

zunehmen ist. Bei der Wiederholung dieses Versuches in einem Quarzgefäß erfolgte ebenfalls Zersetzung und Explosion bei der gleichen Temperatur. Es hinterbleibt ein dunkelbrauner, stickstoffhaltiger Rückstand, der sich in Wasser und Methanol leicht, in Benzol, Kohlenstofftetrachlorid und Chloroform wenig löst.

Hydratation des Isodiazomethans: Eine aus 30.0 mMol Methyllithium dargestellte Isodiazomethanolösung (Diazomethyllithium abgetrennt, mit Äther überschichtet und mit prim. Kaliumphosphatlösung zersetzt) wurde $\frac{1}{4}$ Sdde. in einer inerten Gasatmosphäre mit 30 ccm konz. Kaliumphosphatlösung geschüttelt. Die Titration des Hydrazingehaltes der abgetrennten wäßr. Phase mit $\frac{n}{5}$ Jodlösung (in Hydrogencarbonat) ergab einen Verbrauch von 23.6 mVal. Jod. Das entspricht bei einem ursprünglichen Gehalt der äther. Lösung an Isodiazomethan von 8.5 mMol einer Zersetzung des Isodiazomethans in Hydrazinderivate zu 70%. Durch Zusatz von wenig Benzaldehyd zu der wäßr. Phosphatlösung und Schütteln konnte Benzaldazin vom Schmp. 93–94° (aus A.) und *N*-Formyl-*N'*-benzal-hydrazin vom Schmp. 134–135° (aus W.) erhalten werden. Die beiden Substanzen werden in heißem Wasser voneinander getrennt, wobei sich letztere auflöst.

Umlagerung des Isodiazomethans zu Diazomethan: Eine aus 45 mMol äther. Methyllithiumlösung und überschüssigem Diazomethan wie oben mit Hilfe konz. wäßr. Ammoniumchloridlösung dargestellte Isodiazo methanolösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und in einen Destillierkolben gegossen, in dem sich festes Kaliumhydroxyd befindet. Die farblose Isodiazomethanolösung färbt sich dabei augenblicklich tief gelb. Bei einer Badtemperatur von 50° wird das gebildete Diazomethan im Stickstoffstrom durch einen Rückflußkühler in eine Vorlage mit einer Lösung überschüssiger *m*-Nitro-benzoesäure in Äther überdestilliert. Die Lösung in der Vorlage wird eingedampft, der Rückstand mehrmals mit heißer Natriumcarbonatlösung ausgezogen und getrocknet. Es wurden 2.4 g *m*-Nitro-benzoesäure-methylester vom Schmp. 77–79° erhalten; das entspricht einer Ausbeute von 92% d.Theorie, bez. auf das eingesetzte Isodiazomethan.

296. Otto Kruber und Georg Grigoleit: Über neue Stoffe des Steinkohlenteer-Pechs

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

(Eingegangen am 4. Oktober 1954)

In der neutralen, über 400° siedenden Nachlauffraktion des Pyrens wurden 7 neue Verbindungen aufgefunden.

Fluoranthren, Pyren und Brasan sind die Hauptbestandteile des schon recht dickflüssigen bis 395° siedenden Anthracenöl-Nachlaufes. Das noch höher Siedende, bis zum Chrysen (Sdp. \sim 440°), bildet den Vorlauf des Steinkohlenteer-Pechs, welches in seiner Gesamtheit bekanntlich mehr als die Hälfte des Steinkohlenteers ausmacht. Hier wurden neben den 8–10% basischen Bestandteilen, die zuletzt untersucht wurden¹⁾, bisher nur die in der Tafel auf S. 1896 oben aufgeführten Verbindungen isoliert.

Die Schwierigkeiten, die bisher bei der Isolierung von reinem Dihydotetracen auftraten, konnten durch zweckmäßig geleitete destillative Auftrennung der in der folgenden Tafel bezeichneten Fraktion behoben werden. Es läßt sich in einer Ausbeute von \sim 0.4% der Ausgangsfraktion gewinnen.

¹⁾ R. Oberkobusch, Chem. Ber. 86, 975 [1953].

Name	Sdp. ₇₆₀	Schmp.
1.9-Benzo-xanthen ²⁾	400.0 ⁰	109 ⁰
1.2-Benzo-fluoren ²⁾	407.0 ⁰	190 ⁰
2.3-Benzo-fluoren ²⁾	~407.0 ⁰	213 ⁰
Dihydotetracen ³⁾	414.5 ⁰	209 ⁰
1.2-Benzanthracen ⁴⁾	437.5 ⁰	161 ⁰
Phenanthridon ⁵⁾ (auch aus den basischen Anteilen isoliert)	438.0 ⁰	286 ⁰
Triphenylen ⁶⁾	438.5 ⁰	197 ⁰
lin-Dibenzo-thionaphthen ⁷⁾	~440.0 ⁰	160 ⁰

Das vor etwa 30 Jahren im Steinkohlenteer spektroskopisch nachgewiesene⁸⁾ und in den 30er Jahren durch chromatographische Adsorption⁹⁾ des gelbgrün gefärbten Anthracens, Pyrens und Chrysens isolierte Tetracen (Sdp. ~450⁰, Schmp. 335⁰) wurde im Laufe dieser Arbeit in erster Linie als Begleiter des Dihydotetracens (Sdp. 414⁰) festgestellt³⁾. Trotz seines höheren Siedepunktes läßt es sich aus diesem Siedebereich verhältnismäßig leicht durch fraktionierte Kristallisation in reiner Form, wenn auch nur in kleiner Menge, abtrennen. Einfacher kann man es durch Dehydrierung mittels Kupfers aus Dihydotetracen gewinnen.

In der gleichen Fraktion fanden wir nunmehr folgende Stoffe neu auf:

Name	Sdp. ₇₆₀	Schmp.
3.4-Benzo-fluoren (I)	406.0 ⁰	125/26 ⁰
4.5-Imino-phenanthren (II)	408.2 ⁰	173/74 ⁰
4-Methyl-pyren (III)**)	409.8 ⁰	144/45 ⁰
3-Methyl-pyren (IV)	410.0 ⁰	70/71 ⁰
1-Methyl-pyren (V)	410.2 ⁰	147/48 ⁰
1.2-Benzo-diphenylsulfid (VI)	429.9 ⁰	185 ⁰
Benzo[<i>mno</i>]fluoranthen (VII)	431.8 ⁰	149 ⁰

Die gelbgrüne, von schmierigen Anteilen durchsetzte Ausgangsfraktion wurde zwecks Abtrennung der basischen Anteile in üblicher Weise mit verd. Schwefelsäure neutral gewaschen. Durch Feinfraktionierung mittels einer adiabatisch arbeitenden Kolonne (~ 30 theoret. Böden) wurden engsiedende Fraktionen erhalten, die zum größten Teil kristallisierten. Durch ausgeprägte

²⁾ O. Kruber, Chem. Ber. 70, 1556 [1937].

³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 695863 (Erfinder: K. Berlin u. O. Horn); C 1940, II, 3104.

⁴⁾ I. W. Cook, C. L. Hewett u. I. Hieger, J. chem. Soc. [London] 1933, 395.

⁵⁾ O. Kruber, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 771 [1939].

⁶⁾ H. Kaffer, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1812 [1935].

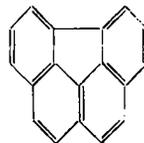
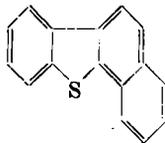
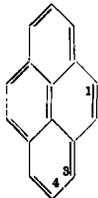
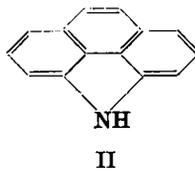
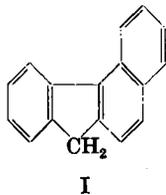
⁷⁾ O. Kruber u. L. Rappen, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 1184 [1940].

⁸⁾ H. Berthold, Chemiker-Ztg. 75, 646 [1951].

⁹⁾ A. Winterstein, K. Schön u. H. Vetter, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 230, 158 [1934].

** Erst nach Fertigstellung unserer Arbeit erfuhren wir aus einem Zentralblatt-Referat (C. 1954, 7325), daß A. S. Harris, E. N. White u. D. McNeil (J. appl. Chem. 1953, 443) in einer von der unseren allerdings recht verschiedenen Steinkohlenteerfraktion unter anderem schon das 4-Methyl-pyren nachgewiesen haben.

Maxima der Erstarrungspunkte wurde die Anreicherung einzelner Individuen angezeigt, die sich dann durch fraktionierte Kristallisation aus geeigneten



III = 4-Methyl- IV = 3-Methyl-
V = 1-Methyl-pyren

VI

VII

Lösungsmitteln, durch Reinigung über ihre Pikrate sowie durch chromatographische Adsorption in reiner Form isolieren ließen. Die von den Lösungsmitteln befreiten öligen Mutterlaugen der oben bezeichneten Kristallisationen wurden schließlich zwecks weiterer Zerlegung einer Alkalischmelze unterworfen.

I. Eine bei 406° siedende Verbindung, $C_{17}H_{12}$, vom Schmp. 125–126° konnte durch Synthese¹⁰⁾ und Abbau zum Fluorenon als 3,4-Benzo-fluoren (I), das letzte noch fehlende Isomere dieser Reihe, identifiziert werden. Im Gegensatz zu den beiden anderen Isomeren zeichnet es sich durch Bildung eines gut kristallisierenden Pikrats aus. Trotzdem es mengenmäßig gegenüber 1,2- und 2,3-Benzo-fluoren zurücksteht (1,2- und 2,3-Benzo-fluoren ~20% der Ausgangsfraction, 3,4-Benzo-fluoren aber nur ~2% der gleichen Fraction), läßt es sich doch einfacher als diese, deren Trennung durch Mischkristallbildung äußerst erschwert wird, auf dem gefundenen Wege mit Hilfe der Kaliumhydroxydschmelze und anschließender Reinigung über das Pikrat – Trennung von den keine Pikrate gebenden Isomeren – in einer Ausbeute von ~0,3% der Ausgangsfraction gewinnen.

II. Als Begleiter des 3,4-Benzo-fluorens (Sdp. 406°) wurde durch chromatographische Adsorptionsanalyse eine Verbindung der Summenformel $C_{14}H_9N$ erkannt. Der schwachbasische bei 173–174° schmelzende Stoff wurde als das bisher noch nicht in der Literatur beschriebene 4,5-Imino-phenanthren (II) ermittelt, das aus dem sogenannten neutralen Teil der Kaliumhydroxydschmelze in einer Ausbeute von ~1%, bezogen auf die gesamte Pyren-Nachlaufraction (Sdp. 395–440°), isoliert werden konnte. Das 4,5-Imino-phenanthren gehört also mit zu den Hauptbestandteilen des Pyren-Nachlaufs. Durch

¹⁰⁾ W. S. Rapson u. R. G. Shuttleworth, J. chem. Soc. [London] 1940, 636.

seine leichte Löslichkeit in kaltem Alkohol, wodurch es sich gegenüber allen anderen bisher bekannten Neutralstoffen der Ausgangsfraktion auszeichnet, wurde seine Abtrennung von seinen Begleitern verhältnismäßig leicht möglich.

Der Konstitutionsbeweis bereitete erhebliche Schwierigkeiten.

Die bewährten Abbaumethoden durch Oxydationsmittel versagten. Die geringe Widerstandskraft gegen oxydative Einwirkung, wie sie bei den Oxydationsversuchen beobachtet wurde – augenblickliche Dunkelfärbung bei Zugabe des Oxydationsmittels (z. B. Wasserstoffperoxyd und Kaliumpermanganat) –, äußerte sich beim 4.5-Imino-phenanthren weiter in seiner Neigung zur Autoxydation, kenntlich daran, daß die Verbindung beim Stehenlassen an der Luft – besonders rasch im Licht – allmählich gelb, dann immer dunkler und endlich dunkelbraun wurde.

Die Chromsäure-Oxydation lieferte undefinierbare Chromsalze, die durch anhaltende Einwirkung (24 Stdn.) von Chromsäure fast völlig aufoxydiert wurden, wobei lediglich Spuren eines nadelförmigen, orangegefärbten Produktes, das vielleicht ein Chinon ist, mit einem Schmp. von 303–304° entstanden.

Auch die nach Reduktion mit Natrium und Alkohol isolierten Hydrierungsprodukte ließen sich nicht in der gewünschten Weise durch Oxydation abbauen.

Das folgende Verfahren bewies das Vorliegen des Phenanthrengerüsts:

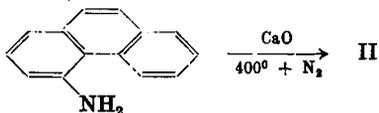
Durch Einwirkung von Wasserstoff unter Druck in Gegenwart von sehr aktivem Nickel-Katalysator bei 250–260° wurden von den 7.33% des verfügbaren Hetero-Stickstoffes 5.5% als Ammoniak herausgespalten, wobei neben einem Anteil hydrierten Ausgangsmaterials im wesentlichen ein Oktahydro-phenanthren entstand.

Durch Dehydrierung des angefallenen Gemisches mit metallischem Selen wurde quantitativ Phenanthren isoliert, wobei also auch noch die im Gemisch verbliebenen 1.8% an Ringstickstoff eliminiert wurden.

Die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens im Sinne eines übersichtlichen Abbaus heterocyclischer Verbindungen scheint nach bisherigen Versuchen nur auf bestimmte, höher kondensierte Systeme beschränkt zu sein. Versuche, auf gleichem Wege das Carbazol bzw. das 1.2-Benzo-carbazol abzubauen, führten nicht zu dem zu erwartenden Diphenyl bzw. dem 2-Phenyl-naphthalin; vielmehr wurden neben gasförmigen Spaltprodukten annähernd 50% an hydrierten Carbazolen erhalten. Der heterocyclisch gebundene Stickstoff ist also in diesen Verbindungstypen wesentlich fester gebunden.

Diese Feststellung deckt sich mit den Beobachtungen von A. K. Mandal, H. B. Charnbury, C. C. Wright¹¹⁾, die das Verhalten des Carbazols i. Ggw. von Wasserstoff (1880–1920 p. s. i. = ~132–135 atü) bei 450° (!) ohne Katalysatorzusatz untersucht haben. Neben unumgesetztem Carbazol – im ungünstigsten Falle bis 52% –, Stickstoff und Ammoniak konnten nur Spuren von Benzol, Anilin, Methan und Äthan nachgewiesen werden.

Die Synthese des 4.5-Imino-phenanthrens gelang in Analogie zur Carbazolgewinnung durch Destillation von 4-Amino-phenanthren über glühenden Kalk.

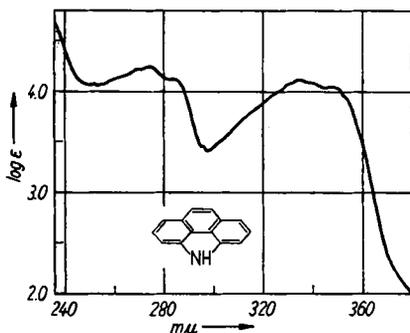


Zu seiner Charakterisierung wurde die UV-Absorptionskurve ausgemessen¹²⁾

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 72, 4478 [1950].

¹²⁾ Die UV-Absorptionskurven wurden im Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, durch freundliches Entgegenkommen von Hrn. Dr. Kaiser und Hrn. Dr. Bergmann ausgemessen, wofür wir zu großem Dank verpflichtet sind.

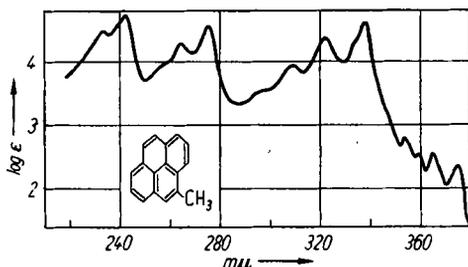
III–V. Der bei der Kalischmelze unveränderte Anteil (Sdp. $\sim 410^\circ$) erwies sich in der Hauptsache als ein Gemisch der drei Methylpyrene. Ihre Isolierung gelang durch partielle Fällung der Pikrate und chromatographische Adsorptions-Analyse.



Abbild. 1. UV-Spektrum von 4,5-Imino-phenanthren in Äthanol

Das 4-Methyl-pyren (III) (Schmp. $144-145^\circ$, Sdp. 409.8°), das im Vergleich zu seinen Isomeren mengenmäßig am stärksten vertreten zu sein scheint – es wurde in einer Ausbeute von 0.3% der Ausgangsfraction gewonnen –, konnte durch Vergleich mit der entsprechenden synthetisch gewonnenen Substanz¹³⁾ identifiziert werden.

Das 1-Methyl-pyren (V) (Schmp. $147-148^\circ$, Sdp. 410.2°) wurde durch Vergleich seines UV-Spektrums¹²⁾ und seiner Pikrat- und 2,4,7-Trinitro-fluorenon-Schmelzpunkte mit denen der Literatur^{13a)} identifiziert.



Abbild. 2. UV-Spektrum von 1-Methyl-pyren in Isooctan

Es ließ sich in 0.2-proz. Ausbeute – bezogen auf die Ausgangsfraction – abtrennen.

Das 3-Methyl-pyren (IV) (Schmp. $70-71^\circ$, Sdp. 410°) konnte durch Vergleich mit der synthetisch gewonnenen Substanz¹³⁾ identifiziert werden. Da es mit dem 1-Methyl-pyren als Kohlenwasserstoff und Pikrat Mischkristalle bildet, konnte dieses nur in kleinster Menge durch wiederholtes Adsorbieren

¹³⁾ H. Vollmann, H. Becker, M. Corell u. H. Streeck, Liebigs Ann. Chem. 531, 1 [1937].

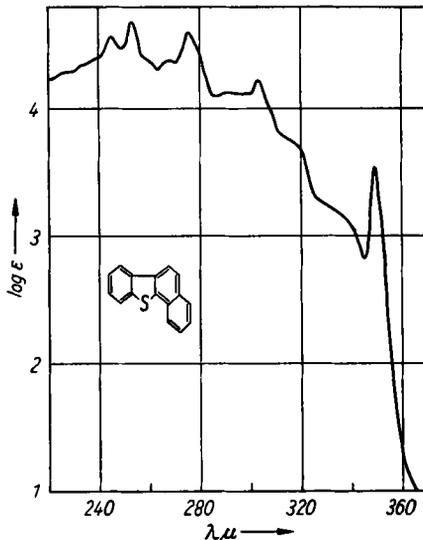
^{13a)} W. E. Bachmann u. R. O. Edgerton, J. Amer. chem. Soc. 62, 2970 [1940]; M. Orchin u. E. O. Woolfolk, J. Amer. chem. Soc. 65, 1727 [1946].

an Aluminiumoxyd verhältnismäßig rein abgetrennt werden. Auf Grund der Untersuchungsergebnisse steht aber fest, daß das 3-Methyl-pyren im Steinkohlenteer gegenüber seinen Homologen mengenmäßig zurücktritt.

Durch die Auffindung dieser Homologen, die natürlich in weit kleineren Mengen vorkommen als ihr Grundkörper, wird unsere bisherige Annahme, das Pech unserer Fraktion wäre frei von Stoffen mit Seitenketten, hinfällig.

VI. Mit dem 1.2-Benzo-diphenylsulfid (VI) wurde das zweite der drei möglichen Diphenylsulfid-Isomeren gefunden.

Im Siedebereich um 425° wurde die bisher unbekannte Verbindung als in stumpfen Nadeln kristallisierend und bei 185° schmelzend als Begleiter des Phenanthridons in einer Ausbeute von $\sim 0.1\%$ der Ausgangsfraktion isoliert.



Abbild. 3. UV-Spektrum von 1.2-Benzo-diphenylsulfid in Isooctan

Die Konstitution wurde durch den fast quantitativ verlaufenden Abbau zum 2-Phenyl-naphthalin mittels Raney-Nickels sichergestellt.

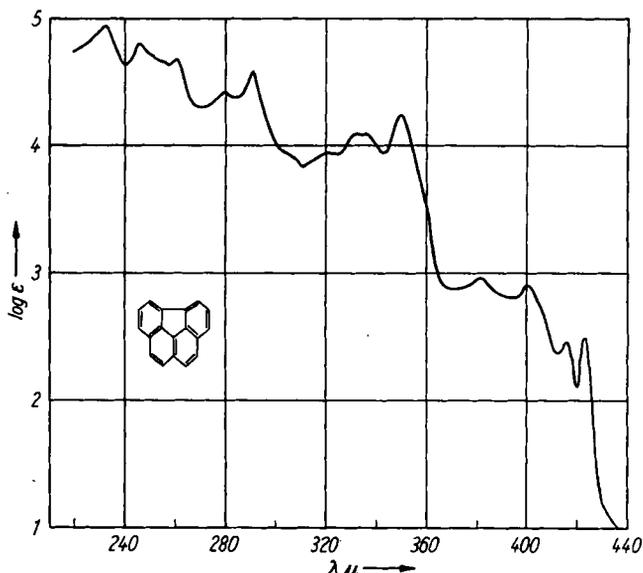
Zur weiteren Charakterisierung wurde sein UV-Spektrum ausgemessen.

VII. Das Benzo[*mno*]fluoranthren (VII) ist der Vertreter einer ganz neuen Körperklasse im Steinkohlenteer-Pech. Möglicherweise ist es durch Dehydrierung aus dem bisher nicht gefundenen 3.4-Benzo-phenanthren entstanden, was auch den für unsere Fraktion vielleicht etwas zu hohen Siedepunkt erklären könnte. Der bei 431.8° siedende reine Stoff wurde nämlich in einer um rund 5° tiefer siedenden Fraktion ebenfalls als Begleiter des Phenanthridons isoliert. Der Konstitutionsbeweis gelang mittels der Synthese von N. Campbell und D. H. Reid¹⁴⁾.

¹⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1952, 3281.

In der Bezeichnungsart des Kohlenwasserstoffes folgten wir den Erstdarstellern, denen wir auch für die Überlassung einer Schmelzpunktsprobe zu Dank verpflichtet sind.

Neben Tetracen und dem 10.11-Benzo-fluoranthren ist dieses der dritte mit Sicherheit gefundene farbige Kohlenwasserstoff im Steinkohlenteer. Der bei 149° schmelzende, in stumpfen Nadeln kristallisierende Stoff wurde in einer Ausbeute von 0.05 % der Ausgangsfraktion gewonnen. Zu seiner weiteren Kennzeichnung wurde die UV-Absorptionskurve¹²⁾ ausgemessen.



Abbild. 4. UV-Spektrum von Benzo[mno]fluoranthren in Isooctan

Beschreibung der Versuche

Von einer durch betriebsmäßige Destillation gewonnenen Pyren-Nachlaufraction, welche mit verd. Lauge und Säure neutral gewaschen worden war, wurden 4 kg mit einem Sdp. von 400–423° und einem E.P. von +33.5° einer Feinfraktionierung mittels einer adiabatisch arbeitenden Laboratoriumskolonnen mit etwa 30 theoret. Böden und einem Rücklaufverhältnis von 30:1 unterworfen. Es wurden 33 Fraktionen zu je etwa 100 g und innerhalb etwa eines Grades siedend erhalten. Mit Ausnahme der Fraktionen 2, 3 und 4 waren die Destillate kristallin (1. Destillation).

Dihydotetracen: Die Fraktionen 17–20 vom Sdp. 410–413° mit einem E.P. von 70 bis maximal 85° wurden in der halben Gewichtsmenge Toluol gelöst. Die hieraus ausgeschiedenen Kristallate gaben nach mehrmaliger Reinigung durch Kristallisation aus Eisessig stumpfe Nadeln vom Schmp. 209–210° (Ausb. 15 g aus 4 kg Rohmaterial).

Tetracen: Die Toluolmutterlaugen der rohen Dihydotetracen-Kristallate wurden vollständig eingengt, und nach Aufnahme des Rückstandes (200 g) in 500 ccm Eisessig kristallisierten nach Kochen mit Tierkohle noch aus dem warmen Filtrat goldglänzende Schuppen vom Schmp. 335° (Ausb. 0.5 g).

Die Fraktionen 23–24, Sdp. 415–418°, zeigten nur ein wenig ausgeprägtes E.P.-Maximum. Nach Aufarbeitung in oben beschriebener Weise ließen sich etwa 1 g Tetracen (Schmp. 335°) isolieren.

3.4-Benzo-fluoren (I): Zur Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffes wurde von den von 404–408° siedenden Fraktionen (3–16) ausgegangen, welche zunächst in je 50 ccm Toluol gelöst wurden. Die nach wenigen Stunden ausgeschiedenen Kristallate, welche

fast ausschließlich aus 1.2- und 2.3-Benzo-fluoren bestanden, wurden abgetrennt und die Toluolmutterlauge 3 Tage im Eisschrank ausgekühlt. Von diesen, von den Ausscheidungen abermals befreiten Mutterlauge, wurde dann das Toluol i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand (1.1 kg) einer Alkalischmelze unterworfen.

Zu diesem Zweck wurden diese mit 800 g Kaliumhydroxyd in einer Rührblase bei 275–280° 3 Stdn. verschmolzen. Nach dem Erkalten trennte man vom Unangegriffenen (440 g, dessen Aufarbeitung weiter unten beschrieben wird) ab und versetzte die Schmelze mit Wasser. Hierbei schieden sich über der wäbr. Schicht halb feste Produkte ab (sogen. Neutrales), die man nach Entwässern mit Xylol i. Vak. destillierte (230 g). Das Destillat wurde nun in der doppelten Menge Alkohol bei etwa 60° unter Rühren teilweise gelöst und noch lauwarm (~40°) vom Ungelösten durch Absaugen getrennt. Das Nutschgut (100 g, Schmp. 92–106°) wurde mit Pikrinsäure behandelt und anschließend umkristallisiert, bis es bei 130–131° konstant schmolz. Nach der Zerlegung des reinen Pikrats mit Ammoniak wurden 15 g 3.4-Benzo-fluoren vom Schmp. 125–126° erhalten. Die Mischprobe mit synthetischem 3.4-Benzo-fluoren zeigte keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

$C_{17}H_{12}$ (216.3) Ber. C 94.41 H 5.59 Gef. C 94.38 H 5.69

Beim Oxydieren mit Natriumdichromat in Eisessig entstand das ebenfalls bekannte 3.4-Benzo-fluorenon in gelbroten Nadeln vom Schmp. 159 bis 160°¹⁵⁾.

4.5-Imino-phenanthren (II): Die alkoholischen Mutterlauge, die bei der Gewinnung des 3.4-Benzo-fluorens durch die dort beschriebene Alkalischmelze anfielen, wurden zur Trockne eingedampft und der Rückstand (~100 g) in der 20fachen Menge Normalbenzin in der Siedehitze gelöst. Nach Reinigung der Lösung mittels Tierkohle schieden sich hieraus nach mehreren Stunden lamellenförmige, stark glänzende Kristalle vom Schmp. 173–174° ab. Ausb. 50 g.

$C_{14}H_9N$ (191.2) Ber. C 87.93 H 4.74 N 7.33 Gef. C 87.89 H 4.35 N 7.39

Pikrat: Rostrote Nadeln, sehr schwer löslich in Alkohol. Schmp. 225–226°.

Acetyl-Verbindung des 4.5-Imino-phenanthrens: 2 g von Verbindung II wurden mit 3 ccm Acetanhydrid nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Danach goß man das Reaktionsprodukt in Wasser und saugte ab. Nadeln aus Eisessig vom Schmp. 173–174°.

$C_{16}H_{11}ON$ (233.3) Ber. C 82.38 H 4.75 N 6.01 Gef. C 82.54 H 4.52 N 6.01

Benzoyl-Verbindung des 4.5-Imino-phenanthrens: 5 g von Verbindung II wurden mit 4 g Benzoylchlorid 2 Stdn. im Ölbad auf 160–170° erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde dann mit einer verd. Natriumcarbonat-Lösung in der Wärme behandelt, um überschüss. Benzoylchlorid zu entfernen. Das Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 141–142°.

$C_{21}H_{13}ON$ (295.3) Ber. C 85.40 H 4.44 N 4.74 Gef. C 85.56 H 4.39 N 4.69

Hydrierungsprodukte des 4.5-Imino-phenanthrens: 10 g von Verbindung II wurden in 250 ccm absol. Alkohol gelöst. In die siedende Lösung wurden in schneller Folge 40 g Natrium eingetragen. Nachdem die Reaktion träger geworden war ($\frac{1}{2}$ Stde.), wurden weitere 100 ccm Alkohol zugegeben und schließlich das abgechiedene Äthylat mit Wasser zerlegt. Die entstandene Natronlauge wurde im Scheidetrichter abgetrennt und der Alkohol durch Wasserdampfdestillation übergetrieben. Der Rückstand wurde ausgeäthert, getrocknet und die einzelnen Hydrierungsprodukte durch ihre unterschiedliche Löslichkeit in Benzin und Alkohol sowie Reinigung durch Sublimation in reiner Form isoliert.

Dihydro-Verbindung vom Schmp. 125–126°, farblose Blättchen.

$C_{14}H_{11}N$ (193.2) Ber. C 87.01 H 5.74 N 7.25 Gef. C 87.12 H 5.50 N 7.08

Pikrat: Rote Nadeln vom Schmp. 174.5–178.5°.

Tetrahydro-Verbindung vom Schmp. 125–126°, farblose stumpfe Nadeln.

$C_{14}H_{13}N$ (195.3) Ber. C 86.11 H 6.71 N 7.17 Gef. C 86.33 H 6.33 N 7.13

¹⁵⁾ H. Stobbe, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 3383 [1907]; P. Pfeiffer u. W. Möller, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 3839 [1907].

Reduktiver Abbau zu einem Oktahydro-phenanthren: 10 g von Verbindung II wurden mit 20 g Tetralin und etwa 2 g frisch vorbereitetem, auf Bimsstein aufgetragenen Nickel-Katalysator unter Kohlensäureatmosphäre in einen 2-l-Autoklaven gegeben, in den dann nach 2maligem Spülen mit Wasserstoff 30 atü Wasserstoff gepreßt wurden. Danach wurde unter Schütteln auf 250° erhitzt, wobei der Druck allmählich auf ~47 atü anstieg, der dann nach 3 Stdn. auf etwa 39 atü abfiel. Nach dem Abkühlen war ein Druckabfall von ~3 atü gegenüber dem Anfangsdruck (30 atü) zu verzeichnen. Die jetzt abgelassenen Gase färbten angefeuchtetes p_H -Papier stark blau und rochen intensiv nach Ammoniak. Das Reaktionsprodukt wurde nun in heißem Alkohol aufgenommen und dann durch Destillation von Alkohol und Tetralin befreit. Das ölige Destillat (~7 g, Sdp. Hauptmenge 280–310°) war ein Gemisch, das neben hydriertem Ausgangsmaterial (~25%) hauptsächlich ein Oktahydro-phenanthren enthielt, was sich auf Grund der C, H-Analyse angenähert berechnen ließ.

Gef. C 88.84 H 9.34

Dehydrierung zum Phenanthren: 1.5 g öliges Hydrierungsgemisch (Oktahydro-phenanthren und hydriertes 4.5-Imino-phenanthren) wurden mit 1.7 g metall. Selen in einem Rundkolben mit angeschmolzenem Steigrohr 12 Stdn. auf 310–330° erhitzt. Danach wurde der krist. Kolbeninhalt wiederholt mit Äther ausgewaschen und die äther. Lösung filtriert. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand (~1 g) in Benzin-Benzol (5:1) gelöst und über Aluminiumoxyd gereinigt. Das auf diesem Wege erhaltene Phenanthren (~800 mg, Schmp. 101°) zeigte mit dem Phenanthren anderer Herkunft keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Synthese des 4.5-Imino-phenanthrens: 0.5 g 4-Amino-phenanthren^{15a} wurden durch ein mit Kalk beschicktes, auf ca. 400° erhitztes Glasrohr (30 cm lang) in Stickstoffatmosphäre destilliert. Das Destillat wurde in Benzol gelöst, mit 10-proz. Salzsäure ausgeschüttelt, um unumgesetztes Amin zu entfernen, und nach Einengung der mit Wasser gewaschenen Benzollösung zur Trockene wurde der Rückstand wiederholt aus Normalbenzin umgelöst. Es wurden so etwa 100 mg 4.5-Imino-phenanthren mit einem Schmp. von 170–173° erhalten. Das aus dem Teer isolierte 4.5-Imino-phenanthren zeigte mit dem Syntheseprodukt Übereinstimmung.

4-Methyl-pyren (III): Aus den durch die Kaliumhydroxydschmelze nicht angegriffenen öligen Anteilen (440 g) schied sich nach einigen Tagen ein schwer absaugbares Kristallinat (150 g) aus, das nach mehrmaligem Umlösen aus Benzin und Alkohol schließlich bei 115–130° schmolz (45 g). Die Abtrennung des reinen Kohlenwasserstoffes aus diesem Gemisch erfolgte nun durch partielle Pikrinsäurebehandlung in der 20fachen Menge Eisessig, wobei die keine Pikrate bildenden Begleiter, vor allem 1.2- und 2.3-Benzo-fluoren, in Lösung blieben. Aus dem in blutroten Nadeln kristallisierenden reinen Pikrat, das scharf bei 192° schmolz, wurden nach Zerlegung 9 g 4-Methyl-pyren vom Schmp. 144–145° erhalten. Der Kohlenwasserstoff aus dem Teer stimmte im Misch-Schmelzpunkt mit dem synthetisch gewonnenen überein.

$C_{17}H_{12}$ (216.3) Ber. C 94.41 H 5.59 :Gef. C 94.50 H 5.57

1-Methyl-pyren (V) und 3-Methyl-pyren (IV): Von den bei der Gewinnung des 4.5-Imino-phenanthrens (II) – aus 32 kg Pyren-Nachlauf-Material, Sdp. 395–440° – durch Feinfraktionierung (Destillation 2) und mit Hilfe der oben angeführten Ätzkalischmelze angefallenen unangegriffenen öligen Anteilen wurde das 4-Methyl-pyren (III) in der oben beschriebenen Weise abgetrennt.

4 kg öliges, zum größten Teil von 4-Methyl-pyren befreites Material vom Sdp. 400 bis 410° wurden einer Feinfraktionierung mittels einer adiabatisch arbeitenden Kolonne (~30 theoret. Böden, Rücklaufverhältnis 30:1) unterworfen. Es wurden 30 Fraktionen zu je etwa 100 g und innerhalb von 1–2° siedend erhalten. Mit Ausnahme der Fraktionen 1–10 waren die Destillate teilweise, bis vollständig kristallin (Destillation 3).

^{15a}) R. D. Haworth, J. chem. Soc. [London] 1932, 1125; G. Schroeter, H. Müller u. J. Y. S. Huang, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 645 [1929]; W. Langenbeck u. K. Weissenborn, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 726 [1939].

1-Methyl-pyren (V): Die öligen Anteile der Fraktionen 28–30 (Sdp. 408–412°) wurden durch Absaugen abgetrennt, der vereinigte feste Rückstand in Eisessig umgelöst (~150 g vom Schmp. 113–121°) und in Eisessig mit Pikrinsäure behandelt. Das nach 4maligem Umlösen bei 224–225° schmelzende Pikrat wurde mit Ammoniak zerlegt und der Kohlenwasserstoff über Aluminiumoxyd gereinigt: Ausb. 30 g 1-Methyl-pyren vom Schmp. 146–147°.

$C_{17}H_{12}$ (216.3) Ber. C 94.41 H 5.59 Gef. C 94.56 H 5.42

Pikrat: Schmp. 225–226°, dunkelrote Nadeln.

2.4.7-Trinitro-fluorenon-Addukt: Dunkelrote Nadeln vom Schmp. 228–229°.

1.3.5-Trinitro-benzolat: Gelbe Nadeln vom Schmp. 248–249°.

Styphnat: Gelbe Nadeln vom Schmp. 180–181°.

Konstitutionsbeweis: Das UV-Spektrum sowie die Schmelzpunkte des Pikrats und des 2.4.7-Trinitro-fluorenon-Adduktes stimmten mit den Angaben der Literatur^{13a)} überein.

3-Methyl-pyren (IV): Alle übrigen festen Anteile der vorigen 3. Destillation, die im wesentlichen aus Pyren, 3.4-Benzo-fluoren, 1.2-Benzo-fluoren und 4-Methyl-pyren bestanden, wurden abgetrennt und die öligen Mutterlaugen (Sdp. 400–408°, 1360 g) einer erneuten Redestillation (4. Destillation) in oben beschriebener Weise unterworfen. Es wurden 25 Fraktionen zu je etwa 50 g erhalten, von denen nach 3wöchigem Auskühlen die Fraktionen 13–24 teilweise Kristallabscheidungen zeigten. Die Kristallisate der Fraktionen 13–24 (~70 g), die alle die gleiche Kristallform aufwiesen (gemaserte Blättchen) und annähernd den gleichen Schmp. von 90–110° hatten, erwiesen sich nach partieller Pikrinsäurebehandlung in Eisessig und wiederholter Umlösung als Mischkristalle von isomeren Methyl-pyrenen.

$C_{17}H_{12}$ (216.3) Ber. C 94.41 H 5.59 Gef. C 94.46 H 5.38

Wie aus nachfolgender Zusammenstellung zu ersehen ist, bilden (1+3)-Methyl-pyren als auch (3+4)-Methyl-pyren Mischkristalle. Dagegen ergibt (1+4)-Methyl-pyren ein Eutektikum. Das vorliegende Isomeren-Gemisch bestand also neben 3-Methyl-pyren aus 1- oder 4-Methyl-Isomeren. Auf Grund der annähernd gleichen Schmelzpunktsintervalle des gefundenen Gemisches (Schmp. 90–110°) und der zum Vergleich hergestellten Stoffpaare kann man bei dem oben bezeichneten Gemisch auf (1+3)-Methyl-pyren schließen.

A. 1-Methyl-pyren (Schmp. 147–148), 3-Methyl-pyren (Schmp. 70–71°) (Synthese-Produkt): Schmp. des Gemisches 94–116° (Mischkristalle).

B. 4-Methyl-pyren (Schmp. 144–145°), 3-Methyl-pyren (Schmp. 70–71°): Schmp. des Gemisches 76–100° (Mischkristalle).

C. 1-Methyl-pyren (Schmp. 147–148°), 4-Methyl-pyren (Schmp. 144–145°): Schmp. des Gemisches 104–115° (Eutektikum).

30 g der öligen Fraktion 12 wurden in Eisessig mit Pikrinsäure behandelt. Nach 5maligem Umlösen wurde ein Pikrat vom Schmp. 202–204° erhalten, das nach Zerlegen, Umlösen aus Alkohol und Reinigung durch Adsorption über Aluminiumoxyd nicht ganz reines 3-Methyl-pyren mit einem Schmp. von 69–74° darstellt (Ausb. 500 mg). Die Mischprobe mit synthet. 3-Methyl-pyren (Schmp. 70–71°) zeigte keine Schmelzpunktveränderung.

1.2-Benzo-diphenylsulfid (VI): Im Siedebereich um 425° der 1. Destillation (Sdp. 400–423°) stieg der Erstarrungspunkt der Fraktionen 26–27 maximal bis 97° an. Aus diesen beiden Fraktionen ließ sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig 1.2-Benzo-diphenylsulfid in stumpfen Nadeln vom Schmp. 183–184° abscheiden. Der so erhaltene, stark grünlich gefärbte Stoff wurde durch Adsorption an Aluminiumoxyd gereinigt. Das farblose Produkt schmolz dann konstant bei 185°. Ausb. 6 g aus 4 g Rohmaterial.

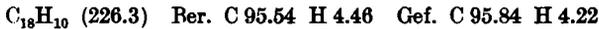
$C_{16}H_{10}S$ (234.3) Ber. C 82.04 H 4.30 Gef. C 82.21 H 4.31

Reduktiver Abbau zum 2-Phenyl-naphthalin: 2 g 1.2-Benzo-diphenylsulfid wurden in 150 ccm Methanol gelöst und mit 30 g Raney-Nickel 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und der Katalysator mit Methanol ausgewaschen. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus

Alkohol umkristallisiert. Das auf diesem Wege gewonnene 2-Phenyl-naphthalin (1 g, Schmp. 101–102°) zeigte mit dem 2-Phenyl-naphthalin anderer Herkunft keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Benzo[*mno*]fluoranthen (VII): Bei der Untersuchung der von etwa 425–428° siedenden Fraktionen (27, 28) der 1. Destillation (S. 1901) konnte nach Abtrennen des Phenanthridons aus den öligen Mutterlaugen eine in gelben Nadeln krist. Substanz vom Schmp. 149° in kleiner Menge isoliert werden, welche zur Konstitutionsaufklärung nicht ausreichte. Deshalb wurden aus 32 kg der Pyren-Nachlaufraction 8 kg mit den Siedegrenzen 410–436° durch Destillation (5. Destillation) herausgeschnitten und unter gleichen Bedingungen, wie oben beschrieben, redestilliert. Von den 39 erhaltenen Fraktionen waren außer den Fraktionen 28–32 alle fest.

Zur Gewinnung des oben bezeichneten Kohlenwasserstoffes wurden nun die Fraktionen 26–28 des Siedebereichs 426–428° mit je 300 ccm Alkohol versetzt und unter Kochen unter Rückfluß zum größten Teil gelöst. Der unlösliche ölige Rückstand wurde darauf durch Abdekantieren der noch warmen alkohol. Lösung von dieser befreit und erneut mit je 100 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt. Die alkohol. Lösung wurde in gleicher Weise abgetrennt und die in Alkohol ungelöst gebliebenen Öle vereinigt (70 g). Im Laufe von etwa 3 Wochen schied sich aus diesem Öl schmutzig-gelbe, z.Tl. nadelartige Kristalle ab (30 g), die durch Absaugen vom Öl getrennt wurden. Durch Umkristallisieren aus Alkohol i. Ggw. von Tierkohle wurden 15 g zentimeterlange, gelbe Nadeln vom Schmp. 149° erhalten, deren Mischschmelzpunkt mit synthet. Benzo[*mno*]fluoranthen übereinstimmte.



Das in goldgelben, feinen Nadeln kristallisierende Pikrat schmilzt in Abweichung des von den englischen Forschern N. Campbell und D. H. Reid¹⁴⁾ angegebenen Schmp. von 205–210° (Zers.) scharf bei 228–229°.

297. Kurt Alder und Heinz Adolf Dortmann: Über das Cyclononatrien-(1.3.5)-(cis, cis, trans) und seine intracyclische Dien-Synthese

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rhein]

(Eingegangen am 14. Oktober 1954)

Der Abbau des Homopseudopelletierins ergibt Cyclononatrien-(1.3.5)-(cis, cis, trans). Dieser Kohlenwasserstoff zeigt eine starke Tendenz zur intracyclischen Dien-Synthese und liegt zur Hauptsache als *trans*-Bicyclo-[0.3.4]-nonadien-(2.4) vor. Die Neigung des bicyclischen Kohlenwasserstoffes zum intramolekularen Retro-Dien-Zerfall ist viel schwächer ausgeprägt als beim Bicyclo-[0.2.4]-octadien-(2.4).

Wie vor kurzem gefunden wurde, reagieren Cycloheptatrien-(1.3.5) (I)¹⁾ und Cyclooctatrien-(1.3.5) (III)²⁾ erst nach einer „intracyclischen Dien-Synthese“, d. h. nach ihrem Übergang in das Bicyclo-[0.1.4]-heptadien-(2.4) (Norcaradien) (II) bzw. Bicyclo-[0.2.4]-octadien-(2.4) (IV) mit Maleinsäure-anhydrid.

¹⁾ K. Alder u. G. Jacobs, Chem. Ber. 86, 1528 [1953].

²⁾ A. C. Cope, A. C. Haven jr., F. L. Ramp u. E. R. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 [1952]; K. Alder u. H. A. Dortmann, Chem. Ber. 87, 1492 [1954].