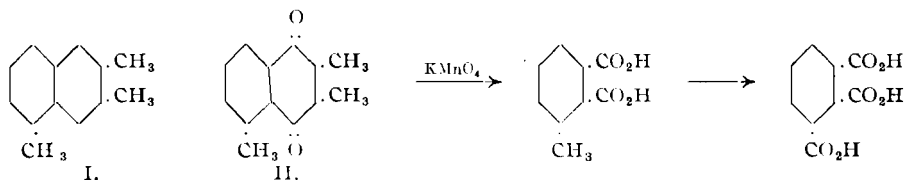


189. Otto Kruber: Über das 2.3.5-Trimethyl-naphthalin im Steinkohlenteer.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Ges. f. Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 27. September 1940.)

In der Reihe der erst vor kurzem im Steinkohlenteer beobachteten Trimethylnaphthaline¹⁾ wurde jetzt auch das 2.3.5-Isomere (I) aufgefunden und rein dargestellt. Es zeichnet sich vor den anderen Isomeren durch besonders leichte Sulfurierbarkeit aus. Bei der stufenweisen Sulfurierung einer, wie früher¹⁾ schon beschrieben, vorbereiteten, flüssigen und eng von 286—289° siedenden neutralen Schwerölfraction mit 92-proz. Schwefelsäure konnte es in beschränktem Umfange schon aus den zuerst auskrystallisierenden Sulfonsäuren nach Reinigung über das Kaliumsalz ganz rein gewonnen werden. Bei der großen Zahl der hier vorkommenden, ganz ähnlich siedenden Isomeren erwiesen sich aber schon die Spaltprodukte der gleich darauf folgenden, auch mehrmals umgelösten Sulfonsäuren als recht unrein, so daß weitere Mengen des reinen Kohlenwasserstoffes nur über das schon bekannte²⁾ schön krystallisierende Pikrat erhalten werden konnten. Diese Reinigung führt aber auch nur dann noch zum Ziele, wenn der Kohlenwasserstoff durch stufenweise Sulfurierung schon sehr weitgehend angereichert wurde. Das 2.3.5-Trimethyl-naphthalin besitzt trotz seines niedrigen Schmelzpunktes (25°) eine auffallende Fähigkeit zum Krystallisieren. Es bildet lange spröde Nadeln oder Prismen. Seine Konstitution ergibt sich aus dem Abbau des α -Naphthochinons (II) mit Kaliumpermanganat zur *o*-Methyl-phthalsäure und weiter zur Hemimellithsäure.



Beschreibung der Versuche.

10 kg einer wiederholt bei -15° ausgekühlten und von festen Bestandteilen befreiten Fraktion der Siedegrenzen 286—289° wurden in der schon beschriebenen³⁾ Weise mit je 1 kg 92-proz. Schwefelsäure 12-mal hintereinander bei 45° unter Rühren sulfuriert. Die dabei entstandenen zähflüssigen Sulfurierungsgemische wurden nach Verdünnung mit je 500 ccm Wasser mehrere Tage in der Kälte bis zur Beendigung der Krystallisation der Sulfonsäuren stehengelassen. Diese wurden dann abgesaugt, aus 30-proz. Schwefelsäure umgelöst, hiernach in die 4-fache Menge gesättigter Chlorkaliumlösung unter Erwärmen eingetragen. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Kaliumsalze der Sulfonsäuren wurden abgesaugt und 2-mal aus Wasser umgelöst. Besonders aus dem ersten Ansatz wurden hierbei glänzende nadelförmige Krystalle erhalten, welche in üblicher Weise mit überhitztem Wasserdampf in Gegenwart von 70-proz. Schwefelsäure behandelt wurden. Der dabei abgespaltene Kohlenwasserstoff (68 g) krystallisierte schon bei leichter

¹⁾ O. Kruber, B. **72**, 1972 [1939].

²⁾ L. Ruzicka u. L. Ehmann, Helv. chim. Acta **15**, 140 [1932] (C. **1932** 1, 2031).

³⁾ B. **72**, 1976 [1939].

Kühlung in langen nadelförmigen Prismen. Er erwies sich als ganz reines 2.3.5-Trimethyl-naphthalin (I). Sdp.₇₆₂ 285°. Schmp. 25.3°. Der Kohlenwasserstoff zeigt einen wenig kennzeichnenden Geruch. Das schon bekannte Pikrat²⁾ bildet orangefarbige Nadeln (Schmp. 124°), das Styplinat²⁾ goldgelbe Nadeln (Schmp. 148°).

34.07 mg Sbst.: 114.75 mg CO₂, 25.22 mg H₂O.

C₁₃H₁₄. Ber. C 91.76, H 8.23. Gef. C 91.86, H 8.28.

Aus den Sulfurierungen 2—6 konnten auf die beschriebene Weise noch weitere Mengen des Kohlenwasserstoffes gewonnen werden (Gesamtausbeute 250 g), welcher aber, da der Schmelzpunkt der beim Abblasen erhaltenen Spaltprodukte auf 20° sank, erst über das Pikrat gereinigt werden mußte. Die Sulfurierungsansätze 7—12 ergaben Gemische von verschiedenen Kohlenwasserstoffen, aus denen sich lediglich das hochschmelzende 2.3.6-Trimethyl-naphthalin noch rein gewinnen ließ.

2.3.5-Trimethyl- α -naphthochinon-(1.4) (II).

2 g des Kohlenwasserstoffes wurden in 40 ccm Eisessig gelöst und unter Rühren bei 60° mit einer Auflösung von 5 g Chromsäure in verd. Essigsäure versetzt. Nach 1 Stde. wurde mit Wasser verdünnt, das dabei fest ausgefallene Chinon abgesaugt und aus 15 ccm Alkohol umgelöst. Goldgelbe Nadeln (0.9 g), Schmp. 128°. Das Chinon ist mit Wasserdampf flüchtig und zeigt dabei den bekannten stechenden Geruch.

29.10 mg Sbst.: 83.36 mg CO₂, 15.84 mg H₂O.

C₁₃H₁₂O₂. Ber. C 78.00, H 6.00. Gef. C 78.13, H 6.23.

1 g des fein verriebenen Chinons wurde in 50 ccm Wasser unter Rühren bei 60—70° langsam mit 3-proz. Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Nach Zutropfenlassen von 100 ccm der Lösung verzögerte sich die weitere Entfärbung. Ein geringer Rest noch vorhandenen Chinons wurde dann mit Wasserdampf abgeblasen. Aus dem eingengtten Filtrat vom Mangandioxydhydrat wurde nach Ansäuern und Ausäthern eine in Prismen krystallisierende Carbonsäure erhalten, welche sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe (154°) als *o*-Methyl-phthalsäure erwies.

Durch Ausführung der Oxydation bei Wasserbadtemperatur mit Permanganat-Überschuß wurde nur Hemimellithsäure erhalten.

190. Otto Kruber und Alfred Marx: Zur Kenntnis der Phenole des Steinkohlenteerschweröls (II. Mitteil.*).

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Ges. f. Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 27. September 1940.)

Die Zahl der im Steinkohlenteer nachgewiesenen Phenole ist, besonders in etwas höheren Siedelagen, immer noch sehr klein. Für die Technik ist die Beobachtung neuer Stoffe dieser Körperklasse aber stets von Interesse, weil sie korrosionsverdächtig sind. Man glaubt, ihnen wenigstens zum Teil die Schuld an der Anfrassung von Eisenblasen bei der Destillation des Teers geben zu dürfen.

Mittels der schon beschriebenen*) Arbeitsweise der stufenweisen Auslaugung konnten wir in einer eng um 250° siedenden Phenolfraction das 5-Oxy-hydrinden (I) und das 3.4.5-Trimethyl-phenol (II), das *symm.*

*) I. Mitteil.: O. Kruber u. W. Schmieden, B. 72, 653 [1939].