

161. Hans von Euler, Hans Hasselquist, G. Hanshoff und Armin Glaser: Verhalten der freien Methylengruppen in Chinonmethiden und in Fulvenen

[Aus dem Institut für organisch-chemische Forschung der Universität Stockholm]
(Eingegangen am 29. April 1953)

Bezüglich der freien Methylengruppe sind zwischen den untersuchten Chinonmethiden und Tetraphenyl-fulven folgende Unterschiede hervorzuheben: In dem als Chinonmethid untersuchten Methylen-anthron wird vermittels Chromtrioxyds die Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt. Tetrabromchinonmethid wird durch Chromtrioxyd unter Abspaltung eines Bromatoms in das 3.5.6-Tribrom-2-methyl-chinon-(1.4) übergeführt, während bei dem untersuchten Fulven (Tetraphenyl-fulven) der analoge Ersatz der Methylengruppe durch Sauerstoff nicht vermittels Chromtrioxyds, wohl aber vermittels Nitroso-dimethylanilins durchgeführt werden kann.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Methylen-anthron wurde eine Substanz $C_{15}H_{11}ON$ erhalten, in welcher an die Methylengruppe OH und NO_2 angelagert ist.

Für die durch Einwirkung von Butadienen auf Tetraphenyl-fulven erhaltenen Addukte wird eine Spiran-Struktur angenommen.

Die schon vor fast 50 Jahren von Th. Zinke¹⁾ und K. v. Auwers, dann von R. Pummerer und in neuerer Zeit besonders von K. Hultzsich²⁾ studierten Chinonmethide spielen bei dem in der Wärme erfolgenden Übergang der Resole in Resite (Bakelite) eine wesentliche Rolle, die in früheren Arbeiten dieses Institutes³⁾ besprochen wurde. Die endgültige Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Chinonmethide ist durch ihre große Neigung zur Polymerisation erheblich erschwert.

In der vorliegenden Arbeit sollte rein experimentell verglichen werden, wie sich die Methylengruppe einerseits in Chinonmethiden, andererseits in Fulvenen gegen verschiedene Reagenzien verhält; sie ist in beiden Molekülarten recht stabil.

1.) Umsetzungen von Chinonmethiden⁴⁾

a) Oxydation: Über die Oxydation dieser Methide durch freien oder gebundenen Sauerstoff liegen noch wenig Angaben vor. Wir haben Methylen-anthron zu Anthrachinon oxydiert. Biphenylen-äthylen wird nach H. Wie-

¹⁾ Th. Zinke u. C. v. Hohorst, Liebigs Ann. Chem. **353**, 357 [1907].

²⁾ K. Hultzsich, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 898, 1539 [1941], J. prakt. Chem. [2] **158**, 275 [1941], Chemie der Phenolharze, Springer-Verlag, 1950; R. Pummerer u. E. Cherbuliez, Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 1392 [1919].

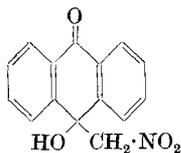
³⁾ H. v. Euler, E. Adler u. J. C. Cedwall, Arkiv Kemi **14** A, Nr. 14 [1941]; E. Adler, H. v. Euler u. J. C. Cedwall, ebenda **15** A, Nr. 7 [1941]; H. v. Euler, E. Adler, H. Hasselquist u. M. Lundin, ebenda **18** A, Nr. 7 [1944]; H. v. Euler, Angew. Chem. **54**, 458 [1941].

⁴⁾ An Naphthochinon-methid haben wir in einer vorangehenden Arbeit (Arkiv Kemi **6**, Nr. 20 im Druck) untersucht: a) die Einwirkung von Diazomethan, die zu einem gelben, amorphen Pulver $C_{10}H_{10}O_2$ führt, b) die Einwirkung von Nitrilanin, die goldglänzende Nadeln vom Schmp. 235° ergab.

land und O. Probst⁵⁾ durch Sauerstoff in Fluorenon und Formaldehyd gespalten unter primärer Bildung eines monomolekularen Peroxydes. Während das Tetrabrombenzochinon durch Chromtrioxyd eine Ringsprengung erleidet, erhielten wir bei analoger Oxydation des Tetrabromchinonmethides mit Chromtrioxyd kein definiertes Oxydationsprodukt. Anscheinend wird die Methylengruppe oxydativ abgespalten; daneben wurde 3.5.6-Tribrom-2-methyl-benzochinon-(1.4) erhalten⁶⁾, was der Hydrolyse eines Brom-Atoms entspricht.

b) Diensynthesen: Chinonmethide können – soweit sie in monomerem Zustand vorliegen – eine Diensynthese in der zuerst an *p*-Benzochinon bekannt gewordenen Form⁷⁾ erfahren. An der Methylengruppe des Chinonmethides eintretende Diensynthesen sind zuerst in einer Patentschrift der I.G. Farbenindustrie A.G.⁸⁾ beschrieben worden. Mit dem als Chinonmethid aufzufassenden Methylen-anthron und Maleinsäureanhydrid hat E. Clar⁹⁾ eine Diensynthese durchgeführt, bei welcher das Maleinsäureanhydrid am C-Atom des Methylens angreift; sie führt zur Bildung eines Benzanthron-dicarbonsäure-anhydrides. Über die Diensynthese an Biphenylen-äthylen schreiben Wieland und Probst⁵⁾: „Die Addition verläuft zwar langsam und bedarf eines Stabilisierungsmittels zum Schutz des Kohlenwasserstoffes gegen Polymerisation“. Wir haben 2.5-Dimethyl-hexadien-(2.4) zum Addukt vom Schmp. 200° umgesetzt.

c) Umsetzung mit Nitroso-dimethylanilin: Als verhältnismäßig stabiles, monomeres Chinonmethid bildet das Methylen-anthron ein geeignetes Material zum Studium der freien Methidgruppe. Nitroso-dimethylanilin liefert mit Methylen-anthron schwarze, glänzende Nadeln vom Schmp. 141–142°.



I

Diese Verbindung erwies sich als identisch mit der Substanz $C_{22}H_{18}ON_2$, die nach der Vorschrift von F. Kaufler und W. Schuchannek¹⁰⁾ aus Anthron und Nitroso-dimethylanilin erhalten wird. Aus dem Methylen-anthron wird also durch Nitroso-dimethylanilin die Methylengruppe verdrängt.

d) Einwirkung von Salpetersäure: Durch diese entstehen zwei Substanzen, von welchen wir der einen auf Grund ihrer Zusammensetzung $C_{15}H_{11}O_4N$ die Struktur I zuschreiben.

Beim Erhitzen dieser Substanz über den Schmelzpunkt erfolgt eine Spaltung in Antrachinon und in eine bei dieser Temperatur gasförmige Verbindung, welche wir einstweilen als Nitromethan ansehen.

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. **530**, 274 [1937].

⁶⁾ Vergl. Th. Zinke u. W. Klostermann, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 679 [1907].

⁷⁾ H. v. Euler u. K. Josephson, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 822 [1920]; H. v. Euler, H. Hasselquist u. A. Glaser, Arkiv Kemi **3**, Nr. 1 und Nr. 6 [1950].

⁸⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 591496 und 597325.

⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1686 [1936]; K. Alder u. E. Räden, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 920 [1941].

¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 525 [1927].

2.) Umsetzungen mit Fulvenen

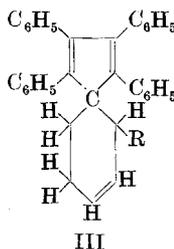
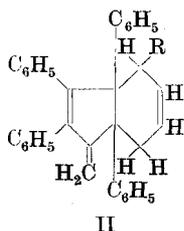
Wegen der großen Polymerisationsneigung der einfachen Fulvene haben wir unsere Versuche mit Tetraphenyl-fulven ausgeführt.

a) Oxydation: Mit Benzoylperoxyd trat in Chloroform-Lösung keine Oxydation ein, auch nicht i. Ggw. von Vanadat als Katalysator; auch UV-Bestrahlung gab kein Anzeichen für eine Bildung freier Radikale oder eines Photo-oxydes¹¹⁾ und einer sich daraus ergebenden Oxydation. Kaliumpermanganat in Eisessig lieferte ein zähes Öl neben wenig amorpher Substanz. Salpetersäure ergab größere Mengen eines gelben, amorphen Oxydationsproduktes.

b) Diensynthesen: Fulvene wurden zuerst von K. Alder, F. W. Chambers und W. Trimborn¹²⁾ der Diensynthese unterworfen; sie sind in dieser Hinsicht außerordentlich reaktionsfähig, besonders Diphenyl-fulvene (K. Alder u. R. Rühmann¹³⁾). Wir haben zur Untersuchung der freien Methylengruppe Tetraphenyl-fulven mit drei Butadienen¹⁴⁾ kombiniert, nämlich mit 1-Methoxy-butadien, mit 1.3-Dimethyl-butadien und mit 1.4-Dimethyl-butadien. Mit diesen erhielten wir die folgenden Produkte:

Mit 1-Methoxy-butadien	$C_{35}H_{30}O$	Schmp.	224°
mit 1.3-Dimethyl-butadien	$C_{36}H_{32}$	„	170–171°
mit 1.4-Dimethyl-butadien	$C_{36}H_{32}$	„	186°

Die Zusammensetzung wäre mit der Struktur II vereinbar, entsprechend derjenigen der meisten aromatischen Dien-Derivate. Aber der Befund, daß unsere Verbindungen nicht mit Nitroso-dimethylanilin in Reaktion treten, spricht für die Spiran-Struktur (III).



Dabei ist unsicher, ob R die angegebene oder die entsprechende *p*-Stellung einnimmt.

Im Anschluß an die mit Tetraphenyl-fulven ausgeführten Diensynthesen haben wir auch die Umsetzung von 2.3.4.5-Tetraphenyl-cyclopentadienon (Cyclon) mit 1-Methoxy-butadien untersucht. Dem einen der Reaktionsprodukte, $C_{34}H_{28}O_2$ vom Schmp. 188°, dürfte eine II analoge Struktur zukommen.

¹¹⁾ C. Dufraisse u. M. Gérard, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **202**, 1859 [1936].

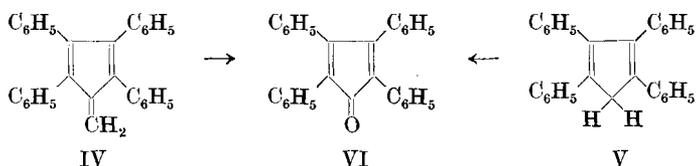
¹²⁾ Liebigs Ann. Chem. **566**, 27 [1950].

¹³⁾ Liebigs Ann. Chem. **566**, 1 [1950].

¹⁴⁾ Wir verdanken dieselben Hrn. Prof. W. Reppé, Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rh.

c) Umsetzung mit Nitroso-dimethylanilin: Tetraphenyl-fulven wurde mit Nitroso-dimethylanilin (entspr. dem oben beschriebenen Versuch mit Methyl-anthron) in Reaktion gebracht, und zwar i. Ggw. von Eisessig und Salzsäure. Durch Umkristallisieren des Produktes aus Benzol + Petroläther erhielten wir Tetraphenyl-cyclopentadienon in Form schwarzer, glänzender Kristalle vom Schmp. 218⁰. Andererseits wurde Tetraphenyl-cyclopentadien mit Nitroso-dimethylanilin kondensiert; das dabei entstehende Dimethylamino-anil des Tetraphenyl-cyclopentadienons erwies sich mit der von K. Ziegler und B. Schnell¹⁵⁾ unter anderen Bedingungen dargestellten Verbindung identisch. Sowohl aus IV wie aus V wurde also – und zwar im ersteren Fall unter hydrolytischer Abspaltung von Formaldehyd – das gleiche Endprodukt VI erhalten¹⁶⁾.

Im Anschluß an die obigen, mit Nitroso-dimethylanilin erhaltenen Ergebnisse wurde auch die Einwirkung von Isoamylnitrit auf Tetraphenyl-fulven untersucht, ohne daß ein Reaktionsprodukt nachgewiesen werden konnte (s. S. 975).



Beschreibung der Versuche

1.) Umsetzungen von Chinonmethiden

a) Oxydation von Tetrabromchinonmethid: 2.2 g Tetrabromchinonmethid wurden in 60 ccm Eisessig auf dem Wasserbad mit 4 g Chromtrioxyd erwärmt. Nach Beendigung der Gas-Entwicklung fiel durch Zusatz von 100 ccm Wasser ein gelbes Pulver aus, das, aus Chloroform umkristallisiert, lange, goldgelbe, bei 234–235⁰ schmelzende Nadeln ergab.

Die Verbindung, die in Wasser schwer, in Chloroform mäßig und in Eisessig leicht löslich ist, erwies sich als 3.5.6-Tribrom-2-methyl-benzochinon.

$C_7H_3O_2Br_3$ (358.7) Ber. C 23.4 H 0.84 Br 66.9 Gef. C 22.7 H 0.46 Br 65.7

Zum Vergleich wurde das Tetrabrombenzochinon ebenfalls mit Chromtrioxyd oxydiert. Auf Zusatz von 4 g Chromtrioxyd zu 1 g Tetrabrom-*o*-benzochinon in 10 ccm Eisessig tritt nach wenigen Minuten kräftige Reaktion ein. Gibt man nach Beendigung derselben Wasser im Überschuß zu, so fallen gelbe Kristalle aus, die nach Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Petroläther als große, gelbe Blätter vom Schmp. 102–103⁰ gewonnen werden. Dieselben sind leicht löslich in allen üblichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser; ihre alkohol. Lösung verbraucht Alkali.

$C_6H_2O_4Br_4$ (777.4) Ber. C 9.27 H 0.26 Br 82.24 Gef. C 8.98 H 0.33 Br 84.10

Als Reaktionsprodukt wird also Oktabrom-adipinsäure erhalten¹⁷⁾.

Oxydation des Methyl-anthrone: 0.5 g Methyl-anthron, in 15 ccm warmem (70⁰) Eisessig gelöst, wurden mit 1 g Chromtrioxyd versetzt. Dadurch stieg die Temperatur unter geringer Gas-Entwicklung rasch auf 100⁰. Nach einigen Minuten fiel eine krist. Substanz aus. Nach dem Erkalten entstand bei Zusatz von 50 ccm Wasser

¹⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 445, 275 [1925].

¹⁶⁾ Vergl. H. v. Euler, H. Hasselquist u. A. Glaser, Arkiv Kemi 6, im Druck.

¹⁷⁾ Vergl. Th. Zinke u. W. Klostermann, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 680 [1907].

eine stärkere Fällung, die aus Äthanol umkristallisiert wurde und sich durch den Schmelzpunkt und den Misch-Schmelzpunkt als Anthrachinon erwies. Die Methylengruppe war also oxydativ durch 1 Atom O ersetzt worden.

b) Diensynthese mit Tetrabrom-*o*-benzoquinon: 1 g des *o*-Chinons, in 2 ccm Benzol gelöst, wurde mit 0.4 ccm frisch dest. Dimethylhexadien versetzt. Unter Wärme-Entwicklung nahm die Lösung schnell eine dunkelblauviolette Farbe an, die in 10 Min. in Hellbraun überging. Nach Eiskühlung kristallisierte das Produkt in Form farbiger Prismen aus. Das Rohprodukt, aus Äthylacetat umkristallisiert, ergab den Schmp. 188–189°, der nach weiterem Umkristallisieren aus Benzol auf 199–200° stieg.

Die Verbindung ist in Methanol, Äthanol und Wasser schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich.

$C_{14}H_{14}O_2Br_4$ (533.9) Ber. C 31.49 H 2.75 Br 59.87 Gef. C 31.68 H 2.35 Br 59.53

c) Reaktion mit Nitroso-dimethylanilin: 950 mg Methylen-anthron, dargestellt nach den (leicht modifizierten) Methoden von K. H. Meyer¹⁸⁾ und von E. Clar¹⁹⁾, wurden zusammen mit der äquimolekularen Menge Nitroso-dimethylanilin in 20 ccm Äthanol und 10 ccm Pyridin unter Zusatz von 1 ccm Piperidin 1 Stde. auf 70° erwärmt. Aus der anfangs grünen, dann braunroten und schließlich rotvioletten Lösung schied sich ein Produkt ab, das nach Umkristallisieren aus Benzin und dann aus Äthanol schwarze, glänzende Nadeln vom Schmp. 141–142° bildete.

Für die mit diesem Produkt identische Substanz aus Anthron und Nitroso-dimethylanilin geben Kaufler und Schuchannek¹⁰⁾ den Schmp. 138–139° an; wir fanden bei der Wiederholung ihres Versuchs den Schmp. 139–140°.

d) Einwirkung von Salpetersäure auf Methylen-anthron: 250 mg Methylen-anthron wurden mit 2.5 ccm Eisessig und 2.5 ccm Salpetersäure (d 1.4) auf dem Wasserbad 30 Min. erhitzt. Zuerst löste sich das Methylen-anthron fast vollständig unter Gelbrot-Färbung, sodann begann das Reaktionsprodukt in Form gelber Rhomben auszukristallisieren. Nach dem Erkalten wurde das abgesaugte Reaktionsprodukt mit Eisessig gewaschen; Ausb. 116 mg. Die Substanz beginnt bei 263° unter Verfärbung zu sintern und schmilzt bei 270° unter Gas-Entwicklung. Wird die Lösung dieser Verbindung (Schmp. 270°) in Dioxan auf das halbe Volumen eingengt und dann mit der gleichen Menge Petroläther versetzt, so bleibt der Schmp. 270° und die Gas-Entwicklung unverändert.

$C_{16}H_{11}O_4N$ (269.2) Ber. C 66.91 H 4.12 N 5.23 Gef. C 67.69 H 4.40 N 5.13

Wurde die Verbindung 1–2 Min. auf 190° erhitzt, so sinterte sie unter leichter Verfärbung zusammen. Die so erhaltene Masse wurde mit etwas Äthylacetat verrieben, abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert; sie war dann N-frei und schmolz bei 280°. Auch der Misch-Schmelzpunkt mit Anthrachinon lag bei dieser Temperatur. Das Reaktionsprodukt der Salpetersäure mit Methylen-anthron wird also in Anthrachinon und (mit großer Wahrscheinlichkeit) Nitromethan gespalten.

Aus der Mutterlauge der beschriebenen Verbindung $C_{15}H_{11}O_4N$ wurde mit Wasser eine weitere Verbindung ausgefällt. Sie schmolz bei 178–179° unter Verfärbung, erstarrte aber wieder und schmolz dann erst bei 268°.

2.) Umsetzungen mit Fulvenen

a) Diensynthesen mit Tetraphenyl-fulven

Das Ausgangsmaterial wird über 2.3.4.5-Tetraphenyl-cyclopentadienon, das nach W. Dilthey und F. Quint²⁰⁾ aus Benzil und Dibenzylketon gewonnen wird, dargestellt. Das Pentadienon wird nach W. Dilthey und P. Huchtemann²¹⁾ in das 1-Methyl-tetraphenyl-cyclopentadien-ol-(1) übergeführt, das mittels einer Modifikation des Verfahrens von Dilthey und Huchtemann durch Eisessig und konz. Schwefel-

¹⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 420, 135 [1920].

¹⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1686 [1936].

²⁰⁾ J. prakt. Chem. [2] 236, 139 [1930].

²¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 154, 238, u. zw. 250 [1940].

säure in das Tetraphenyl-fulven (rote Nadeln vom Schmp. 210–211°) verwandelt wurde. Bei Verwendung von Schwefelsäure, die gute Ausbeuten liefert, ist auf genaues Auswaschen derselben zu achten.

Umsetzung mit 1-Methoxy-butadien: 1 g umkrist. Tetraphenyl-fulven wurde mit 3 ccm 1-Methoxy-butadien auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei das Fulven mit dunkelroter Farbe in Lösung ging. Nach 8 Min. war noch etwas Fulven ungelöst, aber das Reaktionsprodukt begann bereits in Form gelber Prismen auszukristallisieren, während die Lösung sich schwach orangerot färbte. Sie wurde nach 30 Min. durch Zusatz von Benzol zur Kristallisation gebracht. Die zunächst gelbrotten Prismen wurden durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol farblos und schmolzen bei 224° (unkorr.).

Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht löslich in Benzol, schwer in Methanol und in Wasser. Es löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe und kann auf Eis daraus wieder ausgefällt werden.

$C_{35}H_{30}O$ (466.6) Ber. C 90.09 H 6.48 CH_3O 6.65 Gef. C 90.29 H 6.57 CH_3O 6.46

Umsetzung mit 1.3-Dimethyl-butadien: 1 g Tetraphenyl-fulven wurde mit 3 ccm 1.3-Dimethyl-butadien im Bombenrohr bei 100° 1 Stde. erhitzt; dabei ging das Fulven mit bräunlicher Farbe in Lösung. Diese wurde auf dem Wasserbad eingengt und durch Zusatz von Alkohol zur Kristallisation gebracht. Das ausgeschiedene Produkt wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen.

Gelbe Kristalle vom Schmp. 152–153°; Ausb. 1.1 g. Nach Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol, Benzol und Äthylacetat (1:3:3) und Waschen mit einem Gemisch von Alkohol und Äthylacetat (6:4) wurden farblose Rhomben erhalten, die nach wiederholtem Umkristallisieren analysenrein waren und bei 170–171° schmolzen.

$C_{36}H_{32}$ (464.6) Ber. C 93.06 H 6.94 Gef. C 92.99 H 7.05

Leicht löslich in Benzol, Aceton, Äther, Chloroform, Äthylacetat und Petroläther, ziemlich schwer in Alkohol und Methanol. Die Verbindung löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit eosinroter Farbe und fluoresciert schwach.

Versuche, durch fraktionierte Kristallisation mögliche Isomere zu isolieren, blieben ohne positives Ergebnis.

Umsetzung mit 1.4-Dimethyl-butadien: 0.47 g Tetraphenyl-fulven wurden mit 2 ccm 1.4-Dimethyl-butadien im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Nach 1 Stde. war noch der größte Teil des Fulvens unumgesetzt, nach 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. war noch ein geringer Bodenkörper vorhanden und erst nach 4 Stdn. war alles gelöst. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde eingengt, mit einigen Tropfen Äthylacetat zur Kristallisation gebracht und mit Methanol versetzt. Die ausgefallene Kristallmasse wurde abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Die blaßgelbe Substanz schmilzt bei 158–165° unter Gelbrotfärbung; Ausb. 330 mg. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol + Äthanol (1:1) Schmp. 163–168° unter Verfärbung. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äthanol + Äthylacetat (1:1) konnte kein scharfer Schmelzpunkt erhalten werden. Die Verbindung begann bei 182° zu sintern und schmolz bei 186°, war aber erst bei 198° klar geschmolzen; dabei trat orangerote Verfärbung auf. Es ist anzunehmen, daß bei dieser Temperatur ein Zerfall in die Komponenten eintritt. Die Verbindung löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und fluoresciert schwach.

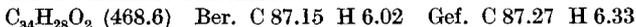
$C_{36}H_{32}$ (464.6) Ber. C 93.06 H 6.94 Gef. C 92.94 H 7.06

b) Diensynthese von 2.3.4.5-Tetraphenyl-cyclopentadienon (Cyclon) mit 1-Methoxy-butadien

1 g Cyclon wurde mit 3 ccm 1-Methoxy-butadien 45 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die durch das Cyclon stark dunkelrot gefärbte Lösung eine blaß gelbrote Farbe annahm. Die Reaktionslösung wurde nun i. Vak. eingengt und die entstehende bräunliche, klebrige Masse mit Äthylacetat verrieben, wonach das Reaktionsprodukt in Form farbloser Nadeln auskristallisierte. Diese Fraktion (A) enthielt 500 mg Substanz, die bei 169–175° eine rote Schmelze lieferte. Aus der Mutterlauge wurden noch weitere 50 mg der gleichen Verbindung erhalten.

Die gesamte Fraktion A wird durch Umkristallisieren aus Eisessig in Form größerer, verwachsener Aggregate von farblosen Nadeln erhalten, die bei 169° zu sintern beginnen, aber erst bei 188° schmelzen.

Diese Substanz ist schwer löslich in Petroläther und in Wasser, leicht in Benzol, Chloroform, Äthylacetat, Methanol und in warmem Eisessig, aus welchem sie sich beim Abkühlen wieder unverändert ausscheidet.



Aus der zunächst entstandenen bräunlichen, klebrigen Masse schied sich (außer der Fraktion A) noch bei längerem Stehen i. Vak. eine weitere Verbindung (B) in Form großer, farbloser Rhomben ab, die nach Abfiltrieren und Waschen mit etwas Äthylacetat bei 149–154° unter starker Rotfärbung schmolzen; Ausb. etwa 200 mg. Diese Fraktion B wurde durch Umkristallisieren aus Benzol + Petroläther in Form großer, farbloser Prismen vom Schmp. 157–158° erhalten. Die Prismen sind leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äthylacetat, Methanol und Eisessig, können aber aus dem letztgenannten nicht umkristallisiert werden. In der Wärme nimmt die essigsäure Lösung der aus Fraktion B gewonnenen Prismen durch Zersetzung eine rote Farbe an.

c) Umsetzung von Tetraphenyl-fulven mit Isoamylnitrit

Die Methylengruppe des Fulvens tritt leicht mit der Nitrosogruppe des Nitrosodimethylanilins in Reaktion; im Anschluß an diese mehrfach bestätigte Erfahrung²²⁾ haben wir die Umsetzung mit Isoamylnitrit untersucht. 0.250 g Tetraphenyl-fulven in 5 ccm Chloroform wurden mit 0.5 ccm Isoamylnitrit und 2 Tropfen alkohol. Salzsäure versetzt. Nach 5stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde das Chloroform abgedunstet und dann der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ein in Äthanol unlöslicher Teil erwies sich als Tetraphenyl-fulven, das nicht in Reaktion getreten war; der leichtlösliche Teil war eine amorphe, farblose Substanz vom Schmp. 70°, die unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln ist.

162. Rudolf Oberkobusch: Über die Basen des Steinkohlenteer-Pechs

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

(Eingegangen am 13. Juli 1953)

In den Basen des Steinkohlenteer-Pechs wurden 4 neue Verbindungen aufgefunden und gekennzeichnet.

Vor kurzem¹⁾ wurde über die Basen des Anthracenöls berichtet und eine Zusammenstellung aller bisher im Steinkohlenteer aufgefundenen Basen des Siedebereichs 310–395° gegeben. In der vorliegenden Arbeit soll über neue Basen der höhersiedenden, bereits zum Pech gehörenden Fraktionen des Teers berichtet werden.

Über die Zusammensetzung der Pechbasen ist wenig bekannt. Lediglich 2 Verbindungen sind bisher aufgefunden, das 1.2- und das 3.4-Benz-acridin²⁾. Daneben sind noch 2 weitere stickstoff- und sauerstoffhaltige Verbindungen zu nennen, die sowohl im neutral reagierenden wie im basischen Anteil des Pechs auftreten, das Phenanthridon³⁾ und das 1-Oxo-1.2-dihydro-2-aza-pyren⁴⁾.

²²⁾ W. Dilthey u. P. Huchtemann, J. prakt. Chem. [2] 254, 238 u. zw. 243 [1940].

¹⁾ O. Kruber u. R. Oberkobusch, Chem. Ber. 86, 309 [1953].

²⁾ O. Kruber, Ber. deutsch. chem. Ges. 74, 1688 [1941].

³⁾ O. Kruber, Ber. deutsch. chem. Ges. 72, 771 [1939].

⁴⁾ O. Kruber u. R. Oberkobusch, Chem. Ber. 85, 434 [1952].