

β -Amino- β -[β -naphthyl]-propionsäure (X): In eine auf 60° erhitzte Natrium-äthylat-Lösung aus 0.46 g Natrium (0.02 Mol) und 16 ccm absol. Alkohol wurde unter Umschütteln eine 60° warme wäbr. Lösung von 1.39 g Hydroxylamin-hydrochlorid (0.02 Mol) in 0.2 ccm Wasser zugefügt. Nach schnellem Abkühlen wurde vom abgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert, dieses mit 2 ccm absol. Alkohol gewaschen und das Filtrat mit 1.8 g β -[β -Naphthyl]-acrylsäure (0.009 Mol)¹⁷⁾ 4 1/2 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht. Schon nach etwa 45 Min. schieden sich weiße Kristalle ab. Aus 50-proz. wäbr. Alkohol 0.6 g weiße, glitzernde Blättchen (30% d.Th.) von X vom Schmp. 230 bis 231° (Zers.).

$C_{13}H_{13}O_2N$ (215.2) Ber. C 72.54 H 6.09 N 6.51 Gef. C 72.76 H 6.16 N 6.47

X ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol etwas leichter löslich. Bei der Mikrohydrierung wurden je Mol. Sbst. 5.07 Moll. Wasserstoff aufgenommen.

Beim Erhitzen von 0.1 g X mit 2 ccm konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 160° während 2 Tagen entstanden 0.08 g eines stickstoff-freien, festen, dunkelbraunen Zersetzungsproduktes.

4-[α -Thienyl]-dihydrouracil (XI): Das aus 6.5 g β -[α -Thienyl]-acrylsäure¹⁸⁾ (0.04 Mol) und 3.0 g Harnstoff (0.05 Mol) nach 5stdg. Erhitzen auf 190° erhaltene, ölige Reaktionsprodukt wurde in 15 ccm heißem Alkohol suspendiert und das Ungelöste aus Pyridin umkristallisiert; 0.1 g hellgelbe Drusen von XI. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pyridin und Sublimieren bei 220°/10⁻³ Torr weiße Blättchen vom Schmp. 242 bis 243°. In Pyridin leicht, in Alkohol sehr schwer löslich, in Wasser unlöslich.

$C_8H_8O_2N_2S$ (196.2) Ber. C 48.96 H 4.11 N 14.27 Gef. C 49.15 H 4.20 N 14.37

Das alkohol. Filtrat von XI wurde mit 5 ccm Wasser versetzt, wobei sich 0.4 g hellgelbe Kristalle ausschieden. Bei 210°/10⁻³ Torr sublimierten weiße Prismen vom Schmp. 225–226°. Aus den Analysenwerten wurde geschlossen, daß β -[α -Thienyl]-acrylsäureamid vorlag.

C_7H_7ONS (153.2) Ber. C 54.88 H 4.61 N 9.14 Gef. C 54.55 H 5.00 N 9.35

Bei weiterem Versetzen des alkohol.-wäbr. Filtrats mit 50 ccm Wasser erhält man bei 0° 0.7 g hellgelbe Kristalle. Nach zweimaliger Sublimation bei 140°/10⁻³ Torr weiße Drusen vom Schmp. 155–156°. Wahrscheinlich handelt es sich hier um das isomere β -[α -Thienyl]-acrylsäureamid.

C_7H_7ONS (153.2) Ber. C 54.88 H 4.61 N 9.14 Gef. C 54.68 H 4.64 N 9.15

85. Otto Kruber, Rudolf Oberkobusch und Ludwig Rappen: Über das 10.11- und 11.12-Benzo-fluoranthen im Steinkohlenteer-Pech

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

(Eingegangen am 23. Dezember 1952)

Aus dem Steinkohlenteer-Pech wurden im Siedebereich von 470 bis 480° zwei weitere Kohlenwasserstoffe abgetrennt, die sich als 10.11- bzw. 11.12-Benzo-fluoranthen erwiesen.

Vor kurzem¹⁾ wurde über die Auffindung des 3.4-Benzo-fluoranthens und eines noch nicht aufgeklärten Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{12}$ vom Schmp. 216° im Siedebereich um 470° des Steinkohlenteer-Pechs berichtet. Es gelang jetzt,

¹⁸⁾ Dargestellt aus α -Thienylaldehyd (Org. Syntheses 29, 31, 87 [1949] u. Malonsäure nach G. Barger u. A. P. T. Easson, J. chem. Soc. [London] 1938, 2100.

¹⁾ O. Kruber u. R. Oberkobusch, Chem. Ber. 85, 434 [1952].

diesen ebenfalls als ein Homologes des Fluoranthens, und zwar als 11.12-Benzo-fluoranthen (I) zu identifizieren*).

Im gleichen Siedebereich konnte noch ein weiterer, gelber Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{12}$ vom Schmp. 165° abgetrennt werden, der sich als 10.11-Benzo-fluoranthen (II) erwies.



Der Konstitutionsbeweis wurde in beiden Fällen durch Vergleich mit den entsprechenden Syntheseprodukten geführt, die uns freundlicherweise von Mr. M. Orchin, U.S. Bureau of Mines, Bruceton, Pa., zugesandt wurden, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

Von den 4 isomeren Benzo-fluoranthenen bliebe somit nur noch das 2.3-Benzo-fluoranthen im Pech aufzufinden, was aber bisher nicht gelungen ist.

Bezüglich der Menge zeigte es sich, daß entsprechend dem verhältnismäßig großen Vorkommen des Fluoranthens im Steinkohlenteer auch seine Benzo-homologen in der unterhalb der Benzopyrene siedenden Pech-Fraktion einen breiten Raum einnehmen.

Beschreibung der Versuche

11.12-Benzo-fluoranthen (I): Die Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffes ist bereits beschrieben¹⁾); Sdp.₇₆₀ 480° , Schmp. 216° .

Bezüglich des Schmelzpunktes seines Pikrates ist in unserer früheren Mitteil.¹⁾ ein Druckfehler unterlaufen. Es schmilzt bei $170-171^{\circ}$, nicht bei $155-156^{\circ}$. Die Additionsverbindung mit Trinitrobenzol kristallisiert in goldgelben Nadeln vom Schmp. 182° . Der Misch-Schmelzpunkt des aus dem Teer-Pech gewonnenen Kohlenwasserstoffes ergibt mit dem synthetisch von M. Orchin und L. Reggel²⁾ hergestellten 11.12-Benzo-fluoranthene keine Erniedrigung.

Für das durch Oxydation erhaltene Chinon $C_{20}H_{10}O_2$ unbekannter Konstitution geben Moureu, Chovin und Pivod³⁾ einen Schmp. von $220-223^{\circ}$ an. Unser Präparat schmilzt in reiner Form — centimeterlange, dunkelrote Nadeln — bei 226° .

10.11-Benzo-fluoranthene (II): Die mit Hilfe einer adiabatischen Laboratoriumskolonne erhaltenen Pech-Fractionen der Siedegrenzen $470-480^{\circ}$ (1 kg) werden mit der gleichen Menge Kaliumhydroxyd bei 230° 5 Stdn. in einer eisernen Rührblase verschmolzen. Der nicht mit Kaliumhydroxyd reagierende Anteil (600 g) wird in Xylol aufgenommen. Aus der dunkelgrün gefärbten Lösung scheiden sich nach kurzem Stehen drusenartig verwachsene Kristalle von 11.12-Benzo-fluoranthene aus, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Toluol rein sind und bei 216° schmelzen (50 g).

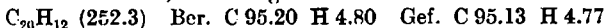
* Anm. b. d. Korrektur (8. 4. 1953): Wie uns erst nach Einsendung dieser Arbeit durch ein Referat (Angew. Chem. **65** [1953]), bekannt wurde, ist 11.12-Benzo-fluoranthene (I) inzwischen auch unabhängig von uns von A. S. Harris (Nature [London] **170**, 461 [1952]) im Steinkohlenteer identifiziert worden.

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **69**, 505 [1947].

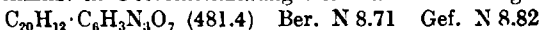
³⁾ C.R. hebdom. Séances Acad. Sci. **223**, 951 [1946].

Die filtrierte Xylol-Lösung wird eingengt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Das Destillat (480 g) ist feinkristallin, aber klebrig und von tiefgelber Farbe. Es wird in Toluol gelöst und einer stufenweisen Kristallisation unterworfen.

Das erste Kristallisat besteht aus einem Gemisch von 11.12-Benzo-fluoranthen und 3.4-Benzo-fluoranthen (welches gegebenenfalls mit Hilfe der Pikrate getrennt werden kann). Die folgenden 3 Kristallisate enthalten vorwiegend 3.4-Benzo-fluoranthen. Hieraus läßt sich der reine Kohlenwasserstoff durch Umkristallisieren aus Benzol + Alkohol gewinnen. Die Intensität der Gelbfärbung nimmt bei jedem weiteren Kristallisat stark zu. Durch weitere fraktionierte Kristallisationen aus Benzol + Äthanol gelingt es schließlich, eine gelbe Verbindung vom Schmp. 158—163° zu isolieren, welche erneut chromatographisch über Aluminiumoxyd gereinigt wird und schließlich in gelben Blättchen vom Schmp. 164—165° kristallisiert; Ausb. 3 g.



Das Pikrat schmilzt in Übereinstimmung mit den Literaturangaben bei 194—195°.



Die Komplex-Verbindung mit Trinitrobenzol schmilzt bei 220—220.5° und gibt mit der gleichschmelzenden Komplex-Verbindung aus synthet. 10.11-Benzo-fluoranthen und Trinitrobenzol⁴⁾ keine Schmp.-Erniedrigung.

86. Rudolf Grewe und Günter Rockstroh: Die Verlängerung der Kohlenstoffkette der Glucose am nichtreduzierenden Ende

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Kiel]

(Eingegangen am 16. Dezember 1952)

Das 6-Tosylat der 1.2-Isopropyliden-glucose tauscht bei der Behandlung mit Kaliumcyanid den Tosylat-Rest gegen die Cyangruppe aus. Aus dem entstehenden 6-Cyanhydrin sind verschiedene Verbindungen mit 7 Kohlenstoffatomen in gerader Kette zugänglich. Ihre Konstitution wird durch Abbau zur *d*-Äpfelsäure bewiesen.

Die Ester der *p*-Toluolsulfonsäure haben in der Zuckerchemie eine große präparative Bedeutung. Bei der Behandlung mit Ammoniak¹⁾ gehen sie in die entsprechenden Amino-Verbindungen über. Mit Alkalirhodanid²⁾ oder mit thioessigsäuren Salzen³⁾ wird ein schwefelhaltiger Rest in das Zuckermolekül eingeführt. In diesen Fällen ist der Tosylat-Rest ähnlich wie ein Halogenatom im ganzen austauschbar. Diese Besonderheit der Tosylate zeigt sich auch in ihrem Verhalten gegenüber Alkali. Steht neben dem Tosylat-Rest eine freie Oxygenuppe, so wird der Ester nicht zum Glykol „verseift“, sondern es bildet sich ein Derivat des Äthylenoxyds⁴⁾. Fehlt eine nachbarständige Oxygenuppe, so läßt sich je nach der Natur des übrigen Zucker-Anteils entweder ein größerer Äther-Ring⁵⁾ oder eine olefinische Doppelbindung⁶⁾ erzeugen. Erhitzt man dagegen Zucker-Tosylate im Einschlußrohr mit Kaliumfluorid in Methanol oder mit Natriumjodid in Aceton, so wird der Tosylat-Rest gegen Fluor⁷⁾ oder Jod⁸⁾ ausgetauscht, und man erhält die entsprechenden Zucker-fluor- bzw. jodhydrine. Diese Reaktion ist vergleichbar mit der bekannten

⁴⁾ M. Orchin u. L. Reggel, J. Amer. chem. Soc. **73**, 436 [1951].

¹⁾ H. Ohle u. R. Lichtenstein, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2905 [1930].

²⁾ A. Müller u. A. Williams, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 698 [1941].

³⁾ J. H. Chapman u. L. N. Owens, J. chem. Soc. [London] **1951**, 579.

⁴⁾ H. Ohle u. L. V. Vargha, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2435 [1929].

⁵⁾ H. G. Fletcher u. C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **72**, 886 [1950].

⁶⁾ F. Weygand u. H. Wolz, Chem. Ber. **85**, 257 [1952].

⁷⁾ B. Helferich, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1807 [1941].

⁸⁾ J. W. Oldham u. J. K. Rutherford, J. Amer. chem. Soc. **54**, 366 [1932].