

### 183. O. Kruber: Biphenylensulfid im Steinkohlenteer.

[Mitteilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 5. Juli 1920.)

Die in der voranstehenden Abhandlung beschriebene Auffindung des Thionaphthens im Rohnaphthalin gab mir Veranlassung, die hierbei gewonnenen Erfahrungen zur Lösung einer Aufgabe zu verwerten, welche in mehrfacher Beziehung im Zusammenhang mit dem Thionaphthen steht.

Im Jahre 1901 ist von Krämer und Weißgerber<sup>1)</sup> gelegentlich der Entdeckung des Biphenylenoxyds im Steinkohlenteer die Vermutung ausgesprochen worden, daß der dieser Sauerstoffverbindung entsprechende Schwefelkörper, das Biphenylensulfid, sich gleichfalls im Steinkohlenteer fände; doch hat diese in der Hauptsache auf Analogieschlüsse gegründete Vermutung eine experimentelle Bestätigung weder damals, noch in der nachfolgenden Zeit gefunden.

Vor einigen Jahren hat im hiesigen Laboratorium R. Weißgerber Versuche veranlaßt, das Biphenylensulfid im rohen Phenanthren, in welchem es seinem Siedepunkt nach vermutet werden konnte, nachzuweisen. Er ging dabei von dem Gedanken aus, diesen Nachweis mit Hilfe des Oxydationsproduktes der Schwefelverbindung, des Biphenylensulfons, zu führen, nachdem dessen glatte Aufspaltung zum *o*-Oxy-diphenyl in der Kalischmelze festgestellt war<sup>2)</sup>. Diese Versuche scheiterten an der Schwierigkeit, in dem oxydierten Roh-Phenanthren neben der großen Menge des vorhandenen Phenanthrenchinons die fast verschwindend geringen Anteile des Sulfons nachzuweisen.

Nachdem sich nun, wie in der voranstehenden Abhandlung beschrieben, der Nachweis des Thionaphthens in seinem Gemisch mit recht beträchtlichen Mengen anderer Kohlenwasserstoffe, insbesondere Naphthalin, durch Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel hatte führen lassen, habe ich die Einwirkung des letzteren auch auf Rohphenanthren geprüft und habe mit Hilfe dieses für cyclisch gebundenen Schwefel anscheinend besonders geeigneten Oxydationsmittels die Anwesenheit von Biphenylensulfid im Roh-Phenanthren und damit im Steinkohlenteer feststellen können:

10 g Roh-Phenanthren mit etwa 1% Schwefelgehalt wurden in 150 ccm Eisessig gelöst, mit 30 g Perhydrol versetzt und 40 Min. auf siedendem Wasserbad stehen gelassen. Nach Verdünnung und einiger Kühlung schied

<sup>1)</sup> B. 34, 1665 [1901].

<sup>2)</sup> Biphenylensulfid wird nach einer im Laboratorium der Teerverwertung gemachten Beobachtung synthetisch leicht und glatt aus *o,o'*-Dioxy-diphenyl-(*o*-Diphenol) durch Destillation mit P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> gewonnen.

sich eine geringe Menge eines bräunlichen, festen Oxydationsproduktes aus. Der größere Teil davon war in Alkohol sehr leicht löslich und ließ sich so ohne weiteres von einem am Boden des Erlenmeyer-Kölbchens befindlichen, sandigen Rückstande trennen, der auf Hinzufügen von viel Alkohol und nach längerem Kochen auch in Lösung ging und beim Erkalten in langen, farblosen, glänzenden Nadeln auskristallisierte. Schmp. und Mischprobe mit synthetisch dargestelltem Biphenylensulfon: 229—230°.

#### 184. C. Kelber: Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff. Die Oxydation von Paraffin.

[Aus dem Laboratorium von Kraemer und Flammer, Heilbronn.]

(Eingegangen am 28. Juni 1920.)

Vor kurzem habe ich<sup>1)</sup> über die bei der Oxydation von Paraffin mit Sauerstoff entstehenden Produkte berichtet und insbesondere die Art der bei dieser Oxydation erhaltenen flüchtigen Verbindungen beschrieben.

In der Zwischenzeit haben L. Ubbelohde und S. Eisenstein<sup>2)</sup> die Oxydation von Paraffin unter Zuhilfenahme von Manganstearat als Katalysator durchgeführt. Bei der Untersuchung der Oxydationsprodukte fanden sie Buttersäure, Valeriansäure und wahrscheinlich Caprylsäure. Unter den höhermolekularen Säuren konnten sie solche bekannter Konstitution nicht nachweisen.

In letzter Zeit hat H. Franck<sup>3)</sup> ebenfalls über die Oxydationsprodukte von Paraffin berichtet. Seiner Veröffentlichung ist über die Art und Weise, wie er die Oxydation durchführte, nichts zu entnehmen. Die von ihm erhaltenen Reaktionsprodukte scheinen ähnlicher Natur zu sein, wie die nach meinem Verfahren gewonnenen; es ist deshalb nicht wahrscheinlich, daß die Oxydation bei den zum Crack-Prozeß nötigen hohen Temperaturen ausgeführt wurde. Die Gegenwart von Katalysatoren, welche die zur Erreichung der »Krackung« nötigen Temperaturen herabsetzen, werden wohl diese Reaktion bei bedeutend niedriger Temperatur verlaufen lassen.

Über die Art der entstandenen Fettsäuren äußert sich H. Franck, außer über den Nachweis der Arachinsäure nach Renard, nicht. Seine Vergleiche der Siedepunkte und Molekulargewichte mit denen bekannter Säuren beweisen natürlich nichts. Besonders bei den außerordentlich verschiedenartigen Säuren, die bei der Oxydation der Paraffine entstehen, läßt sich irgend ein Schluß daraus nicht ziehen.

<sup>1)</sup> B. 53, 66 [1920].    <sup>2)</sup> C. 1920, II, 22.    <sup>3)</sup> Ch. Z. 44, 309 [1920]