffene Öl (2300 g) wurde nochmals wie oben adiabatisch destilliert. Die Fraktionen 6–12 (700 g, Sdp. 317–318°) wurden mit 700 g Kaliumhydroxyd im Rührautoklaven 4 Stdn. bei 335° verschmolzen. Das

Schmelzprodukt wurde in Wasser gelöst und mit Xylol ausgeschüttelt (Aufarbeitung der Xylollösung ergab weitere 21 g 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen). Nach Ansäuern der wäßr. Schicht wurde das ausgefallene Öl in Benzol aufgenommen. Der zuerst aus dem Benzol auskristallisierende Stoff hatte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol den Schmp. 145.5–146.5° (unkorr.); mikroskop. kleine, weiße Nadelchen. Wie sein Ringschluß zu einem Dimethyldiphenylenoxyd zeigt, kann es sich nur um ein 2.2'-Dioxy-dimethyl-diphenyl handeln.

$C_{14}H_{14}O_2$ (214.3) Ber. C 78.51 H 6.54 Gef. C 78.68 H 6.46

Ringschluß zum Dimethyl-diphenylenoxyd vom Schmp. 58–59°: 20 g 2.2'-Dioxy-dimethyl-diphenyl (Schmp. 145.5–146.5°) wurden mit 60 g Zinkchlorid bei 270° unter Rühren 1½ Stdn. verschmolzen. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde die Schmelze in verd. Natronlauge gelöst und mit Wasserdampf abgeblasen. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und die Äther-Lösung mit verd. Natronlauge gewaschen. Nach Verdampfen des Äthers erstarrte das zurückbleibende Öl bei Eiskühlung. Das reine Dimethyl-diphenylenoxyd schmolz nach 2 maligem Umlösen aus Methanol bei 58 bis 59° (unkorr.); glänzende, durchsichtige und flache Prismen. Beim Mischen mit dem vorstehend beschriebenen Dimethyl-diphenylenoxyd (Schmp. 45–46°) tritt Verflüssigung ein.

$C_{14}H_{12}O$ (196.2) Ber. C 85.71 H 6.12 Gef. C 85.81 H 6.13

1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen

Als Ausgangsmaterial diente der Phenanthren-Vorlauf, aus dem das vorstehend beschriebene Dimethyl-diphenylenoxyd (Schmp. 58–59°) gewonnen wurde. Wie dort schon erwähnt, wurde das fraktionierte Öl nach der Natriumschmelze ausgekühlt und das in der Kälte abgesaugte Kristallisat 3 mal aus Alkohol umkristallisiert; Ausb. 9 g reines 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen vom Schmp. 104°¹²⁾.

Eine weitere Menge an 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen ergab sich nach Entfernung der homologen Diphenylenoxyde durch Kalischmelze beim Auskühlen des unangegriffenen Öls. Gesamtausb. 30 g; Sdp.₇₅₇ 323° (unkorr.).

$C_{14}H_{14}$ (182.3) Ber. C 92.31 H 7.69 Gef. C 92.48 H 7.44

Pikrat: 0.3 g 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen ergaben beim Versetzen mit Pikrinsäure in absol. Alkohol und Umkristallisieren aus absol. Alkohol 0.5 g Pikrat vom Schmp. 116.5–117.5°¹²⁾.

Dehydrierung: 2 g 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen wurden mit 2 g Selen vorsichtig erhitzt; bei 270° begann die Gasentwicklung. Die Temperatur wurde langsam auf 315° gesteigert und 9 Stdn. gehalten. Die rohe Reaktionsmasse wurde zweimal der fraktionierten Vakuumsublimation unterworfen; Ausb. 0.3 g reines Anthracen vom Schmp. 214°.

Oxydation zum 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrachinon: Die Oxydation wurde nach den Angaben von G. Schroeter ausgeführt. Der Kohlenwasserstoff wurde in Eisessig mit Chromtrioxyd oxydiert. Nach Umkristallisation aus Essigester fiel das reine 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrachinon vom Schmp. 154.5–155.5° an¹²⁾.

7.8-Benzo-chinolin (VII)

40 g einer dünnflüssigen, bräunlichen Rohbasenfraktion der Siedegrenzen 332–335° ergaben beim Fällen mit äther. Salzsäure unter Eiskühlung ein Gemisch fester Hydrochloride. Daraus wurden nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol glänzende, grünlichgelbe Nadeln vom Schmp. 218° erhalten. Das Hydrochlorid lieferte 6 g einer festen, weißen Base, welche bei 335°/760 Torr unzersetzt überging. Die Dämpfe der Base besitzen einen schwachen, etwas faden Geruch. Die Base bildet aus Benzin + Benzol, Alkohol und Methylalkohol sehr schöne und sehr große Kristalle vom Schmp. 51°. Sie erwies sich nach Mischprobe mit der nach Skraup hergestellten Vergleichsbasis als 7.8-Benzo-chinolin. Sie läßt sich, wenn man von größeren Mengen Rohbasen ausgeht, ohne Schwierigkeit durch bloßes Fraktionieren und Kristallisieren präparativ rein gewinnen, denn sie begleitet das Phenanthren in ähnlicher Menge, wie das Acridin das Anthracen.

¹²⁾ G. Schroeter, B. 57, 2013 [1924].

9.10-Dihydro-acridin

Beim Auflösen von 400 g einer braungelben Rohbasen-Fraktion des Siedebereichs 338 bis 341°, welche vorher nach Möglichkeit acridinfrei gemacht worden war, in 20-proz. Salzsäure unter Kühlung wurde ein dunkelgelber ungelöster Rückstand erhalten (10 g), der nach Trocknen und Umlösen aus Eisessig lange, weiße Nadeln vom Schmp. 170° bildete. Durch Mischprobe mit aus Acridin hergestelltem Dihydroacridin erwies er sich als identisch mit diesem; Sdp.₇₆₄ 348° (unkorr.) (5° höher als Acridin).

57. Hans Beyer und Alfred Kreutzberger: Über Thiazole, X. Mitteil.*): Disazofarbstoffe aus 2.2'-Diamino-dithiazolylen-(5.5') und Versuche zur benzidinartigen Umlagerung der in 4.4'-Stellung unsubstituierten Hydrazothiazole-(2.2')

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald]
(Eingegangen am 27. Dezember 1951)

2.2'-Diamino-dithiazolylen-(5.5') lassen sich bisdiazotieren und durch Kupplung in Disazofarbstoffe vom Typus des Kongorots überführen. Die 4.4'-disubstituierten Farbstoffe dieser Art zeigen einen hypsochromen Effekt.

Durch Kondensation von Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamid mit α -halogenierten Aldehyden erhält man in 4.4'-Stellung unsubstituierte Abkömmlinge des Hydrazothiazols-(2.2'), die keiner benzidinartigen Umlagerung zugänglich sind.

In der IX. Mitteil. haben wir die Darstellung der 2.2'-Diamino-dithiazolylen-(5.5') beschrieben, die aus den Hydrazothiazolen-(2.2') durch eine benzidinartige Umlagerung mittels Phthalsäureanhydrids erhalten werden. Es lag nun nahe, das Verhalten der 2.2'-Diamino-dithiazolylen-(5.5') bei der Diazotierung und anschließenden Kupplung zu untersuchen, um festzustellen, ob im Falle des Ersatzes der Benzolkerne durch Thiazolringe im Benzidin die so darstellbaren Disazofarbstoffe in bezug auf das Problem „Konstitution und Farbe“ merkwürdige Unterschiede aufweisen.

Die 2.2'-Diamino-dithiazolylen-(5.5') lassen sich in üblicher Weise mit Natriumnitrit bisdiazotieren.

Während die Bisdiazoniumsalze des 2.2'-Diamino-dithiazolylen-(5.5') und des 2.2'-Diamino-4.4'-dimethyl-dithiazolylen-(5.5') in verdünnter Salzsäure bräunliche klare Lösungen ergeben, die nicht lange haltbar sind, ist das hellbraun gefärbte Bisdiazoniumsalz des 2.2'-Diamino-4.4'-diphenyl-dithiazolylen-(5.5') in verdünnter Salzsäure weitgehend unlöslich und relativ beständig.

Sowohl die Lösungen der erstgenannten Bisdiazoniumsalze als auch die Suspension des letztgenannten sind wie gewöhnliche Diazoniumsalzlösungen kupplungsfähig. Die Isolierung eines definierten Farbstoffs gelang durch Kupplung von bisdiazotiertem 2.2'-Diamino-4.4'-dimethyl-dithiazolylen-(5.5') mit β -Naphthol, wobei der blaue, symmetrisch gebaute Disazofarbstoff 4.4'-Dimethyl-2.2'-bis-[2-oxy-naphthalin-(1)-azo]-dithiazolylen-(5.5') (I) entsteht.

Zu einem besonderen Typus von Disazofarbstoffen führt die Kupplung von bisdiazotierten 2.2'-Diamino-dithiazolylen-(5.5') mit Naphthionsäure in natriumacetat-gepuffertter Lösung. Diese Disazofarbstoffe zeigen in saurer

*) IX. Mitteil.: B. 84, 518 [1951].