

# 47. Otto Kruber und Rudolf Oberkobusch: Über die Basen des Steinkohlenteer-Anthracenöls

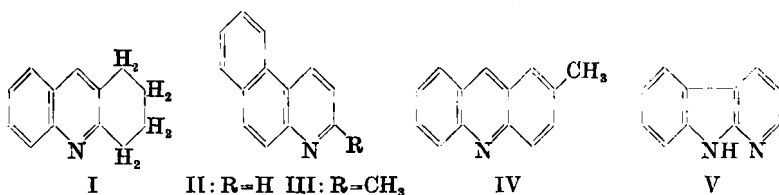
[Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.,  
Duisburg-Meiderich]

(Eingegangen am 19. September 1952)

In den Basen des Anthracenöls wurden 5 neue Verbindungen aufgefunden und gekennzeichnet.

Das Anthracenöl des Steinkohlenteers, das zwischen 18 und 25% des Gesamtteers ausmacht, besteht zu etwa 4% aus Basen. Von ihnen war das Acridin lange Zeit hindurch die einzig bekannte und auch in einiger Menge präparativ gewonnene Verbindung. Erst 1933 wurde das Phenanthridin<sup>1)</sup> nachgewiesen und nochmals gut 15 Jahre später das 4-Aza-fluoren<sup>2)</sup> sowie das 7.8-Benzo-chinolin und das 9.10-Dihydro-acridin<sup>3)</sup>. Der Menge nach überwiegen Acridin – auf das Anthracenöl bezogen, einige Zehntel Prozent – und 7.8-Benzo-chinolin, gefolgt von Phenanthridin, welche sich durch Destillation und Kristallisation noch verhältnismäßig leicht voneinander trennen lassen. Die Reinigung des Phenanthridins wird durch das höherschmelzende, aber fast gleichsiedende 9.10-Dihydro-acridin erschwert. Die 4 letztgenannten Basen siedeln alle zwischen 340 und 350° (s. die Tafel S. 310). Sowohl die tiefer- als auch die höhersiedenden Fraktionen sind zähflüssig. Diese Konsistenz läßt bereits eine Vielzahl von noch unbekannten Verbindungen vermuten.

Im Vorlauf des 7.8-Benzo-chinolins konnten wir jetzt das 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin (I) auffinden. Nach Entfernen der hier noch vorhandenen primären Basen – vermutlich Methylhomologe der Naphthylamine – durch Diazotieren und Verkochen zu den Naphtholen scheidet es sich trotz seines



verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunktes (56°) kristallin aus. Es wurde durch Vergleich mit einem synthetischen Präparat<sup>4)</sup> sowie Dehydrierung zu Acridin gekennzeichnet.

Bei der Untersuchung der um 350° und höher siedenden Fraktionen konnten wir in den Mutterlaugen des Phenanthridins das 5.6-Benzo-chinolin (II) und in einer etwas höher siedenden Fraktion sein 2-Methyl-Homologes (III)

<sup>1)</sup> J. Sielisch u. R. Sandke, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 433 [1933].

<sup>2)</sup> O. Kruber u. L. Rappen, Chem. Ber. **81**, 483 [1948].

<sup>3)</sup> O. Kruber u. A. Raeithel, Chem. Ber. **85**, 327 [1952].

<sup>4)</sup> W. Borsche, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 2206 [1908].

auffinden. Letzteres läßt sich, ähnlich wie das Acridin, durch Natriumhydrogensulfit-Lösung den Rohbasen entziehen. Es wurde dann mit Hilfe des schwer löslichen Sulfats gereinigt. Beide Basen wurden durch Synthese identifiziert<sup>5,6)</sup>. In der um 360° siedenden Fraktion wurde als erstes Methylhomologes des Acridins das 2-Methyl-acridin (IV) ermittelt. Es läßt sich ebenfalls durch gesättigte Natriumhydrogensulfit-Lösung aus den Rohbasen abtrennen. Zum Vergleich wurde es synthetisch hergestellt<sup>7)</sup>.

Bei längerem Stehen scheidet sich aus gut durch Destillation getrennten Fraktionen des Siedebereichs 360–365° ein ziemlich hoch schmelzender und schwach basischer Stoff ab, der sich als ein Ringhomologes des vor einigen Jahren in der 100° tiefer siedenden Teeröl-Fraktion aufgefundenen 7-Aza-indols<sup>8)</sup> erwies und als 1-Aza-carbazol (= 3-Carbolin, V) zu bezeichnen ist. Es kristallisiert in langen, weißen Nadeln und ist infolge seiner Schwerlöslichkeit aus der genannten Fraktion verhältnismäßig leicht abscheidbar; das Iminowasserstoffatom der Base ist durch Natrium ersetzbar. Die Synthese wurde nach Angaben von W. Lawson, W. H. Perkin und R. Robinson<sup>9)</sup> bzw. R. H. Freak und R. Robinson<sup>10)</sup> durchgeführt.

Die folgende Zusammenstellung aller bisher bekannten Anthracenöl-Basen in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte zeigt, wie viele neue Basen noch aufzufinden sein werden, um die noch beträchtlichen Siedelücken zu schließen.

Tafel. Anthracenöl-Basen

Name	Sdp. <sub>760</sub> (korr.)	Schmp.
4-Aza-fluoren .....	314.5°	97°
1.2.3.4-Tetrahydro-acridin .....	328.3°	56°
7.8-Benzo-chinolin .....	340.2°	52°
Acridin .....	343.9°	111°
9.10-Dihydro-acridin .....	349.0°	170°
Phenanthridin .....	349.4°	107°
5.6-Benzo-chinolin .....	349.9°	91°
2-Methyl-5.6-benzo-chinolin .....	354.9°	81°
1-Aza-carbazol .....	363.6°	212°
2-Methyl-acridin .....	365.1°	135°
2-Aza-fluoranthren .....	395.0°	83°

Das Vorhandensein von Tetrahydro-Verbindungen wie auch Methylhomologen der Anthracenölbasen ist technisch für die Ölbildung wertvoll.

#### Beschreibung der Versuche

1.2.3.4-Tetrahydro-acridin (I): Die bei der Gewinnung von 7.8-Benzo-chinolin anfallenden Vorlauf-Destillate (6 kg) werden in einer adiabatischen Laboratoriums-Kolonnen einer erneuten Destillation unterworfen (20 theoret. Böden, Rücklaufverhältnis 30:1). Die Fraktionen der Siedegrenzen 325–335° werden einzeln in überschüss. verd. Salzsäure gelöst und in üblicher Weise diazotiert und verkocht, wobei sich das Gemisch der

<sup>5)</sup> E. Bamberger u. R. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 2643 [1891].

<sup>6)</sup> O. Doebner u. W. v. Miller, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 1711 [1884].

<sup>7)</sup> C. Ullmann, J. f. prakt. Chem. [2] **30**, 265 [1887].

<sup>8)</sup> O. Kruber, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 128 [1943].

<sup>9)</sup> J. chem. Soc. [London] **125**, 626. <sup>10)</sup> J. chem. Soc. [London] **1938**, 2013.

Naphthole als zähe, braune Masse abscheidet. Aus der dekantierten klaren Lösung fällt man die nicht diazotierten Basen mit Natronlauge aus. Nach Trocknen und Destillieren kristallisiert der größte Teil der einzelnen so behandelten oben genannten Destillat-Fractionen (325–335°). Die kristallinen Anteile aller dieser Fractionen erwiesen sich als identisch. Nach 2- bis 3-maligem Umkristallisieren aus Benzin, in dem die Base verhältnismäßig leicht löslich ist, erhält man reines 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin [I] vom Schmp. 56°; Ausb. 100 g.

$C_{13}H_{13}N$  (183.3) Ber. C 85.19 H 7.15 N 7.65 Gef. C 85.19 H 7.03 N 7.88

Dehydrierung mit Selen: 3 g I werden mit 3 g Selen 8 Stdn. bei Temperaturen von 250 bis 320° dehydriert. Das Dehydrierungsprodukt wird je einmal aus Eisessig und Xylol umkristallisiert; Schmp. 170°. Ausb. 1.1 g; mit 9.10-Dihydro-acridin tritt keine Schmp.-Erniedrigung ein.

Dehydrierung mit Bleioxyd: 3 g I werden langsam über Bleioxyd destilliert, das auf etwa 350° erhitzt ist. Das Destillat kristallisiert sofort in langen Nadeln, welche nach dem Umkristallisieren aus Benzin den Schmp. 111° zeigen und mit Acridin keine Schmp.-Erniedrigung ergeben; Ausb. 1.0 g.

1.2.3.4-Tetrahydro-acridin wie auch seine 4-Benzal-Verbindung (Schmp. 103–104°) wurden nach Angaben von W. Borsche<sup>1)</sup> synthetisiert. Beide ergaben mit den entsprechenden Verbindungen aus Teer keine Schmp.-Erniedrigung.

5.6-Benzo-chinolin (II): 16 kg eines Mutterlaugenrückstandes, der bei der Umkristallisation von Phenanthridin anfällt und mit öligen Basen durchtränkt ist, wurden in Xylol gelöst und mit dem gleichen Vol. gesätt. Natriumhydrogensulfid-Lösung  $\frac{1}{4}$  Sde. gerührt. Die fest ausgeschiedenen acridansulfonsauren Salze wurden abgesaugt. Durch Zerlegung mit Natronlauge konnten daraus 4.4 kg rohes, stark ölhaltiges Acridin erhalten werden. Beim Absaugen (Zimmertemperatur) gingen 1.2 kg Öl ins Filtrat, welche destilliert und nach Versetzen mit etwa 300 ccm Benzin 240 g feste Ausscheidungen lieferten. Durch wiederholtes Umlösen aus mit wenig Benzol versetztem Benzin wurde daraus die in glänzenden, schwertförmigen Blättchen kristallisierende Base II vom Schmp. 91° erhalten; Ausb. 61 g.

$C_{15}H_9N$  (179.2) Ber. C 87.11 H 5.07 N 7.82 Gef. C 87.09 H 4.89 N 7.83

Pikrat: Hellgelbe Nadeln, sehr schwer löslich in Alkohol; Schmp. 255°.

Das nach Bamberger und Müller<sup>5)</sup> synthetisch hergestellte 5.6-Benzo-chinolin zeigt im Misch-Schmelzpunkt mit dem aus dem Anthracenöl isolierten keine Erniedrigung; dasselbe trifft für die jeweiligen Pikrate zu.

Aus den Filtraten der Base wurden außer Phenanthridin und Acridin noch 9.10-Dihydro-acridin erhalten (7 g).

Das abgetrennte Roh-phenanthridin (12 kg) ließ sich nach der Behandlung mit Natriumhydrogensulfid noch keineswegs reinigen. Auch die aus den Filtraten erhaltenen flüssigen oder tiefschmelzenden Basen waren Gemische.

2-Methyl-5.6-benzo-chinolin (III): Beim Verrühren von 5 kg einer etwa 5° über dem Phenanthridin siedenden Basenfraktion mit Natriumhydrogensulfid-Lösung wurden aus den sich sofort ausscheidenden acridansulfonsauren Salzen durch Zerlegen mit Natronlauge 1.14 kg flüssige Basen (Gemisch) erhalten. Sie wurden zunächst durch Ausziehen mit verd. Salzsäure von geringen Mengen nicht basischer Stoffe (Carbazol) befreit. Es verblieben 865 g Basen, die in alkohol. Lösung in die Sulfate verwandelt wurden. Diese fielen zuerst schmierig, hellgelb gefärbt aus. Nach wiederholtem Umlösen kristallisierten glänzende Nadeln vom Schmp. 216–217° aus, welche nach dem Zerlegen mit Natronlauge 65 g einer in großen Prismen (aus Benzin) kristallisierenden Base  $C_{14}H_{11}N$  vom Schmp. 81° ergaben. Der Konstitutionsbeweis erfolgte durch Vergleich mit synthetisch<sup>6)</sup> hergestelltem 2-Methyl-5.6-benzo-chinolin.

$C_{14}H_{11}N$  (193.3) Ber. C 87.05 H 5.70 Gef. C 87.23 H 5.70

Pikrat: Gelbe, in Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 228°.

2-Methyl-acridin (IV): Als Ausgangsmaterial dienten 10 kg einer Basenfraktion der Siedegrenzen 358–365°. Diese wurden in dem gleichen Volumen Xylol gelöst und so lange mit wäbr. gesätt. Natriumhydrogensulfid-Lösung unter Rühren gewaschen, als sich

noch feste bzw. ölige Methyl-acridinsulfonate bildeten. Die Sulfonate wurden abgetrennt, in Wasser gelöst, filtriert und mit Natronlauge zerlegt. Die festen Ausscheidungen wurden abgesaugt, getrocknet und mehrfach bis zur Konstanz des Schmelzpunktes 135° aus Benzin umkristallisiert (filzige Nadeln); Ausb. 90 g einer Base  $C_{14}H_{11}N$ .

$C_{14}H_{11}N$  (193.3) Ber. C 87.05 H 5.70 N 7.25 Gef. C 87.04 H 5.57 N 7.40

Die Synthese des 2-Methyl-acridins wurde nach C. Ullmann<sup>7)</sup> durchgeführt; Schmp. 134°. Der Misch-Schmelzpunkt mit der Teerbase ergab keine Erniedrigung.

2-Methyl-9.10-dihydro-acridin: Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entstand aus der Base IV das 2-Methyl-9.10-dihydro-acridin vom Schmp. 176°; Blättchen aus Alkohol.

$C_{14}H_{13}N$  (195.3) Ber. C 86.13 H 6.71 N 7.16 Gef. C 86.15 H 6.74 N 7.35

1-Aza-carbazol (V): Durch Destillation gut getrennte Fraktionen von Basen der Siedegrenzen 360–365° (10 kg), die anfänglich sehr zähflüssig waren, zeigten nach längerem Stehen feste Ausscheidungen, die abgesaugt und aus Toluol umgelöst wurden (700 g). Nach 2maligem weiteren Umkristallisieren aus Toluol schieden sich lange, glänzende Nadeln einer Base  $C_{11}H_8N_2$  vom Schmp. 212–213° ab.

$C_{11}H_8N_2$  (168.2) Ber. C 78.54 H 4.80 N 16.66 Gef. C 78.52 H 4.80 N 16.83

Pikrat: Gelbe Nadeln vom Schmp. 274–275°.

1-Aza-carbazol („3-Carbolin“) wurde synthetisiert<sup>8,10)</sup> und sowohl als Base wie auch als Acetyl-(Schmp. 98°), Benzoyl-(Schmp. 78–79°) und Benzolsulfonyl-(Schmp. 200°)-Derivat sowie als Methosulfat (Schmp. 203–204°) mit den entsprechenden Verbindungen aus der Teerbase verglichen und in allen Fällen Übereinstimmung festgestellt.

Durch Einwirkung von Natrium auf 1-Aza-carbazol bei 160–170° — in 1-Methylnaphthalin gelöst — bildet sich unter Wasserstoff-Entwicklung die Natrium-Verbindung des 1-Aza-carbazols. Die Neigung zur Bildung der entsprechenden Carbonsäure durch Einleiten von Kohlendioxyd ist gering.

#### 48. Ernst Tietze, Siegfried Petersen und Gerhard Domagk: Über einige neue Derivate der 4-Amino-2-oxy-benzoesäure

[Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen]

(Eingegangen am 22. September 1952)

Es wird eine einfache und ergiebige Darstellungsweise für das Senfölder 4-Amino-2-oxy-benzoesäure (PAS) und deren Cyanamid beschrieben. Mittels dieser Zwischenprodukte werden Thioharnstoffe aufgebaut.

In einer ausführlichen Abhandlung von W. Aumüller, L. Horner, J. Kimmig und J. Mayer-Rohn<sup>1)</sup> ist die Herstellung einer größeren Anzahl von Thioharnstoffen der 4-Amino-2-oxy-benzoesäure (*p*-Amino-salicylsäure = PAS) beschrieben und ihre tuberculostatische Wirksamkeit mitgeteilt worden. Wir<sup>2)</sup> haben uns unabhängig von den etwa zur gleichen Zeit laufenden Arbeiten der Farbwerke Hoechst<sup>3)</sup> und der Schering A.G.<sup>4)</sup> mit der Herstellung ähnlicher Thioharnstoffe der PAS-Reihe beschäftigt und können die in der genannten Arbeit erhaltenen Ergebnisse bestätigen.

<sup>1)</sup> Chem. Ber. 85, 760 [1952].

<sup>2)</sup> Farbenfabriken Bayer, Dtsch. Pat.-Anm. F 2228 IVc/12q v. 2. 8. 1950; F 2377 IVc/12q v. 8. 8. 1950; F 6840 IVc/12q v. 26. 7. 1951.

<sup>3)</sup> Farbwerke Hoechst, Dtsch. Pat.-Anm. E70/120 17/03 v. 19. 10. 1949 u. E1892/120 23/03 v. 3. 8. 1950.

<sup>4)</sup> Schering A.G., Dtsch. Pat.-Anm. Sch. 1281/120, Sch. 1282/120, Sch. 1283/120, Sch. 1301/120, Sch. 1302/120, alle v. 20. 2. 1950.