

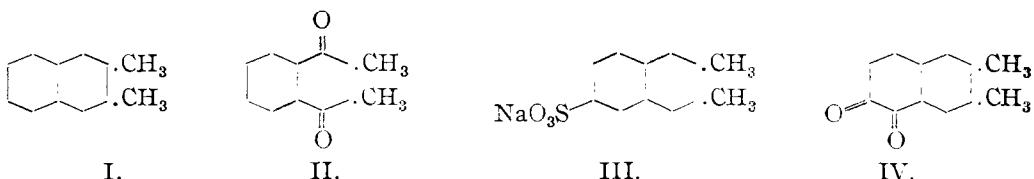
**481. O. Kruber: Über das 2,3-Dimethyl-naphthalin im Steinkohlenteer.**

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 5. November 1929.)

Das 2,3-Dimethyl-naphthalin, welches bekanntlich mit dem Guajen aus Guajacharz identisch ist<sup>1)</sup>, wurde schon vor mehr als 10 Jahren von R. Weißgerber<sup>2)</sup> im Steinkohlenteer entdeckt. Eine genauere Beschreibung des noch recht wenig bekannten Naphthalin-Homologen konnte damals aber nicht gegeben werden, weil es nicht gelang, größere Mengen des Kohlenwasserstoffes herzustellen, der auch bei wiederholten späteren Bearbeitungen der Dimethyl-naphthalinöl-Fraktion im hiesigen Laboratorium überhaupt nicht wieder aufgefunden werden konnte.

In letzter Zeit wurde das Thema wieder neu bearbeitet, und diesmal mit Erfolg. Bei der Darstellung von größeren Mengen der früher im Steinkohlenteer aufgefundenen Dimethyl-naphthaline<sup>3)</sup> nach dem Verfahren des Dtsch. Reichs-Pat. 301079 wurde beobachtet, daß das nach Abscheidung der Hauptmengen des 1,6-, 2,6- und 2,7-Dimethyl-naphthalins übrig bleibende Öl einen gegenüber dem Ausgangsmaterial wesentlich erhöhten Siedepunkt zeigte. Die Sulfurierung der höchsten Fraktionen dieses nochmals durch eine längere Kolonne destillierten Öles bei Zimmer-Temperatur in der früher (l. c.) ausgearbeiteten Weise ergab flüssige Sulfonsäuren, welche durch Erhitzen auf 160° umgelagert wurden, wobei eine schön krystallisierende, sehr schwer lösliche Sulfonsäure zur Abscheidung kam. Diese erwies sich später als die  $\beta$ -Sulfonsäure des lange gesuchten 2,3-Dimethyl-naphthalins. Der aus der Sulfonsäure abgespaltene Kohlenwasserstoff siedet — daraus erklärt sich auch der Mißerfolg früherer Arbeiten — bei 265—266°, also rund 5° höher als die anderen, bisher bekannten Dimethyl-naphthaline. Aus einer entsprechend vorbereiteten, enge um 265° herum siedenden Ölfraktion konnte er als verhältnismäßig hochschmelzender Stoff (Schmp. 105°), später sogar durch bloßes Auskühlen zur Abscheidung gebracht werden.



Zur Konstitutions-Bestimmung wurde der Kohlenwasserstoff (I) in das *p*-Chinon (II) übergeführt. Dieses ergab bei der Oxydation mit Permanganat *o*-Phthalsäure. Die  $\beta$ -Sulfonsäure (III), welche die Rein-Darstellung des Kohlenwasserstoffes ermöglicht hatte, wurde in das Naphthol umgewandelt. Dieses lieferte mit Diazobenzol einen in Alkalilauge

<sup>1)</sup> G. Schroeter, L. Lichtenstadt, D. Irineu, B. 51, 1587 [1918].

<sup>2)</sup> B. 52, 370 [1919].

<sup>3)</sup> R. Weißgerber und O. Kruber, B. 52, 346 [1919]; Dtsch. Reichs-Pat. 301079, Gesellsch. für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

unlöslichen Farbstoff, also einen *o*-Oxy-azofarbstoff, der zum Amino-naphthol reduziert wurde. Durch Oxydation des letzteren wurde das 2,3-Dimethyl- $\beta$ -naphthochinon (IV) erhalten. Daraus folgt, daß sowohl die Sulfon-, wie auch die Hydroxylgruppe nur in der  $\beta$ -Stellung stehen kann.

Über die Versuche, welche zur Auffindung und zur Konstitutions-Ermittlung des Kohlenwasserstoffes führten, sei folgendes berichtet: Wie vorher schon erwähnt wurde, diente als Ausgangsmaterial für die Versuche ein Teeröl, welchem bereits nach der früher<sup>4)</sup> beschriebenen Arbeitsweise die Hauptmengen der drei bekannten isomeren Naphthalin-Homologen entzogen worden waren. Dieses Öl siedete von 264—268°, zeigte also gegenüber dem Dimethyl-naphthalin-Rohöl, wie gewöhnlich die neutrale, zwischen 260° und 265° siedende Schweröl-Fraktion bezeichnet wird, eine beträchtliche Siedepunkts-Erhöhung. Mittels nochmaliger Fraktionierung bei vermindertem Druck mit längerer Kolonne wurde unter Abtrennung von Vor- und Nachläufen eine Fraktion gewonnen, deren Siedegrenzen zur chemischen Bearbeitung enge genug zwischen 265° und 267° lagen.

10 kg dieses Öles wurden 5-mal hintereinander bei 40—50° 3 Std. lang mit je 2 kg konz. Schwefelsäure (96 %) verriührt. Die bei jeder Sulfurierung entstandenen, zähflüssigen Gemische von Sulfonsäuren wurden nach Abtrennung der Untersäure und des unangegriffenen Öles durch 5-stdg. Erhitzen im Ölbad auf 160° umgelagert. Nach dem Erkalten schieden sich vor allem aus dem 4. und 5. Sulfurierungsgemisch große, perlmutterglänzende Blätter einer festen Sulfonsäure aus. Diese wurde scharf abgesaugt und dann in das auffallend schön in glänzenden Blättern krystallisierende, in Wasser schwer lösliche Natriumsalz verwandelt. Das luft-trockene Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Beim Erhitzen auf 120° bis zur Gewichtskonstanz verlor es 6.26 % H<sub>2</sub>O. Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>SO<sub>3</sub>Na + H<sub>2</sub>O 6.52 %.

Die Analyse des getrockneten Salzes sprach für das Vorliegen einer Sulfonsäure eines Dimethyl-naphthalins:

0.2120 g Sbst.: 0.0572 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NSa. Ber. Na 8.93. Gef. Na 8.74.

Das Sulfamid wurde in der üblichen Weise aus dem Chlorid mit Ammoniak hergestellt. Es ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Aus kochendem Eisessig krystallisiert es in glänzenden Rosetten. Schmp. 228—229° (unkorr.).

0.1816 g Sbst.: 9.0 ccm N (15°, 752 mm). — C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. N 5.96. Gef. N 5.71.

Zur Abspaltung des Kohlenwasserstoffes aus der Sulfonsäure wurde das Natriumsalz mit 70-proz. Schwefelsäure übergossen und bei 180 bis 190° Ölbad-Temperatur mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Dabei destillierte der Kohlenwasserstoff als im Kühler schnell in Krusten erstarrendes Öl über. Es muß hervorgehoben werden, daß das 2,3-Dimethyl-naphthalin beim Abblasen aus der Sulfonsäure wesentlich empfindlicher ist und mehr zur Verharzung neigt als die anderen, bisher bekannten Isomeren.

Durch Umlösen aus der 5-fachen Menge Alkohols erhält man den Kohlenwasserstoff in großen, glänzenden Blättern. Sein Geruch erinnert, vor allem beim Verdampfen, sehr an den des  $\beta$ -Methyl-naphthalins. In seiner Löslichkeit ähnelt das 2,3-Dimethyl-naphthalin etwa dem 2,7-Isomeren, d. h. es ist

<sup>4)</sup> B. 52, 348 [1919].

schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht dagegen in Benzol-Kohlenwasserstoffen löslich. Von den genannten Lösemitteln wird es im allgemeinen auch leichter aufgenommen als das 2,6-Isomere. Auffallend unterscheidet sich das 2,3-Dimethyl-naphthalin von seinen bisher bekannten Isomeren, wie eingangs schon erwähnt wurde, durch seinen höheren Siedepunkt. Es siedet unter 767 mm Druck bei 265—266° (unkorr.). In der gleichen Apparatur wurde der Siedepunkt von 2,6-Dimethyl-naphthalin bei 260—261° ermittelt.

Die Ausbeute an 2,3-Dimethyl-naphthalin ist bei der wechselnden Zusammensetzung der Teeröle im allgemeinen und der Beschaffenheit des oben erwähnten, schon vorbearbeiteten Ausgangsöles natürlich schwankend. Aus den zu der Untersuchung verwendeten 10 kg Öl wurde rund 1 kg reinen Kohlenwasserstoffes erhalten. Rechnet man diese Ausbeute auf eine rohe, aber sehr enge, zwischen 265° und 267° siedende, neutrale Teeröl-Fraktion um, dann dürften etwa 5—7% derselben aus 2,3-Dimethyl-naphthalin bestehen.

Dieselbe Ausbeute wurde auch annähernd durch direkte Tiefkühlung eines durch wiederholte Fraktionierung und Vorwaschen mit kleinen Mengen konz. Schwefelsäure vorbereiteten Öles erzielt. Der so gewonnene rohe Kohlenwasserstoff wurde nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten.

Daß der vorliegende Kohlenwasserstoff identisch ist mit dem früher von R. Weißgerber (l. c.) im Teer aufgefundenen 2,3-Dimethyl-naphthalin, wird nicht nur durch die Übereinstimmung der Schmelzpunkte des Körpers und seines Pikrates mit denen, welche für das 2,3-Dimethyl-naphthalin bekannt sind, bewiesen, sondern vor allem durch den oxydativen Abbau. Dieser führt über das sehr leicht herstellbare  $\alpha$ -Chinon des Kohlenwasserstoffes zur *o*-Phthalsäure.

### 2,3-Dimethyl- $\alpha$ -naphthochinon-(1,4) (II).

3 g 2,3-Dimethyl-naphthalin wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und unter Erwärmen langsam mit einer Lösung von 6 g Chromsäure in verd. Essigsäure versetzt. Die Reaktion war nach  $\frac{1}{2}$  Stde. beendet. Es wurde dann mit Wasser verdünnt. Das sogleich fest ausgeschiedene, hellgelbe Chinon wurde abgesaugt, auf Ton getrocknet (Ausbeute 2,5 g) und durch Umlösen aus der 6-fachen Menge Alkohol gereinigt. Es bildet lange, gelbe Prismen und löst sich sehr leicht in Essigester, schwerer in Benzin. Schmp. 127°.

0.1608 g Sbst.: 0.4578 g  $\text{CO}_2$ , 0.0821 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Ber. C 77.42, H 5.38. Gef. C 77.65, H 5.71.

Das Chinon, welches offenbar dem von Wieser<sup>3)</sup> beschriebenen Guajenchinon entspricht, ähnelt durchaus den  $\alpha$ -Chinonen des 2,6- und des 2,7-Dimethyl-naphthalins. Es ist wie diese auch mit Wasserdampf flüchtig.

2.8 g des Chinons wurden in 50 ccm Wasser suspendiert und unter Röhren bei schwacher Erwärmung allmählich mit einer Lösung von 10 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser versetzt. Es trat schnell Entfärbung der Lösung ein. Der ausgeschiedene Braunstein wurde dann abfiltriert und das stark eingeeigte Filtrat angesäuert. Es wurden 1.4 g einer

<sup>3)</sup> Monatsh. Chem. 1, 604 [1880].

in glänzenden Blättchen krystallisierenden Säure erhalten, welche sich einwandfrei als *o*-Phthalsäure zu erkennen gab.

### 2.3-Dimethyl-6-naphthol.

10 g des Natriumsalzes der festen Sulfonsäure des 2.3-Dimethyl-naphthalins wurden im Nickeltiegel mit 50 g Ätzkali und 10 ccm Wasser verschmolzen. Nachdem das Schäumen des Tiegel-Inhaltes aufgehört hatte, schied sich unter ständigem Röhren obenauf das ölig aussehende Phenolat aus, wodurch sich das Ende der Reaktion rechtscharf zu erkennen gab. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser gelöst und die klare Lösung mit Salzsäure versetzt, worauf das entstandene Naphthol weiß und in fester Form ausfiel (7.5 g). Durch Umlösen aus der 15-fachen Menge Toluol wurden kurze, weiße, in Rosetten angeordnete Prismen erhalten. Schmp. 160°.

0.1468 g Sbst.: 0.4511 g CO<sub>2</sub>, 0.0887 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 83.72, H 6.98. Gef. C 83.81, H 6.76.

### Benzolazo-2.3-dimethyl-6-naphthol.

Beim Kuppeln mit Diazobenzolchlorid liefert das 2.3-Dimethyl-6-naphthol einen Farbstoff, welcher leuchtend hellrot ausfällt, dann aber schnell nachdunkelt. Aus Eissigester krystallisiert er in bronzeglänzenden, dunkelroten Prismen. Schmp. 154—155°. Der Farbstoff ist als *o*-Oxy-azo-farbstoff in verd. kalter Kalilauge unlöslich. Seine alkohol. Lösung zeigt bei Zugabe eines Tropfens Alkalilauge eine geringe Farbvertiefung.

0.1001 g Sbst.: 9.3 ccm N (21°, 753 mm). — C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 10.14. Gef. N 10.42.

### 2.3-Dimethyl-β-naphthochinon-(5.6) (IV).

2 g des vorstehend beschriebenen Azofarbstoffes wurden in 60 ccm heißem Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 5 g Zinncchlorür in 40 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach kurzem Schütteln war der Inhalt des Kolbens entfärbt. Das beim Erkalten in weißen Nadeln ausgeschiedene Amino-naphthol-Chlorhydrat wurde abgesaugt (1.9 g) und ohne weitere Reinigung sogleich oxydiert. Dazu wurde es in 120 ccm Wasser unter Zugabe von etwas Salzsäure und Bisulfit gelöst und die kalte, klare Lösung dann in 100 ccm 10-proz. Eisenchlorid-Lösung eingetragen. Das Chinon schied sich alsbald in goldgelben Schuppen aus, welche in Äther aufgenommen wurden. Aus der mit Wasser gewaschenen Äther-Lösung krystallisierte das Chinon beim Eindunsten in glänzenden, braunroten Schuppen aus, welche nach vorausgegangenem Sintern bei 146—147° schmolzen.

0.1406 g Sbst.: 0.3962 g CO<sub>2</sub>, 0.0690 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 77.42, H 5.38. Gef. C 76.85, H 5.49.

Der Körper zeigt durchaus das Verhalten eines β-Naphthochinons. Mit Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig. Von den β-Chinonen des 2.6- und des 2.7-Dimethyl-naphthalins unterscheidet er sich auffallend durch seine große Unbeständigkeit. Die wiederholt versuchte Oxydation des Amino-naphthol-Chlorhydrats mittels der berechneten Menge Bichromat gelang nicht. Es bildeten sich dabei stets dunkelgefärbte, schwer lösliche Stoffe, die auch schon beim Umlösen des reinen 2.3-Dimethyl-β-naphthochinons aus Alkohol oder Eissigester entstehen.