

Phenylhydrazin in methanol. Lösung keine Fällung. Bei der chromatographischen Adsorption an Aluminiumoxyd III aus Chloroform bildete sich eine, auch im UV-Licht einheitlich aussehende braune Zone. Die Eisenchlorid-Reaktion war negativ. Permanganat wurde in sodaalkalischer Lösung entfärbt. Die Eisessiglösung nahm nur wenig Brom auf.

Energischer Alkaliabbau des Pikromycins: Eine Suspension von 3 g Pikromycin in 300 ccm 0.2*n*NaOH wurde mehrere Stdn. am Sieden gehalten, wobei das abdestillierende Wasser ersetzt wurde. Das Pikromycin ging dabei in ein zähes Öl über, das zum größten Teil mit Wasserdampf überdestillierte. Der Ätherauszug des Destillates wurde über Natriumsulfat getrocknet und hinterließ beim Verdampfen ein angenehm riechendes, gelbes Öl, dessen Ausbeute 30–40% der eingesetzten Pikromycinmenge betrug. Es ließ sich unter 4 Torr zwischen 140 und 153° ohne nennenswerten Rückstand destillieren. Das Destillat war in organ. Solvenzien gut löslich.

$C_{17}H_{24}O_2$  (260.4) Ber. C 78.42 H 9.29 1 akt.H 0.39 Gef. C 78.13 H 9.58 akt.H 0.05\*

\*) In Anisol bei 70°.

Hydrierung des Abbauproduktes: 1.) Eine Lösung von 43.9 mg Abbauprodukt in 10 ccm Methanol nahm beim Schütteln mit 50 mg Palladium-Bariumsulfat-Katalysator keinen Wasserstoff auf. 2.) Eine Lösung von 37 mg Abbauprodukt in 10 ccm Methanol nahm beim Schütteln mit 50 mg Platin (aus  $PtO_2$ ) im Verlauf von 3 Stdn. insgesamt 2.65 ccm Wasserstoff (0°/760 Torr) entsprechend 0.83 Moll. auf.

Abbau des Pikromycins mit konz. Schwefelsäure: 500 mg Pikromycin wurden in 7 ccm konz. Schwefelsäure eingerührt. Als nach 2 Stdn. die rote Lösung unter Eiskühlung mit 10 ccm 2*n*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und darauf mit 20 ccm Wasser vermischt wurde, fiel ein gallertartiger, farbloser Niederschlag aus, dessen Ausbeute nach Waschen mit Wasser und Trocknen i. Vak. 45–50% der eingesetzten Pikromycinmenge betrug. Zur Reinigung versetzte man die Methanol-Lösung des Abbauproduktes mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und ließ eindunsten. Dabei schieden sich kleine Drusen ab, die zum Teil kristallin waren. Beim Erhitzen über den bei 137–138° liegenden Schmelzbereich trat unter Kohlendioxyd-Entwicklung Zersetzung ein.

Das Abbauprodukt ist in Wasser, Äther, Benzol, Cyclohexan und verd. Säure wenig, in Alkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig und Essigester gut löslich. Die wäbr. Lösung schäumte beim Schütteln. Eine 1-proz. Chloroform-Lösung zeigte keine optische Aktivität.

Reinigung des Spaltstückes durch Hochvak.-Sublimation war nicht möglich, weil Zersetzung eintrat, bei der zwischen 120 und 140° ein gelbes, terpenähnlich riechendes Öl abdestillierte.

Das Abbauprodukt ist stickstoff-frei (gef. C 70.71 H 8.44). Titration mit 0.1*n*NaOH gegen Phenolphthalein ergab ein Äquiv.-Gew. 450. Dinitrophenylhydrazin gab in alkohol. Lösung keine Reaktion.

## 74. Otto Kruber und Rudolf Oberkobusch: Über neue Bestandteile des Steinkohlenteer-Pechs

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

(Eingegangen am 28. Januar 1952)

Aus der um 470° siedenden Pechfraktion des Steinkohlenteers wurden zwei neue Verbindungen abgeschieden und als 3.4-Benzofluoranthen und 1-Oxo-1.2-dihydro-2-aza-pyren gekennzeichnet.

Aus den Destillaten des Steinkohlenteers kann man keine Schlüsse auf die Zusammensetzung des Rückstandes der Teerdestillation ziehen. Das Pech ist bekanntlich frei von Phenolen und seitenkettenträgenden Verbindungen und

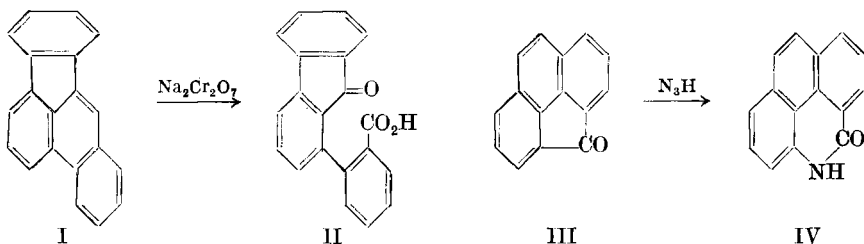
besteht aus einem Gemisch hochkondensierter Kohlenwasserstoffe mit reichlichen Mengen an Heterocyklen<sup>1)</sup>.

Sowohl durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf i. Vak. als auch durch direkte Destillation bei gutem Vakuum (2–4 Torr) lassen sich etwa 50 % des sog. Normalpechs (Erstp. nach Krämer-Sarnow etwa 65–70°) ohne besondere Schwierigkeiten übertreiben. In beiden Fällen liegen die Siedepunkte der letzten Fraktionen über 500°. Die Zusammensetzung der Destillate ist zweifellos verschieden, da bei der Wasserdampfdestillation ein Teil der am höchsten schmelzenden und am schwersten flüchtigen Bestandteile zurückbleibt, was für spätere adiabatische Destillationen wünschenswert ist, um ein Verstopfen der Kolonnen durch Kristallisationen zu vermeiden. Wir wählten daher diesen Weg der Aufarbeitung. Die Wasserdampfdestillate wurden durch eine einfache Redestillation aus einer mit einem kurzen Aufsatz versehenen Eisenblase in mehrere Fraktionen zerlegt.

Nach Abtrennung der Chrysen-Fraktion<sup>1)</sup> wurde die von 450 bis 500° siedende Fraktion, welche man nach dem sie am besten kennzeichnenden, schwer löslichen Kohlenwasserstoff als die Piceen-Fraktion des Steinkohlenteer-Pechs bezeichnen kann, untersucht.

Die Hauptmenge des Rohpiceins läßt sich durch Abnutschen des zuvor mit Xylol verdünnten Pechdestillats entfernen, wodurch die weitere Destillation erleichtert wird. Durch Destillation mit adiabatisch arbeitenden Laboratoriumskolonnen besonderer Bauart mit etwa 12–15 theoretischen Böden bei hohem Vakuum wurden zur chemischen Weiterverarbeitung geeignete Fraktionen von 5–7° Siedebreite erhalten.

Mit Hilfe der früher beschriebenen Kaliumhydroxydschmelze<sup>1)</sup> bei 230 bis 240° wurden die rein aromatischen Kohlenwasserstoffe von den aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen, welche Kaliumverbindungen bilden, und den Heterocyklen, die mit Kaliumhydroxyd aufgespalten werden, abgetrennt. Unter den zuerst genannten aromatischen Kohlenwasserstoffen konnte durch stufenweise Fällung mit Pikrinsäure der um 470° siedenden Vorlauf-Fractionen der Benzpyrene neben einem noch unbekanntem Kohlenwasserstoff



$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$  vom Schmp. 216–217° ein weiterer, in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 168° kristallisierender Kohlenwasserstoff der gleichen Summenformel aufgefunden werden, welcher sich als identisch mit dem synthetisch dargestellten<sup>2)</sup> 3.4-Benzo-fluoranthen (I) erwies. Bei der Oxydation mit

<sup>1)</sup> O. Kruber, B. 74, 1690 [1941].

<sup>2)</sup> I.G. Farbenindustrie A.-G., Engl. Pat. 459108 [1936].

Natriumbichromat erhält man daraus *o*-[Fluorenyl-(1)]-benzoesäure (II). 3.4-Benzo-fluoranthen kommt in weit größerer Menge im Steinkohlenteer-Pech vor als die Benzpyrene.

Das Picen, das schon vor einer Reihe von Jahren im Steinkohlenteer nachgewiesen wurde<sup>3)</sup>, ist nur schwer ganz rein zu erhalten. Einen stickstoffhaltigen, sehr hoch, bei 342° schmelzenden Begleitstoff des Picens ermittelten wir in Gestalt eines Carbostyrils, welches bei der oben genannten Kaliumhydroxydschmelze eine Kaliumverbindung bildet. Es ist ein Ringhomologes des in der Chrysen-Fraktion vorkommenden Phenanthridons und ist als 1-Oxo-1.2-dihydro-2-aza-pyren (IV) zu bezeichnen. Bei der Zinkstaubdestillation geht es in eine Base der Bruttoformel  $C_{15}H_9N$  über, welche nach ihrem Schmelzpunkt und dem ihres Jodmethylats mit der vor 50 Jahren von E. Vongerichten<sup>4)</sup> als Thebenidin bezeichneten Base identisch ist. Das oben genannte Carbostyryl ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Es läßt sich in übersichtlicher Reaktion aus dem Keton des 4.5-Methylen-phenanthrens (III)<sup>5)</sup> nach der Reaktion von K. F. Schmidt<sup>6)</sup> in der gleichen Weise herstellen, wie man aus Fluorenon mit Stickstoffwasserstoffsäure Phenanthridon erhält.

#### Beschreibung der Versuche

1 kg Pechdestillat der Siedegrenzen 463–470°, erhalten durch zweimalige Rektifikation mit adiab. Kolonnen von 12–15 theoret. Böden, wird mit der gleichen Menge Kaliumhydroxyd 5 Stdn. in einer eisernen Rührblase auf 235–240° erhitzt.

Der mit Kaliumhydroxyd nicht in Reaktion tretende Anteil (600 g), welcher vorwiegend aus rein arom. Kohlenwasserstoffen besteht, wird destilliert und nach Verdünnung mit der doppelten Gewichtsmenge Toluol in 4 Anteilen mit jeweils 150 g Pikrinsäure (gelöst in je 450 ccm Toluol) versetzt.

Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{12}$ : Dieser bisher noch nicht beschriebene Kohlenwasserstoff wurde aus dem Pikrat der ersten Fällung gewonnen, welches zuvor durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Toluol gereinigt war. Ausb. an Kohlenwasserstoff 46 g; schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 216°.

$C_{20}H_{12}$  (252.3) Ber. C 95.20 H 4.80 Gef. C 95.12 H 4.66

Das Pikrat kristallisiert aus Toluol in bronzefarbenen Nadeln vom Schmp. 155–156°.

$C_{20}H_{12} \cdot C_6H_5N_3O_7$  (481.4) Ber. N 8.71 Gef. N 8.79

Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Natriumbichromat in essigsaurer Lösung erhält man ein Chinon der Formel  $C_{20}H_{10}O_2$ , das aus Eisessig in großen, glänzenden, roten Nadeln kristallisiert und bei 226° schmilzt. Mit *o*-Phenylendiamin tritt keine Kondensation zum Azin ein, so daß kein *o*-Chinon vorliegen kann. Ein weiterer oxydativer Abbau des Chinons gelang bisher nicht.

$C_{20}H_{10}O_2$  (283.3) Ber. C 85.09 H 3.58 Gef. C 85.14 H 3.60

3.4-Benzo-fluoranthen (I): Aus der 2. und 3. Fällung der Pikrate wurde ein weiterer Kohlenwasserstoff der gleichen Formel  $C_{20}H_{12}$  nach der Zerlegung des mehrfach umgelösten Pikrates gewonnen; Ausb. 37 g. Sein Pikrat schmilzt rein bei 155–156°, der Kohlenwasserstoff bei 168°; er kristallisiert aus Toluol in langen, verfilzten, farblosen Nadeln. Er erwies sich durch Vergleich mit synthet. Produkt<sup>7)</sup> als 3.4-Benzo-fluoranthen.

$C_{20}H_{12}$  (252.3) Ber. C 95.20 H 4.80 Gef. C 95.38 H 4.57

<sup>3)</sup> Ges. für Teerverwertung m.b.H., Pat.-Anm. G. 2133 IV D 12 r [1942].

<sup>4)</sup> B. 34, 770 [1901].

<sup>5)</sup> O. Kruber, B. 67, 1004 [1934].

<sup>6)</sup> Org. Reactions, Vol. III, 307.

<sup>7)</sup> Die Synthese wurde von Hrn. Dr. H. G. Franck ausgeführt.

*o*-[Fluorenonyl-(1)]-benzoesäure (II): 2 g des in 100 ccm Eisessig gelösten Kohlenwasserstoffes I wurden unter Rühren bei 60° mit einer Eisessig-Lösung von 7.2 g Natriumbichromat versetzt. Nach 5 Stdn. wurde mit Wasser verdünnt, das in gelben Flocken ausgefallene Oxydationsprodukt abgesaugt (2 g) und aus 20 ccm Toluol umgelöst; Prismen vom Schmp. 203°.

$C_{20}H_{12}O_3$  (300.3) Ber. C 79.99 H 4.03 Gef. C 79.82 H 3.94

1-Oxo-1.2-dihydro-2-aza-pyren (IV): 1.8 kg einer zwischen 474 und 480° übergehenden Pech-Fraktion wurden mit der gleichen Menge techn. Kaliumhydroxyds in einer eisernen Rührblase 3 Stdn. bei 230° verschmolzen. Nach dem Erkalten wurde die oben auf befindliche feste Schicht der unangegriffen gebliebenen aromatisierten Kohlenwasserstoffe entfernt; die darunter abgesetzte Schicht der bei der Schmelze entstandenen Kaliumverbindungen wurde nach Zerkleinerung und Auskochen mit vorgetrocknetem Xylol unter Rühren in kochendes Wasser eingetragen. Nach dem Erkalten wurde das halb feste, klebrige und schmierige Schmelzprodukt in Xylol aufgenommen und nach Vertreiben des Lösungsmittels überdestilliert (555 g). Die leichter löslichen Anteile wurden durch Umlösen aus Xylol entfernt. Der sehr schwer lösliche Rückstand ergab beim Umlösen aus der 50–70fachen Menge Pyridinbasen vom Sdp. 140–160° lange, weiße Nadeln vom Schmp. 342° (unkorr.) (8 g), die in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind.

$C_{15}H_9ON$  (219.2) Ber. C 82.17 H 4.14 N 6.39 Gef. C 82.41 H 4.07 N 6.11

Durch Zinkstaubdestillation erhält man daraus eine in weißen Nadelchen kristallisierende Base der Formel  $C_{15}H_9N$  vom Schmp. 152°.

$C_{15}H_9N$  (203.2) Ber. N 6.90 Gef. N 7.17

Das Jodmethylat schmilzt, wie bei Vongerichten<sup>4)</sup> angegeben, gegen 240°.

Synthese des 1-Oxo-1.2-dihydro-2-aza-pyrens: In einem mit Rührvorrichtung und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben, dessen eine Öffnung mit einer mit Schwefelsäure gefüllten Waschflasche verbunden ist, wird die Lösung von 10 g des Ketons von 4.5-Methylen-phenanthren (III) in 180 ccm Chloroform mit 35 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und auf 0° abgekühlt. Unter ständigem Rühren wird die Chloroform-Lösung von 2.2 g Stickstoffwasserstoffsäure (aus Natriumazid und Schwefelsäure) tropfenweise zugegeben. Das Einsetzen der Reaktion läßt sich bald durch das Auftreten eines mäßigen Stickstoffstromes in der Waschflasche erkennen (Dauer etwa 1 Stde.). Unter Erwärmung auf Zimmertemperatur wird noch einige Zeit gerührt und dann die Schwefelsäureschicht in Eiswasser gegeben. Es bildet sich ein flockiger Niederschlag, der abgesaugt, getrocknet und i. Vak. destilliert wird. Nach dem Umkristallisieren aus Pyridin scheidet sich 1-Oxo-1.2-dihydro-2-aza-pyren in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 342° (unkorr.) ab. Der Misch-Schmelzpunkt mit der aus Steinkohlenteer-Pech abgetrennten Verbindung zeigt keine Erniedrigung.

## 75. Muvaffak Seyhan: Notiz über einige Komplexbildner der Azomethin-Reihe\*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 5. Februar 1952)

Es werden die Darstellung zweier Azomethine und deren Uran-Komplexe beschrieben.

Bekanntlich sind *o*-Oxy-azo-Verbindungen und *o*-Oxy-azo-methine ausgesprochene Komplexbildner<sup>1)</sup>. Zwei neue Azomethine, die in einem anderen Zusammenhang synthetisiert wurden, nämlich Chinolin-aldehyd-(2)-*o*-oxy-

\*) Meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. R. Wizinger, Basel, möchte ich an dieser Stelle für seine wertvollen Anregungen herzlichst danken.

<sup>1)</sup> Unter zahlreichen Literaturquellen s. z. B. P. Pfeiffer und Mitarb., Journ. prakt. Chem. [2] 149, 217 [1937].