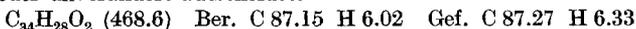


Die gesamte Fraktion A wird durch Umkristallisieren aus Eisessig in Form größerer, verwachsener Aggregate von farblosen Nadeln erhalten, die bei 169° zu sintern beginnen, aber erst bei 188° schmelzen.

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 Erfahrung<sup>22)</sup> 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 kurzem<sup>1)</sup> 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-acridin<sup>2)</sup>. Daneben sind noch 2 weitere stickstoff- und sauerstoffhaltige Verbindungen zu nennen, die sowohl im neutral reagierenden wie im basischen Anteil des Pechs auftreten, das Phenanthridon<sup>3)</sup> und das 1-Oxo-1.2-dihydro-2-aza-pyren<sup>4)</sup>.

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

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

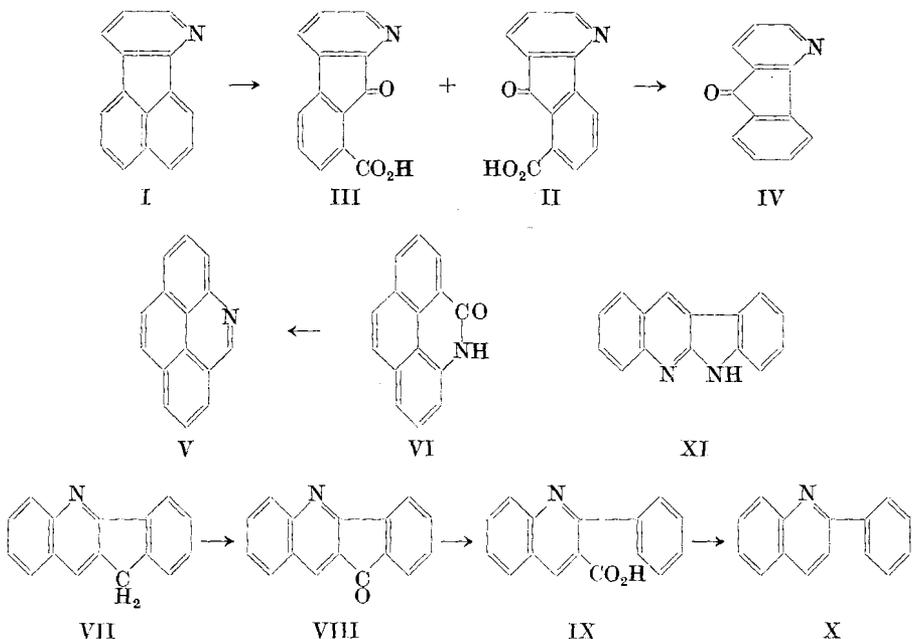
<sup>2)</sup> O. Kruber, Ber. deutsch. chem. Ges. 74, 1688 [1941].

<sup>3)</sup> O. Kruber, Ber. deutsch. chem. Ges. 72, 771 [1939].

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

Die Pyren-Nachlauf-Fraktion des Steinkohlenteers (Siedegrenzen 395–430°) enthält etwa 6–8% Basen, welche in üblicher Weise durch Extraktion mit verd. Schwefelsäure abzutrennen sind. Mit Hilfe einer adiabatisch arbeitenden Laboratoriumskolonnen von etwa 30 theoretischen Böden wurden sie durch Destillation in engsiedende (2–3°) Fraktionen zerlegt, die teils zähflüssig, teils kristallisiert waren. Durch fraktionierte Kristallisation der letzteren aus geeigneten Lösungsmitteln konnten daraus 10 Verbindungen in reiner Form isoliert werden, von denen nur 3 bisher bekannt waren. Von den 7 unbekannt Basen wurden jetzt 4 aufgeklärt.

1.) Im Siedebereich um 397° erwies sich eine in farblosen langen Nadeln kristallisierende Verbindung der Summenformel  $C_{15}H_9N$  als 13-Aza-fluoranthen (I). Der Konstitutionsbeweis wurde durch Abbau erbracht. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entstanden aus I 2 isomere stickstoffhaltige Ketocarbonsäuren nebeneinander (II+III), von denen II durch Decarboxylierung in das durch Synthese bekannte 4-Aza-fluoren (IV) übergeführt wurde.



2.) Eine weitere Verbindung gleicher Summenformel, die etwa 10° höher siedet, konnte als 1-Aza-pyren (V) gekennzeichnet werden. Diese in feinen, farblosen Nadeln kristallisierende Verbindung vom Schmp. 157–158° ist mit einem als Thebenidin bezeichneten Abbauprodukt des Thebenins identisch, das auch bei der Zinkstaubdestillation des schon früher im Teer aufgefundenen 1-Oxo-1,2-dihydro-2-aza-pyrens<sup>4)</sup> (VI) entsteht (2-Aza-pyren = 1-Aza-pyren).

3.) Eine bei 412° siedende Verbindung  $C_{16}H_{11}N$  vom Schmp. 169–170° konnte durch Abbau als 2.3-Benzo-4-aza-fluoren (VII) identifiziert wer-

den. Durch Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessig wurde die ebenfalls in farblosen, langen Nadeln kristallisierende Base quantitativ in das Keton VIII vom Schmp. 176° übergeführt. In schmelzendem Kaliumhydroxyd wird das Keton zu 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(3) (IX) aufgespalten, aus der man durch Decarboxylierung leicht das 2-Phenyl-chinolin (X) erhält.

4.) In der höchst siedenden Destillat-Fraktion (Sdp. > 400°) wurde eine Verbindung der Summenformel  $C_{15}H_{10}N_2$  isoliert, die aus Pyridin in langen Nadeln vom Schmp. 337° ausfällt. Sie erwies sich als 2.3-Benzo-1-aza-carbazol (XI) und ist identisch mit einer in der Literatur auch unter dem Namen Chinindolin bekannten Verbindung, einem Abbauprodukt des Isoindigos. Der Konstitutionsbeweis wurde durch Vergleich mit einem nach P. Friedländer und L. Sander<sup>5)</sup> dargestellten Präparat von Chinindolin erbracht. Der Misch-Schmelzpunkt der beiden Verbindungen wie auch der ihrer Acetyl-Derivate ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Von den neu aufgefundenen Verbindungen sind drei (V, VII und XI) die jeweils ersten Vertreter von Körperklassen, in denen jeweils zahlreiche Isomere möglich sind. Mit dem Vorhandensein dieser Isomeren im Teer muß gerechnet werden, wenn sie auch ihrer Menge nach im Vergleich zu den bisher aufgefundenen bis auf wenige Ausnahmen stark zurücktreten.

Von der unter 1 genannten Base, dem 13-Aza-fluoranthen, ist bereits ein solches Isomeres aufgefunden worden. Die erste und mengenmäßig überwiegende Monoaza-Verbindung des Fluoranthens ist das 1949 von O. Kruber<sup>6)</sup> aufgefundene etwas tiefersiedende 2-Aza-fluoranthen.

Wie schon bei seiner Auffindung beobachtet wurde, kommt das 2-Aza-fluoranthen offenbar in 2 Modifikationen vor, einmal in derben, bei 83° schmelzenden Tafeln, zum anderen in feinen Nadeln vom Schmp. 91–92°. (Die UV-Spektren<sup>7)</sup> beider Verbindungen wie auch ihre oxydativen Abbauprodukte sind identisch. Die bei 83° schmelzende Modifikation ist durch Umkristallisation aus Benzol unter bestimmten Bedingungen (Animpfen) in die höherschmelzende Form überführbar.)

Die folgende Zusammenstellung gibt die bis jetzt bekannten Basen des Steinkohlenteer-Pechs in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte wieder.

Tafel. Pech-Basen

Name	Sdp. <sup>760</sup>	Schmp.
13-Aza-fluoranthen .....	397	96–97°
1-Aza-pyren .....	407.5	157–158°
2.3-Benzo-4-aza-fluoren .....	412	169–170°
3.4-Benzo-acridin .....	434	107°
1.2-Benzo-acridin .....	440	131°
2.3-Benzo-1-aza-carbazol .....	~450	337°

## Beschreibung der Versuche

13-Aza-fluoranthen (I): Die Basen des Pyren-Nachlaufs werden in einer adiabatisch arbeitenden Laboratoriumskolonnen mit etwa 30 theoretischen Böden und einem Rücklaufverhältnis von 30:1 in Fraktionen von je 100 g zerlegt. Im Siedebereich von

<sup>5)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 648 [1924].

<sup>6)</sup> Chem. Ber. 82, 199 [1949].

<sup>7)</sup> Der Verfasser ist Hrn. Prof. W. Treibs für diese Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

393—398° sind die Destillate kristallin und zeigen Erstarrungspunkte um 60°. Während sich aus dem ersten Teil dieses kristallinen Bereichs durch Kristallisation aus Benzin + Benzol (80:20) reines 2-Aza-fluoranthen abscheiden läßt, wird im letzten Drittel auf die gleiche Weise eine Base  $C_{15}H_9N$  vom Schmp. 96—97° gewonnen, die aus Benzin + Benzol in langen, farblosen Nadeln kristallisiert (Ausb. 600 g aus 16 kg Rohbasen).

$C_{15}H_9N$  (203.2) Ber. C 88.64 H 4.46 N 6.89 Gef. C 88.67 H 4.50 N 6.93

Das Pikrat kristallisiert aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmp. 272°.

$C_{15}H_9N \cdot C_6H_5O_7N_3$  (432.3) Ber. N 12.95 Gef. N 12.81

Oxydation: 7 g der Base I werden unter Rühren bei 70—80° allmählich mit 1400 ccm 3-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt. Nach etwa 4 Stdn. tritt Entfärbung ein. Das Mangandioxyd wird abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und angesäuert, wobei ein gelb-bräunlicher Niederschlag ausfällt (5 g), der sich als Gemisch zweier stickstoffhaltiger Carbonsäuren erweist, von denen die Säure III i.Vak. verhältnismäßig leicht sublimierbar ist (Nadeln) und auf diese Weise schon ziemlich rein abgetrennt werden kann. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt die Säure scharf bei 225° (1 g).

$C_{13}H_7O_3N$  (225.1) Ber. C 69.33 H 3.13 N 6.22 Gef. C 69.60 H 2.98 N 6.49

Aus den Rückständen der Sublimation kann die Carbonsäure II gleicher Summenformel durch mehrfaches Umkristallisieren aus Eisessig in kurzen Nadeln vom Schmp. 234° gewonnen werden (2.5 g).

$C_{13}H_7O_3N$  (225.1) Ber. C 69.33 H 3.13 N 6.22 Gef. C 69.62 H 3.05 N 6.35

Durch Decarboxylierung mit Calciumoxyd erhält man ein braunes Öl, welches in Wasser aufgenommen wird (schwer löslich). Aus dem filtrierten wäbr. Auszug kristallisieren nach längerem Stehen farblose Nadeln vom Schmp. 137—138°, welche sich durch Mischprobe als 4-Aza-fluoren (IV) erwiesen.

1-Aza-pyren (V): Im Siedebereich um 405° werden die Destillate der oben beschriebenen Feinfraktionierung erneut fest. Die Erstarrungspunkte der einzelnen Fraktionen steigen auf etwa 90—100° maximal an. Aus den ersten Anteilen dieses kristallinen Bereichs läßt sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Toluol oder Alkohol 1-Aza-pyren in feinen Nadeln vom Schmp. 157—158° abscheiden. Ausb. 1 kg aus 16 kg Rohbasen.

$C_{15}H_9N$  (203.3) Ber. C 88.64 H 4.46 N 6.89 Gef. C 88.53 H 4.43 N 6.96

Pikrat: Gelbe Nadeln aus Eisessig vom Schmp. 250—251°. Die Base ist identisch mit dem Zinkstaub-Reduktionsprodukt des 1-Oxo-1.2-dihydro-2-aza-pyrens, dem 1-Aza-pyren.

2.3-Benzo-4-aza-fluoren (VII): Im Siedebereich um 412° zeigen die obengenannten an sich zähflüssigen Destillat-Fractionen nach Verdünnen mit der halben Gewichtsmenge Toluol krist. Ausscheidungen (50 g aus 400 g Destillat), die mehrfach aus Toluol + Benzin bis zur Konstanz des Schmelzpunktes bei 169—170° umkristallisiert werden. Farblose Nadeln von 2.3-Benzo-4-aza-fluoren (20 g).

$C_{16}H_{11}N$  (217.3) Ber. C 88.45 H 5.11 N 6.44 Gef. C 88.60 H 5.06 N 6.67

2.3-Benzo-9-oxo-4-aza-fluoren (VIII): 3 g der Base VII vom Schmp. 169—170° werden zusammen mit 3 g Natriumbichromat in 50 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt, bis Grünfärbung eingetreten ist (Dauer 3 Stdn.). Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Oxydationsprodukt VIII aus, welches abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wird; Ausb. 2.9 g feinkrist. Nadeln von VIII (Schmp. 176°).

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(3) (IX): 2 g des oben beschriebenen Ketons VIII werden in 20 g geschmolzenes Kaliumhydroxyd eingetragen und etwa 5 Min. verührt; die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst und die Lauge nach Filtration bis etwa  $pH$  5 angesäuert. Man saugt die sofort fest ausfallende Säure ab und kristallisiert aus Alkohol um. Farblose kleine Nadeln der Säure IX; Ausb. 0.8 g (Schmp. 231°).

$C_{16}H_{11}O_2N$  (249.3) Ber. C 77.09 H 4.45 Gef. C 77.19 H 4.31

2-Phenyl-chinolin (X): 0.5 g der Säure IX liefern beim Glühen mit Kalk die Verbindung X, welche nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol bei 83—84° schmilzt. Farblose Nadeln; Ausb. 0.2 g. Mit synthet. hergestelltem 2-Phenyl-chinolin vom Schmp. 83—84° tritt keine Schmp.-Erniedrigung ein.

2.3-Benzo-1-aza-carbazol (XI): Im Siedebereich 440–450° zeigten die Destillat-Fractionen beim Verdünnen mit Toluol ebenfalls krist. Ausscheidungen (5 g), welche sich nur äußerst schwer in Toluol lösten. Sie wurden daher aus Pyridin umkristallisiert und ergaben nach mehrfachem Umlösen lange Nadeln vom Schmp. 337°; Ausb. 1 g.

$C_{15}H_{10}N_2$  (218.3) Ber. C 82.55 H 4.63 N 12.82 Gef. C 82.79 H 4.53 N 13.01

Durch Kochen mit Acetanhydrid läßt sich daraus leicht eine *N*-Acetyl-Verbindung vom Schmp. 185° herstellen, welche bereits aus der erkalteten Acetanhydrid-Lösung in farblosen langen Nadeln kristallisiert. Summenformel und Schmelzpunkt der Base wie der Acetyl-Verbindung ließen vermuten, daß es sich um das synthetisch bereits lange bekannte 2.3-Benzo-1-aza-carbazol bzw. sein Acetyl-Derivat handelt. Es wurde daher die Synthese beider Verbindungen nach Friedländer und Sander<sup>5)</sup> durchgeführt. Die Misch-Schmelzpunkte ergaben in beiden Fällen keine Erniedrigung.

### 163. Johannes Reese: Die Methylol-Verbindungen des *m*-Kresols

[Aus der Forschungsabteilung Kunstharze der Chemischen Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich]

(Eingegangen am 14. Juli 1953)

Die bei alkalischer Kondensation von Formaldehyd mit *m*-Kresol als Primärprodukte der Verharzung entstehenden Methylol-Verbindungen werden teils isoliert, teils werden mögliche Reaktionsprodukte auf andere Weise eindeutig synthetisiert. Die zwischen Methyl- und Oxygruppe befindliche *ortho*-(2)-Stellung des *m*-Kresols erweist sich als weniger reaktionsfähig als die *ortho*-(6)-Stellung.

*m*-Kresol reagiert nach L. Lederer<sup>1)</sup> und O. Manasse<sup>2)</sup> ebenso wie Phenol in alkalischer Lösung mit Formaldehyd zu Methylol-Verbindungen. Da der Formaldehyd unter diesen Bedingungen nur in *ortho*- und *para*-Stellung angelagert wird, lassen sich 7 verschiedene „*m*-Kresolalkohole“, wie derartige Methylol-Verbindungen auch genannt werden, ableiten.

Von diesen sind praktisch noch keine beschrieben, wenn man von einigen Schmelzpunktangaben über die Monoalkohole absieht, die sich überdies zum Teil noch als korrekturbedürftig erwiesen haben. Die Schwierigkeit der Reindarstellung der *m*-Kresolalkohole mag darin begründet sein, daß *m*-Kresol wesentlich reaktionsfreudiger als Phenol ist<sup>3)</sup> und bei ihm außerdem noch zwei Isomere mehr entstehen können. Ihre Herstellung verdient Interesse, weil sie echte Zwischenprodukte bei der Verharzung eines trifunktionellen Phenols und damit Studienobjekte für weitere Forschungen auf dem Gebiet der technisch so wichtigen Phenol-Formaldehyd-Harze darstellen.

In Anlehnung an die kürzlich geglückte Auftrennung der Methylol-Verbindungen des Phenols<sup>4)</sup> wurden die Umsetzungsprodukte des *m*-Kresols mit Formaldehyd einer näheren Untersuchung unterzogen. Durch Extraktion mit selektiv wirkenden Lösungsmitteln ließen sich dabei tatsächlich einige der erwarteten *m*-Kresolalkohole fassen. Die übrigen konnten durch eindeutige Synthesen erhalten werden, so daß nunmehr alle für die Verharzung wichtigen

1) L. Lederer, J. prakt. Chem. [2] 50, 223 [1894].

2) O. Manasse, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2409 [1894].

3) Vergl. K. Hultsch, „Chemie der Phenolharze“, Springer-Verlag 1950, S. 16 usw.

4) J. Reese, Angew. Chem. 64, 399 [1952].