

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 Subst.: 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 Subst.: 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 eingeeengten 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. II., Duisburg-Meiderich.]

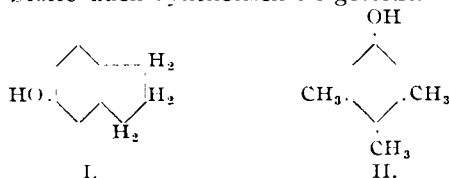
(Eingegangen am 27. September 1940.)

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 Anfressung 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].

Hemellitenol nachweisen. Zum Vergleich wurden diese beiden schön kristallisierenden Stoffe auch synthetisch hergestellt.



Das 5-Oxy-hydrinden ist der Hauptbestandteil der um 250° siedenden phenolischen Fraktion. Es kommt in viel größerer Menge vor als das früher*) aufgefundenene 6° tiefer siedende 4-Oxy-hydrinden. Das *symm.* Hemellitenol, das zweite der bisher im Steinkohlenteer aufgefundenen Cumenole, ist nur in recht kleiner Menge vorhanden. Die Schwerölfraction des Steinkohlenteers enthält im ganzen nur etwa 2% „saure Öle“¹⁾. Die eigentlichen Homologen des Phenols spielen darunter die kleinste Rolle.

Beschreibung der Versuche.

1) 5-Oxy-hydrinden (I).

3 kg einer zwischen 248° und 252° siedenden Phenolfraction, welche, wie früher angegeben, gewonnen und vorbereitet worden war, wurden nach Verdünnung mit 2 l Benzol und Trennung der Lösung in 3 gleiche Teile stufenweise ausgelaut. Der 1. Teil wurde mit 2 l 4- bis 5-proz. Natronlauge durchgeschüttelt. Nach Trennung der beiden Schichten wurde die Phenolat-lauge nacheinander mit dem 2. und 3. Teil des Gemisches durchgeschüttelt und wieder abgetrennt. Die Auslaugung der restlichen Phenol-Benzol-Lösung wurde mit frischer Lauge in gleicher Weise mehrmals wiederholt, bis schließlich nur noch eine kleine Menge Phenole zurückblieb. Die Phenolatlaugen der einzelnen Extraktionen wurden angesäuert und die ausgeschiedenen Phenole destilliert. Bei der ersten Auslaugung fielen z. B. 110 g eines Öles an, das beim Auskühlen zunächst sehr zähflüssig wurde, um schließlich beim Reiben zu erstarren. Die Masse wurde abgesaugt und ergab 50 g feste Substanz, die aus der doppelten Menge Benzin ungelöst wurden.

Sämtliche Auszüge ergaben zusammen 750 g festes Phenol. Durch Umlösen aus Benzin wurden daraus 620 g reines 5-Oxy-hydrinden gewonnen. Es bildet lange weiße Nadeln, Schmp. 54–55°, Sdp.₇₆₀ 251°.

29.72 mg Sbst.: 87.83 mg CO₂, 19.89 mg H₂O.

C₉H₁₀O. Ber. C 80.60, H 7.46. Gef. C 80.60, H 7.49.

Eine Mischprobe mit synthetisch hergestelltem 5-Oxy-hydrinden ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Folgende Derivate wurden hergestellt:

Phenylurethan, weiße Nadeln aus Alkohol. Schmp. 155°.

47.65 mg Sbst.: 2.34 ccm N (23°, 745 mm).

C₁₆H₁₅O₂N. Ber. N 5.53. Gef. N 5.55.

Phenoxyessigsäure, kleine weiße Nadeln aus Benzol. Schmp. 157°.

48.99 mg Sbst.: 123.48 mg CO₂, 27.29 mg H₂O.

C₁₁H₁₂O₃. Ber. C 68.75, H 6.25. Gef. C 68.74, H 6.23.

Benzoylverbindung, tetraedrische, weiße Krystalle aus Benzin. Schmp. 110°.

50.20 mg Sbst.: 148.70 mg CO₂, 26.44 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.67, H 5.88. Gef. C 80.79, H 5.89.

¹⁾ Die in der 1. Mitteil. angeführte Zahl (22%) beruht auf einem Druckfehler.

2) 3.4.5-Trimethyl-phenol (II).

Dieses Phenol bildet bei seiner Abscheidung Mischkrystalle mit dem 5-Oxy-hydrinden. Erst nach Abtrennung und Entfernung des letzteren in Gestalt der Benzoylverbindung ließ es sich reinigen. Die bei wiederholter Herstellung des 5-Oxy-hydrindens erhaltenen flüssigen Filtrate wurden gesammelt und zusammengegeben. Sie siedeten zwischen 249° und 252°. 3.4 kg dieser Phenole wurden mit 2 l Benzol verdünnt und jeweils mit 1 l Natronlauge (d 1.05) stufenweise ausgelaugt. Die einzelnen Phenolatlaugen wurden angesäuert, die ausgeschiedenen Phenole abgetrennt, destilliert und auf -15° gekühlt. Die Phenole der Auslaugungen 1—5 (sauerste Anteile) und 9 blieben auch nach tagelangem Kühlen zähflüssig und gaben keine krystallinen Ausscheidungen.

Die Phenole der Auslaugungen 6—8 zeigten dagegen feste Ausscheidungen, die abgesaugt wurden:

Auslaugung 6, 115 g Phenole, ergab 20 g festes Phenol,

Auslaugung 7, 180 g Phenole, ergab 25 g festes Phenol,

Auslaugung 8, 350 g Phenole, ergab 20 g festes Phenol.

Aus Benzin krystallisierten jeweils Prismen, die unscharf bei 65° schmolzen und die im Gemisch miteinander keine Depression zeigten. Sie wurden zusammengegeben (20 g) und nochmals aus Benzin umgelöst. Eine weitere Reinigung konnte auch durch wiederholtes Umlösen aus Benzin nicht erreicht werden.

10 g der Mischkrystalle wurden in einer Lösung von 25 g Ätzkali in 50 ccm Wasser gelöst und langsam unter stetem Schütteln 15 ccm Benzoylchlorid hinzugefügt. Unter weiterem Umschütteln wurde kurze Zeit im Wasserbad gelinde erwärmt, bis der Benzoylchloridgeruch etwas schwächer geworden war. Nach dem Abkühlen wurde ausgeäthert, der Äther 3-mal zur Entfernung von unverändertem Phenol, Benzoylchlorid und entstandener Benzoesäure mit Kalilauge nachgewaschen, getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand war halbfest und wurde abgesaugt. Die feste Benzoylverbindung (4 g) wurde aus Benzin umgelöst und krystallisierte in derben Prismen vom Schmp. 109°. Sie erwies sich durch Mischschmelzpunkt als 5-Benzoxo-hydrinden.

Das Filtrat der festen Benzoylverbindung wurde mit verd. Kalilauge verseift und ausgeäthert. Der Äther wurde zur Entfernung der entstandenen Benzoesäure mit Bicarbonat behandelt und abdestilliert. Es wurden 4 g festes Phenol erhalten. Aus viel Benzin krystallisierten 2.5 g *symm.* Hemellitenol in feinen verfilzten weißen Nadeln. Schmp. 106°. Sdp.₇₅₈ 248°.

34.56 mg Sbst.: 101.10 mg CO₂, 27.47 mg H₂O.

C₉H₁₂O. Ber. C 79.41, H 8.82. Gef. C 79.78, H 8.90.

Phenylurethan, feine weiße Nadeln aus viel Benzin. Schmp. 148°.

Phenoxyessigsäure, feine weiße Nadeln aus Benzol. Schmp. 149°.

28.67 mg Sbst.: 71.74 mg CO₂, 18.39 H₂O.

C₁₁H₁₄O₃. Ber. C 68.04, H 7.22. Gef. C 68.24, H 7.18.

Die Synthese des 3.4.5-Trimethyl-phenols wurde nach Gattermann²⁾ ausgeführt. Eine Mischprobe des synthetisch hergestellten und des aus dem Schweröl stammenden Phenols ergab Übereinstimmung.

²⁾ A. 357, 328 [1907]; K. v. Auwers u. K. Saurwein, B. 55, 2372 [1922]; K. v. Auwers u. F. Wicners, B. 58, 2815 [1925].