

CH_2O und bildete bei chromatographischer Adsorption aus Äther-Aceton (1:1) an Calciumsulfat eine Reihe verschiedenfarbig fluoreszierender Zonen, aus denen bisher kein einheitliches Produkt zu erhalten war.

Oxydativer Abbau des Resistomycins

a) Mit Stickstoffdioxid: Durch eine auf 100° erhitzte Lösung von 500 mg Resistomycin in 50 ccm Dioxan wurde 12 Min. ein lebhafter Stickstoffdioxid-Strom geleitet, wobei sich die Lösung sofort tiefrot färbte. Die erkaltete Reaktionslösung wurde nach Abblasen des überschüss. Stickstoffdioxids i. Vak. bis auf wenige ccm eingengt, das Oxydationsprodukt mit Wasser ausgefällt und in Äther aufgenommen. Aus der mit Wasser durchgeschüttelten, getrockneten und dann eingengten Ätherlösung schied sich das Oxydationsprodukt in dunkelroten Kristallen ab. Es ließ sich i. Hochvak. nicht sublimieren, war gut löslich in Dioxan und Aceton und wurde von konz. Schwefelsäure mit intensiver, roter Farbe aufgenommen. In Aceton oder Methanol gab es mit Zinn(II)-chlorid eine intensive Violettfärbung.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}$ (305.2) Ber. C 55.09 H 3.63 O 36.69 N 4.57 2 akt. H 0.66
Gef. C*) 55.31 H 3.61 O 35.91 N 4.51 2 akt. H 0.50**)

*) (Getr. b. 80° i. Hochvak.

**) in Pyridin b. 20° .

233. 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 27. Juli 1954)

Im Steinkohlenteer-Anthracenöl wurden als neue Bestandteile nachgewiesen: 1-Methyl-fluoren, Diphensuccindan, 2-Methyl-phenanthren, 3,6-Dimethyl-phenanthren und 1,8-Dimethyl-diphenylensulfid.

In Weiterführung unserer Arbeiten über das Steinkohlenteer-Anthracenöl haben wir aus der früher bearbeiteten Fraktion (Phenanthrenvorlauf, Siedegrenzen $315\text{--}320^\circ$)¹⁾ noch das synthetisch schon bekannte 1-Methyl-fluoren (I)²⁾ isolieren können. Es sind damit 3 Monomethyl-fluorene im Steinkohlenteer nachgewiesen.

Das 1-Methyl-fluoren (Schmp. $86\text{--}87^\circ$) ist nicht so leicht zu gewinnen wie das 2-Methyl-fluoren³⁾, das durch Feinfraktionierung und Auskristallisieren als höchstschmelzendes Isomeres (Schmp. 104°) leicht rein zu erhalten ist. 3-Methyl-fluoren³⁾ wurde nur als Fluorenon nachgewiesen.

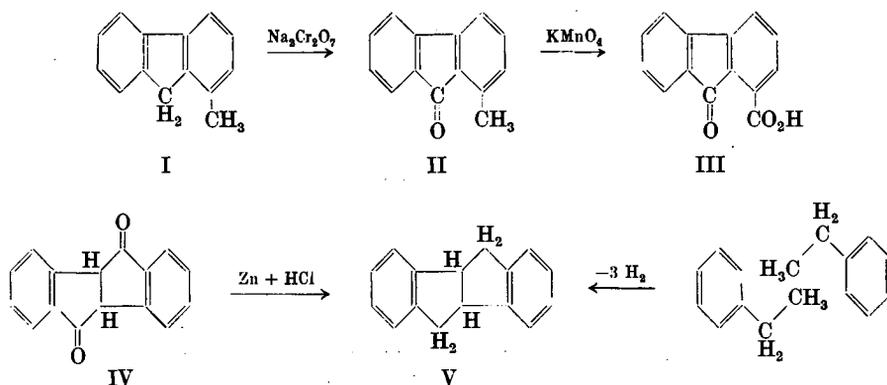
Die Isolierung des 1-Methyl-fluorens gelang über die stufenweise Sulfurierung und die nachfolgende fraktionierte Spaltung einer kristallisierten Sulfonsäure. 1-Methyl- und 2-Methyl-fluoren verhalten sich ganz ähnlich bei der Sulfurierung: beide sind leicht sulfurierbar (mit 95-proz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur), beide geben kristallisierte Sulfonsäuren, beide lassen sich aber kaum durch Umkristallisieren, weder der Sulfonsäuren noch ihrer Kaliumsalze, trennen. Der deutliche Unterschied der Spaltungstemperaturen

¹⁾ O. Kruber u. A. Raeithel, Chem. Ber. **85**, 327 [1952].

²⁾ W. C. Lothrop u. P. A. Goodwin, J. Amer. chem. Soc. **65**, 363 [1943].

³⁾ O. Kruber, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1382 [1932].

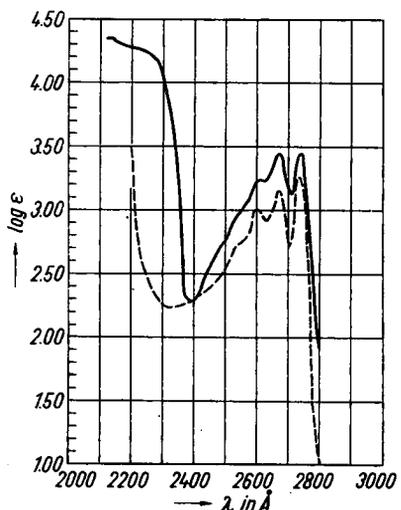
ihrer kristallisierten Sulfonsäuren, 115–125° für 1-Methyl- und 150–160° für 2-Methyl-fluoren, ermöglichen aber eine einfache Trennung. Das 1-Methyl-fluoren wurde durch oxydativen Abbau über das 1-Methyl-fluorenon-(9) (II) zur Fluorenon-(9)-carbonsäure-(1) (III) gekennzeichnet; beide Verbindungen wurden mit Präparaten authentischer Herkunft verglichen.



Den Phenanthrenbegleitern (Biphenylensulfid⁴), drei Benzothionaphthene^{5,6}) und 1-Phenyl-naphthalin⁶) konnte durch das neu aufgefundene 1–2° unterhalb Phenanthren siedende Diphensuccindan (V) ein weiterer hinzugefügt werden.

Während die Benzothionaphthene sehr leicht, und Biphenylensulfid und 1-Phenyl-naphthalin wenigstens bei 70° mit 100-proz. Schwefelsäure sulfurierbar sind, wird Diphensuccindan unter diesen Bedingungen noch nicht angegriffen. So war es leicht, den neuen Kohlenwasserstoff durch Sulfurierung im unangegriffenen Rückstand anzureichern, aus dem er auskristallisierte.

Diphensuccindan, schon 1888 von W. Roser⁷) dargestellt, auch als Kondensationsprodukt aus zwei Hydrindenmolekülen zu betrachten, kann man sich unter den Bedingungen der Verkokung aus zwei Molekülen Styrol oder Äthylbenzol durch Dehydrierung entstanden denken (s. Formelbild). Bei der auch vorstellbaren Entstehung aus zwei Molekülen Phenyl-acetylen wäre nur die Umstellung zweier Wasserstoffatome nötig.



UV-Absorptionskurven von Diphensuccindan in 96-proz. Äthanol (—) und Hydrinden in Hexan (---)

⁴) O. Kruber, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1566 [1920].

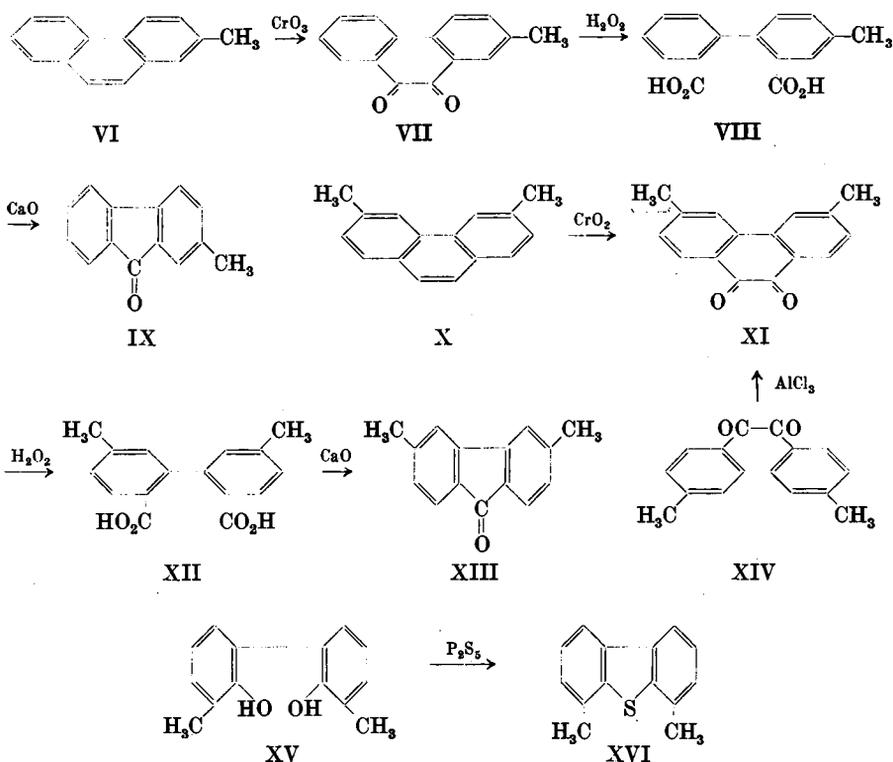
⁵) O. Kruber u. L. Rappen, Fiat Rev. Bd. **36**, 291.

⁶) O. Kruber u. A. Raeithel, Chem. Ber. **86**, 366 [1953].

⁷) Liebigs Ann. Chem. **247**, 157 [1888].

Beim UV-Spektrum des Diphensuccindans fällt die starke Ähnlichkeit mit dem des Hydrindens sofort in die Augen⁸⁾. Die Konstitution des neuen Kohlenwasserstoffs wurde durch Synthese sichergestellt.

Während die beiden vorstehend beschriebenen Kohlenwasserstoffe im Phenanthrenvorlauf bzw. als direkter Phenanthren-Begleiter im Steinkohlenteer-Anthracenöl vorkommen, wurden die drei nachstehend beschriebenen Stoffe aus dem Nachlauf isoliert.



2-Methyl-phenanthren (VI) erweitert die Reihe der im Steinkohlenteer bekannten Monomethyl-phenanthrene auf vier (bekannt sind bereits 1-, 3- und 9-Methyl-phenanthren⁹⁾). Bei den zur Isolierung von 2-Methyl-phenanthren führenden Arbeiten konnte festgestellt werden, daß die Fraktionierung des Anthracenölnachlaufs mit adiabatisch arbeitenden Metallkolonnen von 25–30 theoret. Böden, die erst seit einigen Jahren möglich ist, die Trennung der eng beieinander siedenden, chemisch sehr verwandten Einzelbestandteile ganz erheblich vereinfacht. Während früher die Isolierung des 3-Methyl-

⁸⁾ Das UV-Spektrum des Diphensuccindans wurde im Physikal.-chem. Institut von Hrn. Prof. G. Scheibe (T.H. München) durch Hrn. Dr. H. C. Wolf ausgemessen. Wir möchten dafür auch an dieser Stelle unsern Dank aussprechen.

⁹⁾ O. Kruber u. A. Marx, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2478 [1938].

phenanthrens nur über das Pikrat gelang, wird es jetzt im Vorlauf der Monomethylphenanthren-Fraktion durch adiabatische Destillation scharf abgetrennt und ist nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol rein. Auf das 3-Methylphenanthren folgt die 2-Methylphenanthren-Fraktion. Das auskristallisierende, rohe 2-Methylphenanthren mußte vor der Umkristallisation allerdings erst einer langsamen Destillation über Natrium unterworfen werden, um geringe Beimengungen von 4.5-Methylenphenanthren zurückzuhalten. Die an das 2-Methylphenanthren anschließende Fraktion ist die des 4.5-Methylenphenanthrens¹⁰⁾. Nach der Feinfraktionierung wird das auskristallisierte, rohe 4.5-Methylenphenanthren durch Maleinsäureanhydrid-Behandlung vom 2-Methylanthracen befreit und nach Umkristallisieren aus Alkohol völlig rein erhalten.

2-Methylphenanthren, 1932 von R. D. Haworth¹¹⁾ dargestellt, wurde über 2-Methylphenanthrenchinon-(9.10) (VII) und die bisher noch nicht bekannte 4-Methyl-diphensäure (VIII) zum 2-Methylfluorenon-(9) (IX) abgebaut, das mit 2-Methylfluorenon-(9) anderer Herkunft verglichen wurde.

Dimethylphenanthrene wurden bis jetzt noch nicht im Steinkohlenteer nachgewiesen; so ist das synthetisch bekannte¹²⁾ 3.6-Dimethylphenanthren (X) nunmehr der erste Vertreter seiner Reihe, während zwei Dimethylanthracene, das 2.6- und das 2.7-Dimethyl-Derivat, schon vor langem aufgefunden wurden¹³⁾. Das 3.6-Dimethylphenanthren wurde durch adiabatische Feindestillation von dem 3.4^o tiefer siedenden, in verhältnismäßig großer Menge im Anthracenöl vorkommenden 2-Phenyl-naphthalin abgetrennt. Die anschließende Fraktion (362–370^o) ist auch nach wiederholter Feinfraktionierung ein selbst bei Tiefkühlung nicht kristallisierendes Öl. Alle Einzelfractionen enthalten 0.5–2.2% Schwefel.

Das 3.6-Dimethylphenanthren wurde über das Chinon XI und die Diphensäure XII zum 3.6-Dimethylfluorenon-(9) (XIII) abgebaut. Das 3.6-Dimethylphenanthrenchinon-(9.10) (XI) wurde außerdem auf einem neuen Wege synthetisiert.

Das noch unbekanntes 1.8-Dimethyl-diphenylsulfid (XVI) stellt nur einen Spurenbestandteil des Steinkohlenteers dar. Es konnte als Begleiter des 2-Phenyl-naphthalins, aus dessen Mutterlaugen, erst nach langwieriger, chromatographischer Anreicherung gewonnen werden. Die Isolierung dieses Dimethylhomologen des Diphenylsulfids zeigt wieder, daß alle Kohlenwasserstoffe, auch die jeweiligen Methylhomologen, im Steinkohlenteer von den entsprechenden Schwefelverbindungen begleitet werden.

1.8-Dimethyl-diphenylsulfid wurde durch sein Sulfon charakterisiert und seine Konstitution durch Synthese sichergestellt.

¹⁰⁾ O. Kruber, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1000 [1934].

¹¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1932, 1125.

¹²⁾ R. D. Haworth, C. R. Mavin, G. Sheldrick u. S. Musgrave, J. chem. Soc. [London] 1934, 454.

¹³⁾ C. Wachendorff u. Th. Zincke, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 1481 [1877]; G. T. Morgan u. E. H. Coulson, J. chem. Soc. [London] 1929, 2203.

Beschreibung der Versuche¹⁴⁾

1-Methyl-fluoren (I)

Als Ausgangsmaterial diente nach Vorbehandlung durch Feinfraktionierung, Auskühlen und Natriumschmelze eine flüssige Anthracenöl-Fraktion der Siedegrenzen 316.5–318°, in der schon das Dimethyl-diphenyloxyd vom Schmp. 45–46° aufgefunden wurde¹⁵⁾. Das vom Natrium nicht angegriffene Öl wurde stufenweise sulfuriert, indem man bei Zimmertemperatur jeweils 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. unter gutem Rühren je 10% der Gewichtsmenge des Öles an Schwefelsäure einwirken ließ, und zwar zur Vorsulfurierung je 2 mal 92-proz., dann 4 mal 95-proz. und zum Schluß bis zur Erschöpfung 97-proz. Schwefelsäure. Die abgetrennten Sulfonsäuren der 3.–7. Sulfurierung kristallisierten im Eisschrank teilweise. Da Umkristallisierungsversuche der festen Sulfonsäuren sowie auch ihrer Kaliumsalze sehr verlustreich waren, wurden die rohen festen Sulfonsäuren direkt mit 50-proz. Schwefelsäure fraktioniert gespalten. Bei Spaltungstemperaturen bis 115° gingen nicht festwerdende Öle über, von 115–130° Spaltungstemperatur kristallisierten die übergetriebenen Öle beim Abkühlen teilweise aus. Die ausgeschiedenen Kristalle ergaben nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol flache, weiße Nadelchen vom Schmp. 86–87°; sie erwiesen sich als 1-Methyl-fluoren (I). (W. C. Lothrop u. P. A. Goodwin²⁾: Schmp. 87°; B. Longo u. M. Pivona¹⁶⁾: Schmp. 85–86°.) Bei Spaltungstemperaturen über 130°, hauptsächlich bei 150–160°, ging 2-Methyl-fluoren über. Die zum größeren Teil flüssigen Sulfonsäuren der 3.–7. Sulfurierung (s. oben) wurden ebenso fraktioniert gespalten und die dabei übergetriebenen Öle nochmals wie vorher sulfuriert. So konnten zum Teil völlig festwerdende Sulfonsäuren gewonnen werden. Bei erneuter Spaltung der Sulfonsäuren fiel dann in den Fraktionen der Spaltungstemperatur um 125° die Hauptmenge an 1-Methyl-fluoren an.

C₁₄H₁₂ (180.2) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.41 H 6.54

Oxydation zum 1-Methyl-fluoren-9(9) (II): 0.5 g I in 5 ccm Eisessig wurden mit 3 g Natriumdichromat in 7 ccm Eisessig versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser fiel ein hellgelbes Oxydationsprodukt aus (0.35 g). Umkristallisieren aus Benzin ergab zitronengelbe Nadelchen von 1-Methyl-fluoren-9(9) (II); Ausb. 0.2 g; Schmp. 98–99° (L. Chardonnens u. H. Lienert¹⁷⁾: Schmp. 98–99°; W. C. Lothrop u. P. A. Goodwin²⁾: Schmp. 98°). Der Misch-Schmp. mit 1-Methyl-fluoren-9(9) anderer Herkunft ergab keine Erniedrigung.

C₁₄H₁₀O (194.2) Ber. C 86.57 H 5.19 Gef. C 86.30 H 5.25

Weiteroxydation zur Fluoren-9-carbonsäure-1(1) (III): 0.13 g II in 10 ccm Wasser wurden mit 10 ccm 2-proz. Kaliumpermanganat-Lösung auf kochendem Wasserbad gut gerührt. Nach 8 Stdn. war immer noch ein beträchtlicher Teil des Fluorenon-9 unangegriffen. Die Oxydation wurde jedoch unterbrochen und die entstandene Carbonsäure wie üblich isoliert. Durch Sublimation hellgelbe Nadelchen von Fluoren-9-carbonsäure-1(1) (III) vom Schmp. 195–196° (unkorr.). Der Misch-Schmelzpunkt mit Fluoren-9-carbonsäure-1(1) anderer Herkunft ergab keine Erniedrigung.

Diphensuccindan (V)

Als Ausgangsmaterial für die Isolierung diente die gleiche Anthracenöl-Fraktion der Siedegrenzen 333–335°, die früher zur Auffindung des 6.7-Benzo-thionaphthens geführt hatte¹⁸⁾. Die Fraktionen 8–14¹⁹⁾, 640 g gelbes Öl, wurden nach der ersten vorsichtigen Sulfurierung (mit 50 g 100-proz. Schwefelsäure i. Ggw. von Essigsäureanhydrid und bei 15°) zur Erfassung des 6.7-Benzo-thionaphthens weiteren Sulfurierungen bei höherer Temperatur unterworfen. Das unangegriffen gebliebene Öl (485 g) aus der ersten Sulfurierung

¹⁴⁾ Die Schmelzpunkte wurden auf dem Koflerschen Schmp.-Mikroskop bestimmt.

¹⁵⁾ O. Kruber u. A. Raeithel, Chem. Ber. 85, 331 [1952].

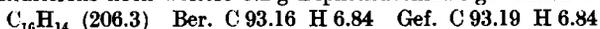
¹⁶⁾ Gazz. chim. ital. 77, 117 [1947]. ¹⁷⁾ Helv. chim. Acta 32, 2340 [1949].

¹⁸⁾ O. Kruber u. A. Raeithel, Chem. Ber. 86, 370 [1953].

¹⁹⁾ Über die Vorbehandlung siehe ¹⁸⁾.

wurde zunächst mit 160 g 100-proz. Schwefelsäure bei 70° 3 Stdn. stark gerührt. Da die abgetrennten Sulfonsäuren viel unangegriffenes Material festhielten, wurden sie einige Male mit Benzol ausgezogen. Der Benzolauszug, vereinigt mit dem freiwillig abgetrennten, unangegriffenen Öl, wurde nach Neutralwaschen und Abdampfen i. Vak. destilliert. Dabei blieben 36 g verharzter Rückstand im Destillationskolben zurück. Aus dem Destillat (238 g) kristallisierten über Nacht 55 g Biphenylsulfid aus, die abgetrennt wurden. Das Filtrat (181 g gelbes Öl) wurde nun zum dritten Male mit 150 g 100-proz. Schwefelsäure bei 70–75° wie oben sulfuriert. Das unangegriffene Material wurde wieder mit Benzol den Sulfonsäuren entzogen. Nach Neutralwaschen und Abdampfen des Benzols hinterblieben 20.5 g dunkles, stark grünfluoreszierendes Öl, das bald bei Zimmer-temperatur Kristalle ausschied (Rohausb. 6.6 g). Sie wurden zweimal aus Äthanol umkristallisiert und ergaben 4.7 g kleine, weiße Nadelchen vom Schmp. 104–104.5°, die sich als Diphensuccindan (V) erwiesen²⁰⁾.

Aus einer wenig höher siedenden Anthracenöl-Fraktion (Siedegrenzen 334–336.5°) – es waren die Fraktionen 1–5 (410 g) der Feinfraktionierung zur Gewinnung von 1-Phenyl-naphthalin (Destillation 2 „Phenanthrenöl“⁶⁾) – konnten durch die obige Methode des völligen Aussulfurierens noch weitere 3.2 g Diphensuccindan gewonnen werden.



Sowohl aus Äthanol als auch aus Benzol konnte kein Pikrat von V erhalten werden.

Synthese des Diphensuccindans: Die Synthese wurde nach Roser⁷⁾ von Diphenylbernsteinsäure ausgehend über das Diphensuccindandion (IV) ausgeführt. Der Schmp. von IV wurde bei 210–211° gefunden (Roser⁷⁾): Schmp. 202°.

Die Reduktion von IV wurde nach Clemmensen durchgeführt, nicht wie bei Roser mit Jodwasserstoffsäure. Nach Wasserdampfdestillation des Reduktionsprodukts und Umkristallisieren aus Äthanol bildete das synthetische Diphensuccindan weiße, schlanke Nadelchen vom Schmp. 104–104.5°, mit V ergab sich keine Schmp.-Erniedrigung.

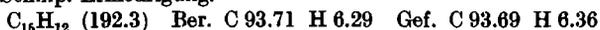
2-Methyl-phenanthren (VI)

Als Ausgangsmaterial für die Isolierung des 2-Methyl-phenanthrens diente eine Anthracennachlauf-Fraktion der Siedegrenzen von 350–370°. Sie wurde durch Umlösen aus der gleichen Menge Toluol und Filtrieren von den hochschmelzenden Bestandteilen getrennt. Dem vom Lösungsmittel befreiten Filtrat wurden durch Ausschmelzen mit Kaliumhydroxyd Carbazol und seine Homologen und durch Ausschütteln mit verd. Säure bzw. verd. Lauge die Basen bzw. Phenole entzogen. Durch die anschließende Behandlung mit Natrium bei 190–200° wurde die Hauptmenge des 4.5-Methylen-phenanthrens entfernt. Aus dem so vorbehandelten Öl wurde eine Fraktion von 350–360° (3.5 kg) grob herausgeschnitten und diese mit einer adiabatisch arbeitenden Kolonne (etwa 28 theoret. Böden) bei einem Rücklaufverhältnis von 30:1 und 30 Torr feinfraktioniert. Im Erstarrungsdiagramm (Ordinate: die Erstarrungspunkte der einzelnen 100-g-Fraktionen; Abszisse: die Destillatmengen) ergaben sich 5 Maxima. Der Vorlauf von 400 g (1. Maximum) enthielt Anthracen, die Fraktionen 5–9 (2. Maximum), bis zum Erstarrungspunkt 45° ansteigend, ergaben 3-Methyl-phenanthren⁸⁾, das nach zweimaligem Umkristallisieren völlig rein war. Die kristallisierten Anteile der Fraktionen 11–16 (Erstpp. 17–30°) (3. Maximum) wurden zunächst über Natrium bei Normaldruck langsam abdestilliert, um geringe Beimengungen von 4.5-Methylen-phenanthren restlos zurückzuhalten. Das Destillat wurde 2–3 mal aus Äthanol umkristallisiert: farblose, glänzende Blättchen, Schmp. 56°, Sdp.₇₆₀ 354.8°. Ausb. 150 g 2-Methyl-phenanthren (VI) (R. D. Haworth¹¹⁾): Schmp. 55–56°. Zur Prüfung auf Einheitlichkeit und zur völligen Reinigung wurde der Kohlenwasserstoff noch in eine seiner Sulfonsäuren übergeführt.

VI vom Schmp. 56° wurde in wenig Toluol gelöst und bei 40–45° mit konz. Schwefelsäure sulfuriert. Dabei konnte in kleiner Menge eine schön kristallisierte Sulfonsäure

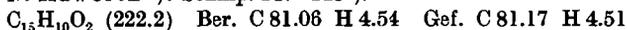
²⁰⁾ W. Roser⁷⁾ nennt den Stoff „Diphensuccinden“, Schmp. 100°; K. Brand u. K. O. Müller (Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 607 [1922]) bezeichnen ihn wohl zutreffender als „Diphensuccindan“, Schmp. 102°.

gewonnen werden, die sich aus 33-proz. Schwefelsäure umlösen ließ. Beim Spalten dieser Sulfonsäure mit 33-proz. Schwefelsäure (Spalttemp. 125–130°) kristallisierten im Kühler weiße Blättchen aus vom Schmp. 57–57.5° (nach Umkristallisieren aus Äthanol); sie gaben mit VI keine Schmp.-Erniedrigung.



Pikrat: Orangefarbige Nadelchen vom Schmp. 120–121° (R. D. Haworth¹¹): Schmp. 118–119°).

Oxydation zum 2-Methyl-phenanthren-chinon-(9.10) (VII): 6 g VI wurden in 30 ccm Eisessig auf kochendem Wasserbad langsam mit 15 g Chromtrioxyd (in 24 ccm Eisessig und 12 ccm Wasser) versetzt und 1½ Stdn. gerührt. Nach Verdünnen mit viel Wasser und Aufbewahren über Nacht wurde abgesaugt. Das feste Oxydationsprodukt wurde in viel Äther gelöst und mit verd. Natronlauge gewaschen. Die Äther-Lösung wurde eingengt, auskristallisieren gelassen und das Kristallisat gut mit Äther gewaschen, weil nichtangegriffener Ausgangsstoff zäh festgehalten wurde. VII bildete nach Umkristallisieren aus Äthanol orangefarbene, goldglänzende, rhombische Blättchen vom Schmp. 155–156° (R. D. Haworth¹¹): Schmp. 147–148°).



Durch Kondensation mit *o*-Phenylendiamin wurde das entsprechende Chinoxalin-Derivat dargestellt: blaßgelbe, haarfeine, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 196–197° (R. D. Haworth¹¹): Schmp. 186–188°).



Aufspaltung des Chinons VII zur 4-Methyl-diphensäure (VIII): 2 g VII wurden mit 10 ccm Perhydrol und 18 ccm 2 *n* Natronlauge 1½ Stdn. bei Zimmertemperatur gut gerührt; dabei trat völlige Lösung ein. Dann wurde noch 1 Stde. auf kochendem Wasserbad erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser, Aufbewahren über Nacht und Filtrieren wurde angesäuert. Die Säure VIII fiel in weißen Flocken aus; sie ist in Wasser sehr schwer, in Äthanol sehr leicht löslich. Aus wenig Äthanol + viel Wasser ganz kleine, farblose Nadelchen vom Schmp. 246–247°.

Die 4-Methyl-diphensäure kann auch direkt aus 2-Methyl-phenanthren gewonnen werden, indem man den Kohlenwasserstoff in Eisessig-Lösung mit Perhydrol 2½ Stdn. zum Sieden erhitzt.

Umwandlung der Diphensäure (VIII) in 2-Methyl-fluorenon-(9) (IX): 1 g VIII und 2.4 g gebrannter Kalk wurden gut gemischt in einem kleinen Destillations-Kölbchen erhitzt. Es destillierte ein rotes, sofort erstarrendes Öl über. Auf Ton abgepreßt und aus Benzin umgelöst zitronengelbe Nadelchen von IX; Schmp. 92–93° (O. Kruber²¹): Schmp. 92°). Der Misch-Schmp. mit 2-Methyl-fluorenon-(9) anderer Herkunft zeigte keine Erniedrigung.

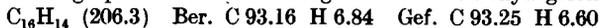
3.6-Dimethyl-phenanthren (X)

Zweimal je 7 kg einer wie oben bei VI bis zur Feinfraktionierung vorbehandelten Anthracennachlauf-Fraktion der Siedegrenzen 355–365° wurden mit einer adiabatischen Laboratoriumskolonnen (etwa 18 theoret. Böden) bei einem Rücklaufverhältnis von 20:1 und 30 Torr fraktioniert. Die ersten 20 Fraktionen zu je etwa 120 g (also etwa 2.5 kg je Destillation) enthielten die Monomethylphenanthrene (3-, 2-, 1- und 9-Methyl-phenanthren) und noch etwas 4.5-Methylen-phenanthren (125 g). Die Fraktionen 20–32 (also etwa 1.5 kg pro Destillation) ergaben im Erstarrungsdiagramm ein breites und hohes Maximum mit Erstarrungspunkten von 50–60°. Sie enthielten zum allergrößten Teil das 2-Phenyl-naphthalin und bildeten nach Redestillation unter denselben Bedingungen wie oben das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des 3.6-Dimethyl-phenanthrens. Aus den Filtraten der Fraktionen 6–10 dieser Redestillation konnte das 1.8-Dimethyl-diphenylsulfid (XVI) isoliert werden. Die Fraktionen 33–45 (Siedegrenzen 362–370°) erstarrten auch bei tiefer Temperatur nicht. Die Fraktionen 46–52 ergaben wieder ein

²¹) Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1394 [1932].

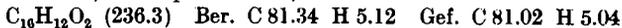
Erstarrungspunktmaximum mit Erstarrungspunkten von 35–45°. In ihnen wurde das schwer trennbare Gemisch des 2.6- und 2.7-Dimethyl-anthracens nachgewiesen. Im Nachlauf waren größere Mengen Fluoranthren vorhanden.

Die Fraktionen 20–32 wurden, wie oben gesagt, redestilliert und das neue Erstarrungsdiagramm zeigte nach dem breiten Maximum des 2-Phenyl-naphthalins (Erstpp. 65–77°) ein schmales Maximum (Erstpp. 57–63°) der 4 vorletzten Fraktionen. Diese 4 Fraktionen wurden abgesaugt und das Kristallinat zweimal aus Äthanol umkristallisiert; lange, flache, zu Büscheln vereinigte, farblose Nadeln vom Schmp. 143–144°; sie erwiesen sich als 3.6-Dimethyl-phenanthren (X) (R. D. Haworth und Mitarbb.¹²): Schmp. 141°). Ausb. 45 g; Sdp.₇₆₀ 363.2°. Durch Umkristallisieren konnte der Kohlenwasserstoff nicht völlig von seinem Schwefelbegleiter befreit werden (0.6% Schwefel). Dieser Schwefelgehalt wurde durch Anoxydieren mit wenig Perhydrol in Eisessig entfernt und das Produkt durch Chromatographie in Benzin-Lösung an Aluminiumoxyd gereinigt.



Pikrat: Mikroskop. kleine, orangefarbene Nadelchen vom Schmp. 172–173° (R. D. Haworth und Mitarbb.¹²): Schmp. 172–173°).

Oxydation zum 3.6-Dimethyl-phenanthren-chinon-(9.10) (XI): 1 g X in 10 ccm Eisessig wurden bei 60–70° langsam mit 2.5 g Chromtrioxyd (in 4 ccm Eisessig und 2 ccm Wasser) versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde das feste gelbe Oxydationsprodukt wie üblich gereinigt. Orangefarbene, schlanke, bis 1 cm lange Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 221–222° von XI (R. D. Haworth und Mitarbb.¹²): Schmp. 212–213°).



Chinoxalin-Derivat: Durch Kondensation von molekularen Mengen XI mit o-Phenylen-diamin in Alkohol wurden hellgelbe, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 266 bis 267° erhalten (R. D. Haworth und Mitarbb.¹²): Schmp. 252°).

Synthese von 3.6-Dimethyl-phenanthren-chinon-(9.10): 1 g 4.4'-Dimethylbenzil (XIV, *p*-Tolil, dargest. nach R. Stierlin²²) wurden innig mit 1 g wasserfreiem Aluminiumchlorid verrieben und in einem mit Calciumchlorid-Röhrchen versehenen Reagensglas 1 Stde. im Ölbad auf 120° erhitzt. Die dunkle Schmelze wurde mit verd. Salzsäure zersetzt und der Rückstand mit Eisessig ausgezogen. Nach Verdünnen der Eisessig-Lösung mit Wasser fiel ein fester Niederschlag aus, der mit kaltem Äther extrahiert wurde. Der Abdampfrückstand des Ätherextraktes wurde bei 50–60° mit techn. Hydrogensulfit-Lösung ausgezogen, der $\frac{1}{6}$ ihres Volumens an Alkohol zugesetzt war. Aus der Hydrogensulfit-Lösung fällte Salzsäure einen braunen Niederschlag, der aus Äthanol umkristallisiert wurde. Orangefarbene Nadelchen vom Schmp. 219–220° von 3.6-Dimethyl-phenanthren-chinon-(9.10). Ausb. 0.1 g. Der Misch-Schmp. mit XI aus Steinkohlenteer ergab keine Erniedrigung.

Abbau von X zur 5.5'-Dimethyl-diphensäure (XII): 4 g X wurden in 30 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und nach und nach mit 24 ccm Perhydrol versetzt. Nach $3\frac{1}{2}$ Stdn. war die Reaktion beendet. Am nächsten Tag waren 2.2 g Diphensäure XII in blaßgelben, glänzenden Blättchen auskristallisiert; Schmp. 268–270°. Die Säure konnte aus viel Wasser umkristallisiert werden (L. Chardonnens u. A. Würmli²³): Schmp. 269°).

Umwandlung der Diphensäure XII in 3.6-Dimethyl-fluorenon-(9) (XIII): 2 g XII wurden mit 4.8 g gebranntem Kalk innig vermischt und in einem schwer schmelzbaren Rohr unter Darüberleiten von Kohlendioxyd langsam durchgeglüht. Es ging ein rotes Öl über, das sofort erstarrte. Seine Ätherlösung wurde mit verd. Natronlauge gewaschen und der Abdampfrückstand zweimal aus Benzin umkristallisiert; goldglänzende, orangefarbene Blättchen von XIII, Schmp. 116–117° (L. Chardonnens u. A. Würmli²³): Schmp. 118°).

²²) Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 381 [1889].

²³) Helv. chim. Acta 29, 922 [1946].

1.8-Dimethyl-diphenylsulfid (XVI)

Das Ausgangsmaterial für die Isolierung bildete, wie schon unter X erwähnt (Vorbehandlung s. dort), die 2-Phenyl-naphthalin-Fraktion des Anthracennachlaufs (Siedegrenzen 356–363°). Die Erstarrungskurve der bei X beschriebenen Redestillation stieg von der 6. Fraktion ab ziemlich steil zu dem breiten und hohen Maximum des 2-Phenyl-naphthalins an. Die Filtrate der rohen Fraktionen 6–10 stellten braune, grünfluorescierende Öle dar, die einen Schwefelgehalt von 2–3% hatten. Zur Abtrennung aller leicht sulfurierbaren Schwefelkörper wurden die vereinigten Filtrate einer vorsichtigen Sulfurierung bei 10° und i. Ggw. von Essigsäureanhydrid unterzogen. Aus den gebildeten Sulfonsäuren konnten bei der Spaltung jedoch keine neuen Stoffe isoliert werden. Nachdem auch eine weitere Sulfurierung mit 92-proz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur keine definierten Produkte ergab, wurde zur weiteren Trennung der Bestandteile des Öles die Chromatographie herangezogen. Das bei der Sulfurierung unangegriffene Öl (83 g) wurde in zahlreichen Einzelansätzen in Benzinlösung an Aluminiumoxyd (nach Brockmann) adsorbiert und das Chromatogramm mit Benzin entwickelt. Da die Schichtenbildung weder im sichtbaren noch im ultravioletten Licht beobachtet werden konnte, wurden willkürlich eingeteilte Fraktionen der durchlaufenden Benzinlösung abgenommen. Die einzelnen vom Benzin befreiten Fraktionen wurden nach den Brechungsindices der Öle vereinigt. Dabei zeigte sich, daß der Brechungsindex von der ersten Fraktion zur letzten anstieg, daß also die stärker adsorbierten Anteile den höheren Brechungsindex besaßen. Die am stärksten adsorbierten Anteile konnten nur mit Benzol, dem wenig Äthanol beigemischt war, vollständig eluiert werden.

Nach zahlreichen Einzelchromatogrammen ließ sich so das Ausgangsöl in 4 Hauptanteile zerlegen:

1. Mehrere kleine Fraktionen mit tiefen Brechungsindices (n_D^{20} 1.520–1.660); sie wurden nicht weiter untersucht.

2. 9 g farbloses Öl (n_D^{20} 1.661) mit einem Schwefelgehalt von 8%. Durch Behandlung dieses Öles mit Raney-Nickel in siedendem Äthanol und anschließende chromatographische Trennung der Reaktionsprodukte wurden Dimethyl-diphenyle nachgewiesen, die nur aus Dimethyl-diphenylsulfiden im Ausgangsöl entstanden sein konnten. Andererseits wurden im chromatographischen Nachlauf bei dieser Arbeitsweise noch kleine Mengen von 1.8-Dimethyl-diphenylsulfid isoliert; dies zeigt, daß dieser Stoff gegen Raney-Nickel, wenigstens bei der Temperatur des siedenden Äthanol, recht beständig ist.

3. 3 g farbloses Öl (n_D^{20} 1.669); aus ihm kristallisierten über Nacht weiße Nadeln von 1.8-Dimethyl-diphenylsulfid (XVI) aus.

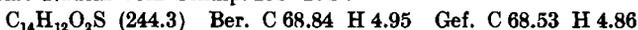
4. die Hauptmenge, 45 g gelbes, grünfluorescierendes Öl (n_D^{20} 1.686), das z. Tl. auskristallisierte. Aus dem Kristallisat wurde u. a. 9-Methyl-phenanthren isoliert.

Das rohe 1.8-Dimethyl-diphenylsulfid wurde aus der 50- bis 60fachen Menge Äthanol zweimal umkristallisiert und lag dann in flachen, glänzenden, zu Bündeln vereinigten Nadeln vom Schmp. 154–155° vor; Ausb. 1 g.



Pikrat: XVI bildet ein Pikrat nur bei Überschuß von Pikrinsäure; es kann ebenfalls nur bei Überschuß von Pikrinsäure umkristallisiert werden; schlanke, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 130–131°.

1.8-Dimethyl-diphenylsulfon: 0.2 g XVI in 5 ccm Eisessig wurden mit 0.5 ccm Perhydrol auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Anfangs ging alles in Lösung, nach etwa 10 Min. kristallisierten weiße Nadelchen aus. Es wurde noch einige Zeit weiter erhitzt, dann wurden nochmals 0.5 ccm Perhydrol zugegeben; aber die Reaktion war wohl schon nach 15 Min. beendet. Nach 3 stdg. Aufbewahren in der Kälte wurde abgesaugt und mit wenig Eisessig und viel Wasser gewaschen. Ausb. 0.2 g des Sulfons. Die Verbindung kann aus Eisessig oder aus Äthanol umkristallisiert werden; lange, schlanke, weiße Nadeln vom Schmp. 293–294°.



Synthese von 1.8-Dimethyl-diphenylsulfid (XVI): 10 g 2.2'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl (XV), dargestellt nach Y. Sugii und H. Shindo²⁴), wurden mit 5 g Phosphor(V)-sulfid in einem 25-cm-Schwertkölbchen mit schräg hochgestelltem Ansatzrohr im Metallbad im Laufe von 45 Min. von 140–410° erhitzt. Ab 150° trat starke Schwefelwasserstoff-Entwicklung auf. Dann wurde das Reaktionsprodukt vorsichtig übergetrieben. Rohausb. 0.5 g ganz schwach rotgefärbtes Kristallinat. Es wurde auf Ton vom anhängenden Öl befreit, in Äther gelöst und mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand, das Sulfid XVI, zweimal aus der 50fachen Menge Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.38 g; Schmp. 154–155°. Der Misch-Schmelzpunkt mit XVI zeigte keine Erniedrigung.

$C_{14}H_{12}S$ (212.3) Ber. C 79.20 H 5.70 Gef. C 79.47 H 5.45

234. Volker Franzen: Die Konstitution der aus Dibutyl-acetylen und Peressigsäure erhaltenen Verbindung $C_{10}H_{18}O$

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie]

(Eingegangen am 28. Juli 1954)

Das aus *n*-Hexen-(2)-al und *n*-Butyl-magnesiumbromid dargestellte Decen-(6)-ol-(5) ließ sich mit Mangandioxyd zum Decen-(6)-on-(5) dehydrieren, welches sich als identisch mit der aus Dibutyl-acetylen und Peressigsäure erhaltenen Verbindung $C_{10}H_{18}O$ erwiesen hat. Es handelt sich also nicht um ein Acetylenoxyd, sondern um ein α,β -ungesättigtes Keton. Der Mechanismus der Reaktionen, die sich bei der Umsetzung von Acetylen-Kohlenwasserstoffen mit Peressigsäure abspielen (Bildung α -verzweigter Carbonsäuren und α,β -ungesättigter Ketone mit unveränderter Anzahl von C-Atomen; Bildung von Enolestern, Diketonen, Acetylen-ketonen und Carbonsäuren) wird erörtert.

Acetylen-Kohlenwasserstoffe reagieren mit Peressigsäure bei 25° unter Bildung von Carbonsäuren¹). Die Umsetzung gehorcht keiner einfachen Gleichung, es verlaufen verschiedene Reaktionen gleichzeitig nebeneinander. Dies dokumentiert sich in der Natur der auftretenden Carbonsäuren. Eine von ihnen hat die gleiche Anzahl von C-Atomen wie der ursprüngliche Acetylen-Kohlenwasserstoff und ist verzweigt²). Die übrigen Carbonsäuren entstehen durch Spaltung des Moleküls an der Acetylenbindung. Während der erste Reaktionsweg nur 1 Oxydations-Äquivalent erfordert, werden für den zweiten Weg 3 Oxydations-Äquivalente benötigt.

Der erste Schritt der Reaktion von Acetylen-Kohlenwasserstoffen mit Peressigsäure besteht in der Aufnahme von 1 Sauerstoff-Atom. Bei unvollständiger Umsetzung läßt sich eine Verbindung isolieren, die in der Summenformel um 1 O-Atom reicher als das Ausgangsprodukt ist. Aus Dibutyl-acetylen, $C_{10}H_{18}$, erhielten H. H. Schlubach und V. Franzen³) eine Ver-

²⁴) J. pharmac. Soc. Japan 54, 149 [1934] (C. 1935 I, 698).

¹) J. Böseken u. G. Slooff, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 49, 95 [1930].

²) V. Franzen, Chem. Ber., 87, 1219 [1954].

³) Liebigs Ann. Chem. 577, 60 [1952]; s. a. H. H. Schlubach u. W. Richau, Liebigs Ann. Chem. 588, 195 [1954].