

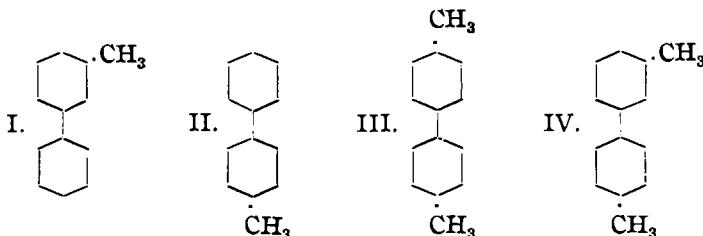
271. O. Kruber: Beiträge zur Kenntnis der höhersiedenden Fraktionen des Steinkohlenteer-Schweröls.

[Wissenschaftl. Laboratorium d. Gesellsch. für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 1. August 1932.)

Der Hauptanteil des Steinkohlenteer-Schweröls umfaßt die zwischen 220° und 300° übergehenden Ölfraktionen. Es ist bekannt¹⁾, daß das Naphthalin, sowie seine Mono- und Dimethyl-homologen, zusammen mit dem Diphenyl die wesentlichen Bestandteile der bis 265° siedenden Fraktionen bilden. Die Kenntnis von der Zusammensetzung des bis 300° übergehenden Schweröl-Nachlaufes, welcher zusammen mit den ungefähr gleichsiedenden Anthracenöl-Vorläufen je nach der Art und Weise der Fraktionierung etwa 3–4% des Gesamtteeres ausmachen kann, ist bisher noch unsicher geblieben. Als Leitstoffe und Hauptbestandteile dieser Fraktion werden immer nur 3 Stoffe, nämlich das Acenaphthen, das Diphenylenoxyd und das Fluoren, angeführt, zu denen nach dem Verzeichnis der „im Steinkohlenteer mit Sicherheit aufgefundenen chemischen Verbindungen“²⁾ noch die beiden Naphthole hinzukommen. Es konnte keinen Zweifel geben, daß der in so weiten Grenzen siedende Schweröl-Nachlauf eine viel größere Anzahl von Einzelbestandteilen enthalten muß. Eine eingehendere Untersuchung der Fraktion 270 – 300° und anschließend daran auch der Fraktion 300 – 320° hatte in der Tat die Auffindung und Reindarstellung einer ganzen Reihe von neuen Stoffen zur Folge.

Zunächst zeigte sich, daß homologe Naphthaline in den um 270° siedenden Ölfraktionen mengenmäßig keine Rolle mehr spielen. Sie werden hier abgelöst durch Homologe des Diphenyls, von denen das *m*- (I) und *p*-Methyl-diphenyl (II) und in den um 290° siedenden Fraktionen das feste 4,4'-Dimethyl-diphenyl (III) und das bei Zimmer-Temperatur flüssige 3,4'-Dimethyl-diphenyl (IV) ermittelt wurden.

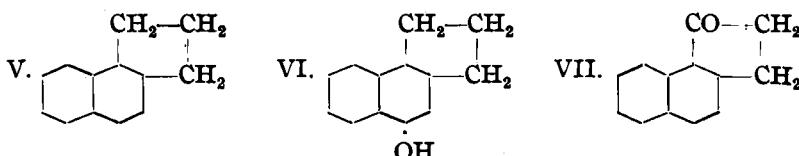


Die Trennung dieser Kohlenwasserstoffe gelang durch Sulfurierung und nachfolgende Ausnutzung der Unterschiede der Spalttemperaturen der einzelnen Sulfonsäuren, welche teilweise vorher über ihre schön krystallisierenden Alkalialze gereinigt wurden. Die Aufklärung der Konstitution erfolgte, soweit sie sich nicht bei den bekannten krystallisierenden Homologen erübrigte, durch Oxydation der Seitenketten und Abbau zum Diphenyl. In der zwischen 290° und 300° siedenden Fraktion

¹⁾ B. 52, 346, 370 [1919], 62, 3044 [1929].

²⁾ A. Spilker, Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle, 3. Aufl., Halle a. S. [1920], S. 136.

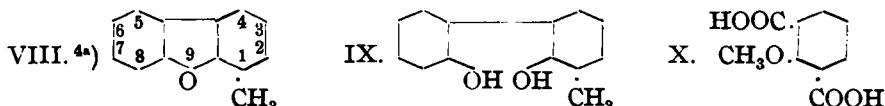
wurde weiterhin ein flüssiger Kohlenwasserstoff der Bruttoformel C₁₈H₁₂ aufgefunden, welcher anfangs für ein homologes Acenaphthen gehalten wurde. Seine Oxydation mit Ferricyankalium³⁾ ergab aber nicht Naphthalinsäure, sondern eine andere Dicarbonsäure, welche bei der Destillation mit Kalk auch Naphthalin lieferte und als Naphthalin-1,2-dicarbonsäure erkannt wurde. Der neue, bei 294° siedende Kohlenwasserstoff stellt somit das noch nicht beschriebene 4,5-Benzo-indan dar. Es ist, soweit bisher bekannt, das am höchsten siedende, wirkliche Öl des Steinkohlenteers. Die Isolierung gelang mittels einer schön krystallisierenden Sulfonsäure, welche ganz das Verhalten und die Eigenschaften einer Naphthalin- α -sulfonsäure zeigte. Sie spaltete sich schon bei wenig über 100° und war mit Natrium-amalgam äußerst leicht reduzierbar. Bei der Kalischmelze ergab sie eine Oxy-verbindung (VI), welche bei der Kupplung mit Diazobenzol-



chlorid einen *o*-Oxy-azofarbstoff lieferte. Die Sulfogruppe befindet sich demnach in der 6-Stellung. Bei der Oxydation mit Natriumbichromat geht der Kohlenwasserstoff in ein schön krystallisierendes Keton (VII) über, welches durch Synthese als das vor 10 Jahren von F. Mayer und A. Sieglitz⁴⁾ hergestellte 4,5-Benzo-indanon-(3) bestimmt wurde.

Homologe des Acenaphthens wurden bei der Sulfurierung der Schweröl-Fraktionen nicht beobachtet. Sie scheinen im Steinkohlenteer nicht vorzukommen. Wenn man sich das Acenaphthen selbst durch Dehydrierung aus α -Athyl- oder *peri*-Dimethyl-naphthalin entstanden denkt und dabei in Erwägung zieht, daß, wie oben gesagt, homologe Naphthaline in den Fraktionen bis 300° nur noch spärlich enthalten sind, so sind Homologe des Acenaphthens in diesen Fraktionen auch nicht zu erwarten.

Auffallend hoch ist, wie mehrfach ausgeführte Elementaranalysen zeigten, der Sauerstoff-Gehalt der vorliegenden (von Phenolen und Basen befreiten) Schweröl-Fraktion. Er beträgt um 300° über 3%, in noch höheren Fraktionen (310–320°) sogar über 4%. Dieser Sauerstoff-Gehalt der Öle röhrt von den in ihnen reichlich vorkommenden Homologen des Diphenylenoxyds her. Die Fraktion 300–320° besteht fast zur Hälfte aus homologen Diphenylenoxyden. Ein Vertreter dieser Reihe, das bei 298° siedende 1-Methyl-diphenylenoxid (VIII), wurde in dem Gemisch der in großer Menge vorhandenen Isomeren nachgewiesen und rein dargestellt. Es bildet in reinem Zustande sehr große, kandiszucker-ähnliche Krystalle vom Schmp.



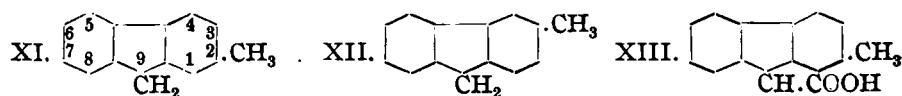
³⁾ R. Weißgerber u. O. Kruber, B. 52, 352 [1929].

⁴⁾ B. 55, 1855 [1922]. Über die Bezifferung vergl. C. 1922, II 615.

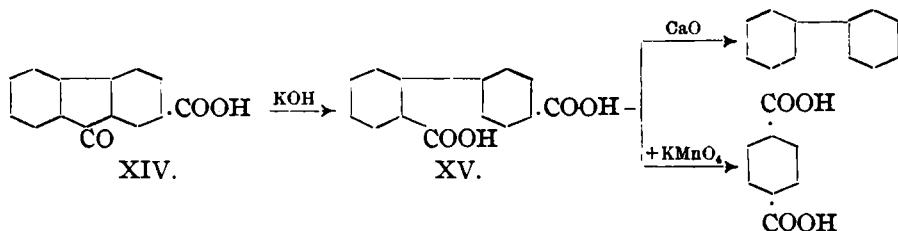
^{4a)} Bezifferung s. Lit.-Reg. d. Organ. Chemie I [1910/11], S. 1260.

45°. Seine Konstitution ergab sich durch Aufspaltung mit Ätzkali nach dem Vorgange von Krämer und Weißgerber⁵⁾ beim Diphenylenoxyd selbst zu dem schön krystallisierenden 3-Methyl-2,2'-diphenol (IX), welches sich in Gestalt seines Dimethyläthers leicht zu der auf anderem Wege gewonnenen *vic.* Methoxy-isophthalsäure (X) abbauen ließ.

Einen breiten Raum nehmen in der Fraktion 300—320°, welche homologe Diphenyle kaum mehr enthält, auch die Homologen des Fluorens für sich in Anspruch. Aus der großen Zahl der vorhandenen Isomeren wurde das 2-Methyl-fluoren (XI) isoliert, außerdem das 3-Methyl-fluoren (XII) nachgewiesen. Der Weg über die Sulfonsäuren war hier nicht mehr gangbar. Die Trennung mußte auf dem Umwege über den Ester der durch die Natriumschmelze nach R. Weißgerber⁶⁾ erhaltenen 2-Methyl-fluoren-



carbonsäure-(9) (XIII) erfolgen. Die Konstitution des 2-Methyl-fluorens (XI) wurde auf folgendem Wege⁷⁾ bewiesen:



Der Schwefel- und Stickstoff-Gehalt der neutralen Schweröl-Fraktion 270—300° ist in der Regel kaum höher als 0.3%. Von stickstoff-haltigen, nicht-basischen Körpern dieser Fraktion wurden die beiden Naphthonitrile in Gestalt der Naphthoesäuren nachgewiesen. Der über 300° schnell ansteigende Schwefelgehalt des Öles (0.6—0.7%) zeigt die bereits beginnende Anreicherung des Schwefelkörpers dieser Fraktion, des bei 330° siedenden Diphenylsulfids, an. Wie alle Teer-Fraktionen weisen auch die Schweröl-Nachläufe einen geringen Gehalt an Paraffin-Kohlenwasserstoffen, etwa 1%, auf, welche bei der immer wiederholten Sulfurierung der Fraktion schließlich als unangegriffen übrig bleiben. Es wurde ein bei 33° schmelzendes Paraffin isoliert, welches das *n*-Nonadecan, C₁₉H₄₀, sein dürfte.

Folgende Zusammenstellung gibt Anhaltspunkte für die ungefähre Zusammensetzung der von basischen (etwa 3—6%) und sauren (etwa 4—5%) Anteilen befreiten Teeröl-Fraktionen:

⁵⁾ B. 34, 1662 [1901].

⁶⁾ B. 41, 2913 [1908]; Wislicenus u. Ruthing, B. 46, 2771 [1913].

⁷⁾ Fittig, A. 198, 155 [1878], 200, 9 [1880]; A. Sieglitz u. J. Schatzkes, B. 54, 2070 [1921].

- | 270—300° | 300—320° |
|---|--|
| 1) Homologe Diphenyle, Acenaphthen u.
dimethyl-naphthalin-haltige Öle, Benzo-
indan usw. etwa 40 %. | 1) Fluoren und Homologe etwa 40 %. |
| 2) Diphenylenoxyd u. Homologe etwa 35 %. | 2) Homologe des Diphenylenoxyds etwa
40 %. |
| 3) Fluoren u. ander. aromat. Kohlen-
wasserstoffe, Paraffine usw. etwa 22 %. | 3) Phenanthren, Anthracen usw., Paraffine
usw. etwa 15 %. |
| 4) Stickstoff- u. schwefelhaltige Stoffe etwa
3 %. | 4) Stickstoff- u. schwefelhaltige Stoffe etwa
5 %. |

Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial dienten die Mutterlaugen des Nachlaufes der Acenaphthen-Fraktion, welche nach Abkühlung und mehrtägiger Krystallisation durch Abschleudern von den festen Ausscheidungen getrennt worden waren. Es wurden dabei etwa gleiche Mengen ölige und feste Anteile erhalten. Diese, die sog. „Mischkrystalle“, bestehen im wesentlichen aus Acenaphthen, Diphenylenoxyd und geringeren Mengen Fluoren, jene zeigen etwa die Siedegrenzen 273—295°. Sie enthalten in der Regel 4—5% saure und 3—6% basische Bestandteile, welche zuvor durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit verd. Lauge und verd. Schwefelsäure entfernt wurden. Durch wiederholte Destillation mit längerer Kolonne bei verminderter Druck wurden daraus enger siedende Fraktionen gewonnen, welche dann sulfuriert wurden.

Zur Gewinnung der beiden im Vorstehenden genannten Monomethyl-diphenyle wurden 8 kg einer von 272—275° siedenden Fraktion 12-mal hintereinander unter energischem Rühren bei 40—45° 2 Stdn. mit je 800 g konz. Schwefelsäure (98%) verrührt. Die bei jeder Sulfurierung entstandenen, zähflüssigen Sulfonsäure-Gemische wurden nach Zugabe von je 400 ccm Wasser von der nach kurzer Ruhe abgeschiedenen Untersäure und dem jeweils unangegriffenen Öl abgetrennt. Es blieben schließlich 490 g unter den angegebenen Bedingungen nur noch sehr schwer sulfurierten Öles zurück (spezif. Gew. 0.89 bei 15°), welches u. a. auch die Paraffine der Fraktion enthielt. Auf dieses unangegriffene Öl wird später noch zurückzukommen sein. Von den Sulfurierungsgemischen wurden nur die ersten beiden, welche im wesentlichen aus Sulfonsäuren des Acenaphthens bestanden, fest, die übrigen zeigten auch nach längerem Stehen nur wenig Neigung zum Krystallisieren. Die Produkte der 3.—6. Sulfurierung erwiesen sich einigen Tastversuchen nach als äußerst schwer trennbare Sulfonsäure-Gemische verschiedenartiger Kohlenwasserstoffe, vor allem von Acenaphthen und noch mit in die Fraktion hinaufgezogener Dimethyl-naphthaline. Auf ihre Aufarbeitung wurde verzichtet. Erst die folgenden (7.—12.) Sulfurierungsgemische machten den Eindruck etwas einheitlicherer Reaktionsprodukte. Sie wurden einzeln mit der 3-fachen Menge kalt gesättigter Chlorkalium-Lösung versetzt. Die nach kurzer Zeit ausgeschiedenen sulfonsauren Kaliumsalze wurden abgesaugt und mehrmals aus Wasser umgelöst. Große, glänzende und einheitlich aussehende Krystallblätter wurden nur aus den Sulfurierungen 7—9 und 12 erhalten. Aus Ansatz 7—9 wurden nach 4-maligem Umlösen 220 g reines Kaliumsalz einer Sulfonsäure des *m*-Methyl-diphenyls (I) gewonnen. Das Sulfamid wurde daraus in der üblichen Weise, über das Chlorid mit Ammoniak, hergestellt. Es bildet nach 1-maligem Umlösen

aus Alkohol, in welchem es nur in der Kälte schwer löslich ist, lange, weiße Nadeln. Schmp. 174—175° (unkorr.).

0.1715 g Sbst.: 8.5 ccm N (23°, 763 mm).

$C_{13}H_{13}O_2NS$. Ber. N 5.67. Gef. N 5.65.

Durch Verschmelzen mit Kali erhält man aus dem vorstehend erwähnten sulfonsauren Kaliumsalz mit guter Ausbeute ein aus Toluol in weißen Nadeln krystallisierendes Phenol vom Schmp. 114°.

0.1472 g Sbst.: 0.4594 g CO₂, 0.0878 g H₂O.

$C_{13}H_{12}O$. Ber. C 84.78, H 6.52. Gef. C 85.12, H 6.68.

Bei der Kupplung mit Diazobenzolchlorid entsteht daraus ein o-Oxy-azofarbstoff, der sich in Alkohol mit gelb-roter Farbe löst und sich in glänzenden braunen Spießen daraus abscheidet. Schmp. 128—129°.

0.0937 g Sbst.: 8.5 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{19}H_{16}ON_2$. Ber. N 9.72. Gef. N 10.12

Der in kaltem Alkohol schwer lösliche Methyläther des Phenols, lange, weiße Nadeln, schmilzt bei 75—76°.

0.1675 g Sbst.: 0.5182 g CO₂, 0.1047 g H₂O.

$C_{14}H_{14}O$. Ber. C 84.85, H 7.07. Gef. C 84.38, H 7.00.

Bei der Oxydation des Methyläthers mit Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade wird Benzoësäure erhalten. Die Sulfogruppe nimmt demnach sehr wahrscheinlich die der Methylgruppe benachbarte 4-Stellung ein.

20 g des Kaliumsalzes wurden mit 70-proz. Schwefelsäure vermengt und unter Erwärmung im Ölbad mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Bei 160—170° ging mit dem Wasserdampf das angenehm riechende *m*-Methyl-diphenyl über. Es wurde mit Äther aufgenommen und destilliert. Ausbeute 10 g. Sdp.₇₄₈ 260°, d_4^{20} = 1.0121, n_D^{20} = 1.60355.

0.1466 g Sbst.: 0.4986 g CO₂, 0.0946 g H₂O.

$C_{13}H_{12}$. Ber. C 92.86, H 7.14. Gef. C 92.76, H 7.22.

2 g des Kohlenwasserstoffes wurden nach der von Jacobsen⁸⁾ gegebenen Vorschrift mit Kaliumpermanganat zur Diphenyl-carbonsäure-(3) oxydiert, welche nach Umlösen aus Alkohol in großen, glänzenden Plättchen vom richtigen Schmp. 165° erhalten wurde. 0.6 g dieser Säure lieferten beim Glühen mit gebranntem Kalk 0.3 g Diphenyl, welches durch Schmp. und Mischprobe einwandfrei gekennzeichnet wurde.

Das *p*-Methyl-diphenyl (II) wurde als der schwerer sulfurierbare Kohlenwasserstoff aus dem oben erwähnten 12. Sulfurierungsgemisch erhalten. Das daraus gewonnene sulfonsaure Kaliumsalz (roh 220 g) bildete nach wiederholtem Umlösen kleinere, weiße Blättchen. Da sie sich nur schwer weiter reinigen ließen, wurde die Hauptmenge des Rohsalzes, wie vorher beim *m*-Methyl-diphenyl beschrieben, in Gegenwart von 70-proz. Schwefelsäure bei langsam bis 170° steigender Temperatur mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Dabei gingen ölige Kohlenwasserstoffe über, welche in der Hauptsache aus *m*-Methyl-diphenyl bestanden. Die Hauptmenge der vorliegenden Sulfonsäure war bei 170° noch nicht spaltbar. Nach Erkalten schied sie sich fest in blinkenden Blättchen ab, welche abgesaugt wurden (88 g). Kalium- und Natriumsalz dieser Sulfonsäure bilden beide schwer lösliche, kleine Blättchen. Das in der üblichen

⁸⁾ B. 28, 2547 [1895].

Weise hergestellte, schwer lösliche Sulfamid krystallisiert aus Alkohol in kleinen Prismen. Schmp. 236—237°.

0.1458 g Sbst.: 7.3 ccm N (20°, 757 mm).

C18H13O4NS. Ber. N 5.67. Gef. N 5.73.

Der Sulfonsäure-Rest befindet sich wahrscheinlich im methyl-freien Ringe in der 2-Stellung: Aus dem Kaliumsalz erhält man durch Kalischmelze ein perlmutter-glänzende Blättchen bildendes Phenol. Schmp. 155—156°. Ziemlich schwer löslich in Toluol.

0.1522 g Sbst.: 0.4719 g CO₂, 0.0875 g H₂O.

C12H12O. Ber. C 84.78, H 6.52. Gef. C 84.56, H 6.43.

Der Methyläther des Phenols krystallisiert in großen, weißen Platten, die sich in Alkohol schwer lösen. Schmp. 109°.

0.1391 g Sbst.: 0.4301 g CO₂, 0.0881 g H₂O.

C14H14O. Ber. C 84.85, H 7.07. Gef. C 84.33, H 7.09.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bei 100° entsteht daraus Terephthalsäure.

Mit Diazobenzolchlorid gekuppelt, liefert das Phenol einen *p*-Farbstoff, welcher sich in verd. Kalilauge mit kirschroter, in Alkohol mit hell-gelber Farbe löst. Die alkohol. Lösung zeigt auf Zusatz eines Tropfens Alkalilauge Farbumschlag in dunkelrot. Der Farbstoff bildet bronze-schillernde, bräunlich-gelbe Nadeln. Schmp. 117°.

0.1048 g Sbst.: 8.8 ccm N (22°, 760 mm).

C18H16ON2. Ber. N 9.72. Gef. N 9.56.

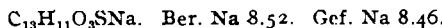
Der freie Kohlenwasserstoff wird aus der Sulfonsäure bei Gegenwart von 70-proz. Schwefelsäure erst bei 190—200° abgespalten. Er riecht ebenfalls angenehm; bei der Wasserdampf-Destillation scheidet er sich schon im Kühler in fester Form ab. Nach Umlösen aus Alkohol bildet er weiße Blättchen oder Prismen. Schmp. 48°. Sdp.₇₅₂ 271—272°. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert er die mehrfach beschriebene Diphenyl-carbonsäure-(4), welche aus Alkohol in langen, weißen Nadeln krystallisiert. Schmp. 222°. Sie liefert beim Glühen mit Kalk in quantitativer Ausbeute Diphenyl.

Aus den konzentrierten Mutterlaugen der Kaliumsalze der Sulfurierungsgemische 8—11 wurden durch Abblasen bei 190—200° nach Entfernung des leichter spaltbaren, flüssigen Isomeren noch weitere Mengen festes *p*-Methyl-diphenyl erhalten. Nach langerem Stehen schieden sich aus der oben schon erwähnten, bei der Sulfurierung unangegriffen gebliebenem Ölmenge (490 g) derbe Krystalle aus (35 g), welche sich ebenfalls noch als ganz reines *p*-Methyl-diphenyl erwiesen.

Zum Nachweise der eingangs unter Formel III—V und VIII genannten Stoffe wurde aus dem neutral gewaschenen, flüssigen Acenaphthen-Nachlaufe eine von 296—299° siedende Fraktion herausgeschnitten. 8 kg dieser Fraktion wurden, wie es im Vorstehenden für die tiefere bereits beschrieben worden ist, bei 40—45° unter jedesmaliger Abtrennung der Reaktionsprodukte mit $\frac{1}{10}$ Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure durch-sulfuriert. Es wurden dabei 12 Sulfurierungsgemische erhalten, welche wieder mit je 400 ccm Wasser versetzt und dann 8 Tage im Eisschrank stehen gelassen wurden. Nach dieser Zeit zeigten die Sulfurierungen 4—10 mehr oder weniger feste Ausscheidungen; 1—3, sowie 11 und 12 waren ganz flüssig geblieben. Von der Schwefelsäure unangegriffen blieben 300 g Öl, welches weiter unten noch Erwähnung finden wird.

Die festen Ausscheidungen der Sulfurierungen 4—7 wurden abgesaugt. Nach 2—3-maligem Umlösen des Nutschgutes aus 30-proz. Schwefelsäure wurde dabei in allen Fällen dieselbe, in schwertförmigen Blättern krystallisierende Sulfonsäure erhalten (520 g), welche beim Neutralisieren mit Natronlauge ein in haarfeinen, langen, weißen Nadeln auskrystallisierendes Natriumsalz lieferte. Dieses war durch Umlösen aus Wasser leicht in ganz reiner Form zu erhalten. Die Analyse des wasser-freien, bei 110° getrockneten Natriumsalzes ergab Zahlen, welche auf einen Kohlenwasserstoff der Bruttiformel C₁₃H₁₂ hindeuteten, und der sich dann weiterhin als das bisher noch unbekannte 4,5-Benzo-indan (V) erwies.

Das Salz verlor beim Trocknen bei 110° 8.66 % Wasser, enthielt demnach 1 $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. 0.2003 g Na-Salz (bei 110° getr.): 0.0523 g Na₂SO₄.



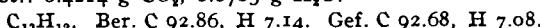
Das wie üblich hergestellte Amid der Sulfonsäure ist in Alkohol auch in der Wärme ziemlich schwer löslich. Es krystallisiert in Nadeln. Schmp. 204—205°.

0.1608 g Sbst.: 7.6 ccm N (23°, 762 mm).



Der Kohlenwasserstoff wird aus der Sulfonsäure unter Einblasen von Wasserdampf bei Gegenwart 70-proz. Schwefelsäure schon bei 100—110° abgespalten. Er geht als farbloses, schwach aromatisch riechendes Öl über, welches unzersetzt bei 294—295° (757 mm) siedet. d₄²⁰ = 1.066, n_D²⁰ = 1.6290. Der Kohlenwasserstoff neigt zur Verharzung, beim Stehen am Licht färbt er sich nach einiger Zeit gelb.

0.1240 g Sbst.: 0.4214 g CO₂, 0.0785 g H₂O.



Mit Pikrinsäure entsteht in alkohol. Lösung ein in orangefarbigen Nadeln krystallisierendes Pikrat. Schmp. 110°.

0.0862 g Sbst.: 8.3 ccm N (19°, 762 mm).



Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Ferricyankalium: 4 g 4,5-Benzo-indan wurden mit einer Lösung von 250 g rotem Blutlaugensalz und 43 g Ätzkali in 900 ccm Wasser 24 Stdn. bei 60° verrührt. Der größte Teil des Öles war dann verschwunden, ein übrig gebliebener, kleiner Rest wurde mit Wasserdampf abgetrieben. Die filtrierte Lauge wurde dann neutralisiert, wobei sich das Oxydationsprodukt in fester Form, etwas gelb gefärbt, ausschied (4 g). Eine kleine Probe davon wurde nach Trocknung mit Kalk geglättet. Dabei wurde Naphthalin erhalten. Die Hauptmenge wurde nochmals durch Umfällen aus Sodalösung gereinigt, hierauf sogleich mit Dimethylsulfat verestert. Der feste Dimethylester wurde nach Trocknen auf Ton und Umlösen aus Alkohol, in welchem er sehr leicht löslich ist, in einheitlichen, etwas gelb gefärbten Prismen erhalten. Schmp. 85°.

Durch Sublimation der rohen, nur getrockneten Säure im Kohlensäure-Strom wurde ein aus Benzol in langen Nadeln krystallisierendes Anhydrid erhalten, dessen Schmp. (163—164°) mit dem des Anhydrides der Naphthalin-dicarbonsäure-(1,2) übereinstimmte⁹⁾.

⁹⁾ Cleve, B. 25, 2475 [1892].

Zur genauen Kennzeichnung des vorstehend beschriebenen Esters wurde der Naphthalin-dicarbonsäure-1,2-dimethylester synthetisch hergestellt. Nach der Vorschrift von F. Mayer und A. Sieglitz¹⁰⁾ wurde, ausgehend vom 1-Brom-2-methyl-naphthalin, die 2-Methyl-naphthoësäure-(1) bereitet. Diese ließ sich mit sehr guter Ausbeute mit Ferricyankalium zur Dicarbonsäure oxydieren¹¹⁾. Der Dimethyl-ester dieser Säure erwies sich durch Schmp. und Mischprobe als übereinstimmend mit dem aus dem 4,5-Benzo-indan erhaltenen. Die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffes war damit aufgeklärt.

4,5-Benzo-indanon-(3) (VII): Eine Lösung von 3 g 4,5-Benzo-indan in 30 ccm Eisessig wurde unter Erwärmung auf dem Wasserbade langsam mit 14 g Natriumbichromat versetzt. Es trat allmählich Grünfärbung ein, worauf noch $\frac{1}{2}$ Stde. weiter erwärmt und dann mit Wasser verdünnt wurde. Das Oxydationsprodukt schied sich als bald in Nadeln ab, welche abgesaugt wurden (2,9 g). Nach Lösen in Eisessig, dem heiß einige Tropfen Wasser zugesetzt wurden, schied sich das Keton in langen, weißen Prismen aus. Schmp. 105°. Es ist in Alkohol, Eisessig und Äther leicht löslich.

0,1387 g Sbst.: 0,4352 g CO₂, 0,0692 g H₂O.

C₁₃H₁₀O. Ber. C 85,57, H 5,53. Gef. C 85,57, H 5,58.

Das Keton löst sich, entsprechend den Angaben von F. Mayer und A. Sieglitz, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die Lösung zeigt blaue Fluorescenz. Das Oxim bildet sich, wenn man das Keton mit der erforderlichen Menge Hydroxylamin-Chlorhydrat in wenig Alkohol unter Zusatz von Bariumcarbonat einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es krystallisiert in kleinen, etwas gelblichen, in Rosetten angeordneten Nadeln, welche in Eisessig in der Wärme leicht löslich sind. Schmp. 175–176°.

0,1208 g Sbst.: 7,4 ccm N (21°, 762 mm).

C₁₃H₁₁ON. Ber. N 7,1. Gef. N 6,98.

Die Synthese des 4,5-Benzo-indanons-(3)¹²⁾ wurde nach F. Mayer und A. Sieglitz (a. a. O.), ausgehend vom 2-[Brom-methyl]-naphthalin, über die β -[Naphthyl-2'-isobersteinsäure und die β -[Naphthyl-2]-propionsäure durchgeführt. Die Mischprobe des so gewonnenen Ketons mit dem durch Oxydation aus dem Teer-Kohlenwasserstoff erhaltenen bestätigte, ebenso wie das Äussehen und Verhalten der beiden Stoffe, ihre völlige Gleichartigkeit.

6-Oxy-4,5-benzo-indan (VI): 10 g sulfonsaures Natriumsalz des 4,5-Benzo-indans wurden im Nickeltiegel mit 50 g Kali und 10 ccm Wasser verschmolzen. Die Phenolat-Bildung trat schnell ein und war deutlich erkennbar. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und die Lösung nach Filtration angesäuert. Das Phenol schied sich in feinen, etwas bräunlich gefärbten Nadeln ab (4 g). Nach Umlösen aus Toluol wurden glänzende, ein wenig dunkel gefärbte Prismen erhalten. Schmp. 122°.

0,1300 g Sbst.: 0,4018 g CO₂, 0,0739 g H₂O.

C₁₃H₁₁O. Ber. C 84,74, H 6,57. Gef. C 84,29, H 6,36.

Mit Diazobenzolchlorid gekuppelt, liefert das Phenol einen violettroten Farbstoff, der in kalter Alkalilauge unlöslich ist, also zweifellos einen α -Oxy-azofarbstoff darstellt. Die alkohol. Lösung zeigt bei Zusatz von Alkali keinen Farbumschlag. Der Farbstoff krystallisiert aus Essigester,

¹⁰⁾ B. 55, 1851 [1922].

¹¹⁾ B. 52, 352 [1919].

¹²⁾ vergl. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 513204; C. 1931, I 2396; ferner I.-G. Farbenindustrie A.-G., Patentanmeld. I. 28406.

in welchem er nur in der Wärme leicht löslich ist. in grünlich schillernden Nadeln. Schmp. 145°.

0.0766 g Sbst.: 6.4 ccm N (18°, 757 mm).
 $C_{19}H_{16}ON_2$. Ber. N 9.72. Gef. N 9.57.

4.4'-Dimethyl-diphenyl (III).

Die Sulfurierungen 8, 9 und 10 der Fraktion 296—299° hatten nach längerem Stehen in der Kälte ebenfalls feste Sulfonsäuren ausgeschieden, allerdings wesentlich weniger, als die vorhergehenden Reaktionsgemische. Sie wurden abgesaugt und durch Umkrystallisieren zu reinigen versucht. Dabei erwiesen sie sich als nur sehr schwer trennbare Gemische von Sulfonsäuren zweier Kohlenwasserstoffe, welche sich im folgenden als Dimethyl-diphenyle zu erkennen geben. Die festen Sulfonsäuren (210 g) wurden in die Natriumsalze verwandelt, welche auch nach häufigerem Umlösen noch keine einheitlichen Krystallformen annahmen. Sie wurden daher mit 70-proz. Schwefelsäure übergossen und bei langsam von 150—180° steigender Temperatur mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Dabei spaltete sich zuerst ein fester Kohlenwasserstoff ab. Er erwies sich nach einmaligem Umlösen aus der 10-fachen Menge Alkohol als das bekannte, in großen, weißen Prismen krystallisierende 4.4'-Dimethyl-diphenyl. Schmp. 121—122°; Sdp.₇₅₂ 292—293°. Ausbeute 5 g.

0.1263 g Sbst.: 0.4278 g CO₂, 0.0857 g H₂O.
 $C_{14}H_{14}$. Ber. C 92.31, H 7.69. Gef. C 92.36, H 7.59.

In größerer Menge (30 g) wurde der Kohlenwasserstoff unmittelbar aus dem bei der Sulfurierung des Ausgangsmaterials unangegriffen gebliebenen Öl rein erhalten. Nach mehrtägiger Kühlung schied sich daraus das 4.4'-Dimethyl-diphenyl in großen, glänzenden Prismen ab. In der vorher für das niedere Homologe beschriebenen Weise wurde es zur Dicarbonsäure oxydiert, welche beim Glühen mit Kalk Diphenyl lieferte.

Die soeben erwähnten festen Sulfonsäuren aus den Ansätzen 8, 9 und 10 sind Gemische der Sulfonsäuren von 4.4'-Dimethyl-diphenyl und

3.4'-Dimethyl-diphenyl (IV).

Nach Abblasen des festen Kohlenwasserstoffes krystallisierte beim Erkalten aus der schwach alkalisch gemachten Flüssigkeit das nicht gespaltene sulfonsaure Natriumsalz in großen Blättern. Das daraus hergestellte Sulfamid krystallisierte in kleinen, aber ganz einheitlichen Nadeln. Schmp. 204°.

0.1558 g Sbst.: 7.0 ccm N (19°, 761 mm).
 $C_{14}H_{15}O_2NS$. Ber. N 5.36. Gef. N 5.19.

Der aus dem Natriumsalz mit Schwefelsäure und überhitztem Wasserdampf abgespaltene Kohlenwasserstoff ist ein farb- und fast geruchloses Öl, welches nach kurzer Kühlung erstarrt und dann bei 14—15° schmilzt. Sdp.₇₅₂ 288—289°; $d_4^{20} = 0.998$; $n_D^{20} = 1.59713$.

0.1655 g Sbst.: 0.5589 g CO₂, 0.1137 g H₂O.
 $C_{14}H_{14}$. Ber. C 92.31, H 7.69. Gef. C 92.10, H 7.68.

Zur Ortsbestimmung der beiden Methylgruppen wurde der Kohlenwasserstoff mit verd. Salpetersäure und mit Kaliumpermanganat oxydiert. Nach 4-tätigem Verrühren mit heißer Salpetersäure unter allmählicher Steigerung ihrer Konzentration von 8 auf 12% wurde eine in perlmutter-

glänzenden Blättern krystallisierende Monocarbonsäure vom Schmp. 193 bis 194° erhalten.

0.2108 g Sbst. verbraucht. 10.2 ccm $n/10$ -NaOH; ber. für $C_{14}H_{12}O_2$: 9.9 ccm.

Diese Säure ergab bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat in soda-alkalischer Lösung in guter Ausbeute eine bei 332° schmelzende Dicarbonsäure, welche aus Eisessig in kleinen Nadelchen krystallisierte. Beim Glühen mit Kalk lieferte diese Säure Diphenyl, bei der Veresterung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff einen nadelförmigen Dimethylester vom Schmp. 98—99°. Die hier genannten Schmelzpunkte stimmen sämtlich mit den von Weiler¹³⁾ für die Diphenyl-dicarbonsäure-(3,4'), ihren Ester und die Monocarbonsäure gefundenen überein. Daher dürfte die oben angegebene Ortsbezeichnung für die beiden Methylgruppen richtig sein.

Aus den im vorstehenden beschriebenen Versuchen ist ersichtlich, daß mengenmäßig immer nur ein recht kleiner Teil der Einzelstoffe der Fraktion in Gestalt von festen Sulfonsäuren oder ihren Salzen erfaßt und gereinigt werden konnte. Der bei weitem größte Teil der Fraktion bildete, was bei dem in einem Teeröl immer vorliegenden Stoffgemenge nicht verwunderlich ist, flüssige oder halbfeste Sulfonsäuren, deren Trennung auch über die Salze nicht möglich war. Zu den sich bei der Sulfurierung sehr ungünstig verhaltenden Stoffen gehören vor allem die Homologen des Diphenylenoxyds, welche in den um 300° siedenden Teeröl-Fraktionen in recht beträchtlicher Menge enthalten sind. Die Fraktion 296—299°, welche auch hier zur Ermittlung eines reinen Einzelstoffes herausgeschnitten worden war, enthielt der Elementaranalyse nach 3.2 % Sauerstoff, daneben nur 0.2% Schwefel und 0.28% Stickstoff.

Zum Nachweis und zur Darstellung des 1-Methyl-diphenylenoxyds (VIII) wurde, wie schon erwähnt, die Kalischmelze angewandt. Dabei zeigte sich wieder, wie außerordentlich beständig der sauerstoff-haltige Fünfring in der Reihe der Diphenylenoxyde ist. Erst beim Erhitzen auf 340—350° im Autoklaven wurden saure Schmelzprodukte, darunter das 3-Methyl-2,2'-diphenol (IX), in einer dem Sauerstoffgehalt der Fraktion einigermaßen entsprechenden Ausbeute erhalten.

8 kg der neutralen Fraktion mit den Siedegrenzen 296—299° (spezif. Gew. 1.07 bei 15°), wurden in einem mit Deckel versehenen eisernen Rührgefäß 5 Stdn. mit der halben Gewichtsmenge Ätzkali bei 290—295° verschmolzen. Die nach Erkalten harte, dunkel gefärbte Schmelze wurde von dem unangegriffenen Öle abgetrennt, mit Benzol ausgewaschen, dann in Wasser gelöst. Die geklärte Lauge wurde angesäuert, wobei das Gemisch der entstandenen Diphenole als zähes Öl ausfiel, das in Benzol aufgenommen wurde. Nach Verdampfen des letzteren blieben 1.42 kg Aufspaltungsprodukte der homologen Diphenylenoxyde zurück. Sie wurden bei verminderter Druck unter Verwendung eines 30 cm langen Kolonnen-Aufsatzes fraktioniert. Die ersten 5 Fraktionen von je etwa 110 ccm (zusammen 775 g) wurden einzeln mit etwas Toluol versetzt. Sie schieden dann nach kurzer Kühlung das 3-Methyl-2,2'-diphenol (IX) in langen Nadeln aus. Es wurde aus der gleichen Menge Toluol umgelöst. Schmp. 101—102°. Sdp.₇₆₂ 326—327°, Sdp.₁₅ 195°. Es löst sich leicht in Aklohol, Benzol und Toluol, schwerer in Benzin.

0.1389 g Sbst.: 0.3974 g CO_2 , 0.0755 g H_2O .

$C_{13}H_{12}O_2$. Ber. C 78.00, H 6.00. Gef. C 77.85, H 6.08.

¹³⁾ B. 32, 1063 [1899]; Beilstein, 4. Aufl., Bd. IX, 626.

Die Ausbeute an reinem 3-Methyl-2.2'-diphenol betrug 110 g. Die Rückstände der bei der Reinigung abfallenden Mutterlaugen, vor allem aber die ganz zähflüssigen, nicht krystallisierenden Nachläufe bei der Destillation, zusammen über 1 kg, bestehen aus Gemischen von anderen homologen Diphenolen unbekannter Konstitution.

Das bei der Kali-Schmelze unangegriffene Öl hatte immer noch das spezif. Gew. 1.048 bei 15°; es enthielt, wie die Analyse zeigte, noch den größten Teil der nicht aufgespaltenen Diphenylenoxyde, welche von den Einzelbestandteilen der Fraktion das höchste spezif. Gew. haben. Die Ausbeute an Aufspaltungsprodukten wurde mehr als verdoppelt, als die Schmelze im Autoklaven bei 340—350°, wobei ein Druck von 15—20 Atm. entstand, vorgenommen wurde. Das alsdann abgetrennte Restöl hatte nur noch das spezif. Gew. 1.02 bei 15°.

Der Dimethyläther des 3-Methyl-2.2'-diphenols bildet sich leicht beim Schütteln der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat. Aus Alkohol krystallisiert er in glänzenden, schwertförmigen Prismen. Schmp. 107—108°.

0.1393 g Sbst.: 0.4026 g CO₂, 0.0849 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₂. Ber. C 78.95, H 7.02. Gef. C 78.82, H 6.82.

2.2'-Dimethoxy-diphenyl-carbonsäure-(3): 2.8 g des Äthers wurden unter Rühren bei 50° mit 3-proz. Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert. Innerhalb von 10 Stdn. wurden 350 ccm der Lösung entfärbt. Der Rest des nicht oxydierten Äthers wurde mit Wasserdampf abgetrieben (1 g). Aus dem eingeengten Braunstein-Filtrat fiel beim Ansäuern eine feste Säure aus, welche abgesaugt und aus verd. Alkohol umgelöst wurde. Prismen, Schmp. 122—123°.

0.2120 g Sbst. verbraucht. 8.40 ccm n/10-NaOH; ber. 8.22 ccm. — 0.1372 g Sbst.: 0.3499 g CO₂, 0.0668 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₄. Ber. C 69.77, H 5.43. Gef. C 69.55, H 5.45.

2 g 2.2'-Dimethoxy-diphenyl-carbonsäure-(3) wurden in verd. Kalilauge gelöst und auf dem Wasserbade weiter mit Kaliumpermanganat oxydiert. Innerhalb 16 Stdn. wurden 9 g davon verbraucht. Bei Aufarbeitung des Braunstein-Filtrates wurden zunächst noch 0.5 g unveränderte Ausgangssäure entfernt. Aus der Mutterlauge der letzteren wurde eine aus Wasser in langen, weißen Nadeln krystallisierende Säure vom Schmp. 225° (nach Sintern bei 215°) gewonnen. Diese Säure erwies sich nach Schmp. und Mischprobe als völlig übereinstimmend mit einer durch Oxydation von 1.3-Dimethyl-2-methoxy-benzol gewonnenen Dicarbonsäure, der *vic.* Methoxy-isophthalsäure (X), für welche Graebe und Kraft¹⁴⁾ den Schmp. 216 bis 218° angeben.

0.2264 g Sbst. verbraucht. 23.0 ccm n/10-NaOH; für C₉H₈O₆ ber. 23.1 ccm.

1-Methyl-diphenylenoxyd (VIII): 90 g 3-Methyl-2.2'-diphenol wurden in einer kleinen, eisernen Rührblase mit der gleichen Menge Chlorzink 2½ Stdn. bei 265—270° verschmolzen. Von 200° ab ging, zusammen mit dem Reaktionswasser, etwas Methyl-diphenol über (5 g). Der nach Beendigung der Reaktion durch geringfügige Koksbildung dunkel gefärbte Blasen-Inhalt wurde mit überheiztem Wasserdampf behandelt, das Destillat mit Benzol aufgenommen und nach Ausziehen, zunächst mit verd. Salzsäure,

¹⁴⁾ B. 39, 800 [1906]; Beilstein, 4. Aufl. X, 502.

dann mit Lauge, bei verminderter Druck destilliert. Bei $148-152^{\circ}$ (15 mm) ging ein wenig bezeichnend riechendes, helles Öl über, welches in der Vorlage schnell erstarre (49 g). Löst man es in der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Benzin, so erhält man bei langsamer Abkühlung sehr große, kandiszucker-ähnliche Krystalle. Schmp. 45° , Sdp.₇₆₀ 298°.

0.1462 g Sbst.: 0.4588 g CO₂, 0.0721 g H₂O.

C₁₉H₁₀O. Ber. C 85.71, H 5.48. Gef. C 85.59, H 5.52.

Das 1-Methyl-diphenylenoxyd gibt in alkohol. Lösung mit Pikrinsäure ein hellgelbes, in Alkohol ziemlich schwer lösliches Pikrat. Schmp. 94°.

0.1119 g Sbst.: 10.1 ccm N (21°, 764 mm).

C₁₉H₁₂O₃N₃. Ber. N 10.22. Gef. N 10.38.

Dieses Pikrat konnte auch durch partielle Fällung nach sehr verlustreichen Umkrystallisationen geradewegs aus der Teeröl-Fraktion gewonnen werden, nachdem aus dieser in Anlehnung an das Verfahren zur Gewinnung von Diphenylenoxyd des Dtsch. Reichs-Pat. 491 594¹⁵⁾ die leichter sulfurierbaren Antile entfernt worden waren.

Durch Oxydation des 1-Methyl-diphenylenoxyds mit Kaliumpermanganat bei 100° wird die Diphenylenoxyd-carbonsäure-(1) erhalten. Sie bildet weiße Nadelchen, welche in Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Schmp. 209 bis 210°.

0.1427 g Sbst.: 0.3858 g CO₂, 0.0476 g H₂O.

C₁₉H₁₂O₃. Ber. C 73.58, H 3.77. Gef. C 73.74, H 3.73.

Bei jeder Kalischmelze der Fraktion 296—299° entwickelten sich beim Beginn des Erhitzens reichliche Mengen von Ammoniak, welche bei der Verseifung der in der Fraktion enthaltenen Nitrile entstehen. Aus dem Gemisch der aus verschiedenen, um 300° siedenden Fraktionen durch Kalischmelze erhaltenen Phenole wurde durch wiederholtes Ausziehen mit verd. Soda-Lauge und Natriumbicarbonat-Lösung ein Gemisch von Carbonsäuren erhalten, unter denen α - und β -Naphthoesäure und damit auch die beiden Naphthonitrile (Sdp. 297° und 304—305°) nachgewiesen wurden.

Der bekanntlich äußerst beständige Schwefelkörper der Fraktion, das Diphenylensulfid¹⁶⁾, wurde auch bei 350° von Kali wenig angegriffen, die Laugen schieden beim Ansäuern nur wenig Schwefelwasserstoff aus, die ausgeschmolzenen Öle zeigten einen erhöhten Schwefelgehalt.

Homologe Fluorene

gehören zu den Hauptbestandteilen der bis 320° siedenden Teeröl-Fraktion. Auch in dieser Fraktion wurde zunächst versucht, zu festen Sulfonsäuren oder einheitlich krystallisierenden sulfonsauren Salzen zu kommen, was aber nicht gelang. Die dabei erhaltenen Sulfonsäuren waren bestenfalls halb fest, die Gemische ihrer Salze ließen sich nicht trennen. Geringe Unterschiede einzelner Individuen waren bei der Spaltung der Sulfonsäuren mit Wasserdampf zu bemerken. Bei $150-170^{\circ}$ wurden aus den halbfesten Sulfonsäuren, die aus einer von $310-316^{\circ}$ siedenden neutralen Fraktion erhalten worden waren, in einer Ausbeute von 8—10% feste Kohlenwasserstoffe gewonnen. Diese erwiesen sich aber auch nach mehrfachem Umlösen trotz ihrer großblättrigen Krystallform (Schmp. 88—90°) als Gemische von Isomeren, wie sich später zeigte, in der Hauptsache von 2- und 3-Methyl-

¹⁵⁾ C. 1980, I 2668.

¹⁶⁾ O. Kruber, B. 53, 1565 [1920].

fluoren. Die Reinigung des ersteren erfolgte über den Ester der Methyl-fluoren-carbonsäure, das letztere wurde als Fluorenon nachgewiesen.

8 kg einer neutralen Teeröl-Fraktion der Siedegrenzen 310—316° wurden in einem eisernen Rührgefäß 3 Stdn. bei 190—200° mit 500 g Natrium verschmolzen. Es bildete sich eine braune, zähe Schmelze, welche sich nach Erkalten von dem unverändert gebliebenen Teile des Öles hart und glatt abgesetzt hatte und kein freies Natrium mehr enthielt. Die Schmelze wurde mit trocknem Benzol ausgespült, dann zerkleinert, in Wasser eingetragen, das aus den Natriumverbindungen abgespaltene Schmelzprodukt in Benzol aufgenommen und hierauf bei verminderter Druck überdestilliert. Unter Hinterlassung eines beträchtlichen, springhaften Rückstandes, der durch Polymerisation entstanden war, ging es in ziemlich weiten Grenzen, in der Hauptsache bei 170—175° (15 mm), über. Es wurden 3.0 kg Schmelzprodukt erhalten, welches nach einigen Tagen eine öldurchtränkte, hellgelbe Krystallmasse darstellte. Die festen Anteile wurden abgesaugt (1.8 kg) und aus der 2½-fachen Menge Alkohol umgelöst. Es wurden so 850 g eines in großen Platten oder Prismen krystallisierenden Gemisches homologer Fluorene erhalten, welche im Gemisch recht scharf bei 85° schmolzen.

330 g dieser Kohlenwasserstoffe wurden mit 50 g Natrium bei 200—220° verschmolzen. Nach 3 Stdn. wurde durch die Schmelze bei 170—180° ein lebhafter Strom trocknen Kohlensäure-Gases geleitet, bis der Rührer (nach 3½ Stdn.) hängen blieb. Die erkaltete Schmelze wurde in Wasser eingetragen. Unveränderte Kohlenwasserstoffe wurden in Benzol aufgenommen, die entstandenen Carbonsäuren aus der klaren Lauge (nach Abtrennung einer geringen Menge dunklen Harzes) als weiße, amorphe Masse ausgefällt, abgesaugt und getrocknet (125 g). Durch Umlösen lassen sich die Carbonsäuren nicht trennen. Sie bilden weiße, mikroskopisch kleine Nadeln, welche unscharf bei 190—195° schmelzen.

120 g der rohen Carbonsäuren wurden in der 6-fachen Menge Methylalkohol gelöst und auf dem Wasserbade unter Durchleiten von Chlorwasserstoffgas verestert. Die Ester wurden dann ausgeäthert und destilliert, wobei sie als helles, geruch-schwaches Öl übergingen (215—217°, 15 mm). Nach kurzer Kühlung bildeten sich Krystalle, welche abgesaugt, auf Ton gepreßt und durch Umlösen aus der 3—4-fachen Menge Alkohol gereinigt wurden. Der reine 2-Methyl-fluoren-carbonsäure-(9)-methylester bildet kleine, weiße Nadelchen. Schmp. 104—105°. Ausbeute 37 g.

0.1479 g Sbst.: 0.4366 g CO₂, 0.0770 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.67, H 5.88. Gef. C 80.51, H 5.83.

Bei der Verseifung des Esters mit verd. Kalilauge unter Alkohol-Zusatz bildet sich als Nebenprodukt nach mehrstündigem Stehen der Lauge etwas 2-Methyl-fluorenon, welches die Flüssigkeit mit hellgelben Krystallchen durchsetzt. Es wurde abgesaugt und aus der 6-fachen Menge Ligroin umgelöst, worauf es glänzende, gelbe Nadeln bildete. Schmp. 92°.

0.1381 g Sbst.: 0.4382 g CO₂, 0.0659 g H₂O.

C₁₄H₁₀O. Ber. C 86.60, H 5.16. Gef. C 86.54, H 5.34.

Aus der klaren Lauge fällt die 2-Methyl-fluoren-carbonsäure-(9) (XIII) weiß und fest aus. Sie bildet nach dem Umlösen aus der 4-fachen

Menge Alkohol oder der 10-fachen Menge Toluol glänzend weiße, feine Nadelchen. Schmp. 210–211°.

0.1537 g Sbst.: 0.4500 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₃. Ber. C 80.36, H 5.36. Gef. C 79.85, H 5.48.

Erhitzt man die Säure im Destillierkölbchen über den Schmelzpunkt, so spaltet sie Kohlensäure ab. Der zurückbleibende Kohlenwasserstoff destilliert bei 317–319° (760 mm) über. Nach dem Umlösen aus der 6-fachen Menge Alkohol bildet das 2-Methyl-fluoren (XI) kleine, weiße Blättchen vom Schmp. 104°. In seiner Löslichkeit gleicht es etwa dem Fluoren selbst, es zeigt aber nicht die bläuliche Fluorescenz der Fluoren-Kristalle.

0.1336 g Sbst.: 0.4567 g CO₂, 0.0816 g H₂O.

C₁₄H₁₂. Ber. C 93.33, H 6.67. Gef. C 93.23, H 6.84.

Fluorenon-carbonsäure-(2) (XIV): 4.3 g des Kohlenwasserstoffes, in Eisessig gelöst, wurden auf dem Wasserbade mit einer Lösung von 26 g Natriumbichromat in 60 ccm Eisessig versetzt. Das Gemisch wurde dann 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, hierauf mit Wasser verdünnt und das fest ausgefallene Oxydationsprodukt abgesaugt. Nach Aufschämmung mit Sodalösung fiel die Säure aus dem angesäuerten Filtrat als voluminöse, gelbe Masse aus (2.6 g). Sie ist in den üblichen Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich. Aus viel kochendem Alkohol oder Eisessig wird sie in glänzenden, gelben Nadeln erhalten. Schmp. 332°¹⁷⁾.

0.1329 g Sbst.: 0.3646 g CO₂, 0.0444 g H₂O.

C₁₄H₈O₃. Ber. C 75.00, H 3.57. Gef. C 74.82, H 3.74.

Das in Soda nicht lösliche Oxydationsprodukt erwies sich als 2-Methyl-fluorenon.

Wurden die oben erwähnten Mischkrystalle von homologen Fluorenen (Schmp. 85°) in der soeben beschriebenen Weise oxydiert, so ergab die Aufarbeitung der Oxydationsprodukte eine weitere Fluorenon-carbonsäure in Gestalt gelber Blättchen, Schmp. 283–284°, und ein in gelben Prismen krystallisierendes Methyl-fluorenon vom Schmp. 69°. Nach Sieglitz und Schatzkes¹⁸⁾ haben die beiden entsprechenden Derivate des 3-Methyl-fluorens (XII) die Schmpp. 285–286° und 68°. Der Nachweis dieses Kohlenwasserstoffes dürfte somit als erbracht angesehen werden können.

Diphenyl-dicarbonsäure-(2.4') (XV).

2.3 g Fluorenon-carbonsäure-(2) wurden in 25 g geschmolzenes Kali eingetragen. Die nach Erkalten in Wasser aufgelöste Schmelze ergab nach Filtration und Ansäubern 2 g einer weißen Säure, welche aus Eisessig in glänzenden, kurzen Prismen krystallisierte. Schmp. 272° (nach vorherigem Sintern bei 266°). Für diese Säure sind in der Literatur folgende Schmpp. angegeben: 251–252°¹⁹⁾, 265°²⁰⁾, 244–247°²¹⁾.

0.1536 g Sbst. verbraucht. 13.1 ccm n/10-NaOH; ber. 13.2 ccm.

Beim Glühen mit Kalk lieferte die Diphenyl-dicarbonsäure-(2.4') Diphenyl, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung

¹⁷⁾ Bamberger, A. 229, 158 [1885]; Gomberg, Pernert, C. 1926, II 404.

¹⁸⁾ B. 54, 2070 [1921].

¹⁹⁾ Reuland, B. 22, 3018 [1889].

²⁰⁾ Gomberg, Pernert, C. 1926, II 404.

²¹⁾ Dziewonski, Panek, C. 1928, II 445.

unter Kochen Terephthalsäure, welche durch ihre Eigenschaften (Schmp., Unlöslichkeit in Wasser), sowie ihren Dimethylester (Schmp. 140°) gekennzeichnet wurde.

Paraffinische Kohlenwasserstoffe, welche bei der Schwefelsäure-Behandlung der Öle unangegriffen durch die Säure übrigbleiben, sind, wie in allen Fraktionen des Steinkohlenteers, auch in den von 270—320° in kleiner Menge (bis 1%) vorhanden. Aus den Schweröl-Nachläufen (270—300°) wurden sie nach erschöpfender Sulfurierung in öliger Form erhalten. Sie waren nach ihrem spezif. Gew., dem Brechungsindex, ihrem chemischen Verhalten, sowie den in der Technik gebräuchlichen Merkmalen, wie Flamm- und Zündpunkt, aufs deutlichste von den aromatischen Bestandteilen der Fraktionen zu unterscheiden und einwandfrei als Paraffine zu erkennen. Die Paraffine der Fraktion 300—320° waren bei Zimmer-Temperatur von mehr oder weniger fester Beschaffenheit. Aus der engeren Fraktion 310—320°, welche zur Ermittlung der Methyl-fluorene diente, wurden durch mehrfaches Behandeln mit konz. Schwefelsäure und nachfolgendes Anoxydieren mit Chromsäure feste Paraffine gewonnen. Durch Fraktionierung bei verminderter Druck wurde daraus ein allem Anscheine nach einheitlicher Kohlenwasserstoff erhalten, welcher bei 328° (770 mm) siedet, bei 33° schmilzt und auch dem analytischen Befunde nach als *n*-Nonadecan bezeichnet werden kann.

0.1364 g Sbst.: 0.4248 g CO₂, 0.1813 g H₂O.
 $C_{19}H_{40}$. Ber. C 85.07, H 14.93. Gef. C 84.95, H 14.87.

272. Roland Scholl und Kurt Meyer: Auf synthetischen Wegen in das Gebiet des *trans*-bisang.-Diphthaloyl-anthrachinons. (Unter Mitwirkung von Horst von Hoessle und Fritz Renner.)

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]
 (Eingegangen am 1. August 1932.)

In einer ersten Mitteilung¹⁾ haben wir über den oxydativen Abbau des Iso-violanthrons zu dem damals noch unbekannten *trans*-bisang.- oder 1,2,5,6-Diphthaloyl-anthrachinon („Indochinon-anthren“) berichtet und über ein aus letzterem leicht erhältliches Bis-*o*-diazin, einen braunroten Kupenfarbstoff von isoviolanthron-artiger Anellierung. Die Ausbeuten bei diesem Abbau-Verfahren ließen so sehr zu wünschen übrig, daß wir Versuche unternommen haben, das Problem auf synthetischem Wege in besserer Weise zu lösen.

I. Vom 1,5-Di-*m*-xyloyl-anthrachinon zur *trans*-bisang.-Diphthaloyl-anthrachinon-dicarbonsäure (III).

Die im folgenden mitgeteilten Versuche haben uns einige vielkernige Carbonsäuren in die Hände gespielt, die betreffs Unlöslichkeit in organischen Mitteln und Widerstandsfähigkeit gegen Reagenzien mit gewissen Verbindungen wetteifern, auf die wir bei der Synthese des Coronens²⁾ gestoßen

¹⁾ B. 61, 2550 [1928]. Bald darauf haben sich die I.-G. Farbenindustrie A.-G., die Deutschen Reichs-Patente 471377 und 487725 und die Graselli-Dyestuff-Corporation das Amer. Pat. 1706493 über denselben Gegenstand erteilen lassen.

²⁾ B. 65, 902 [1932].