

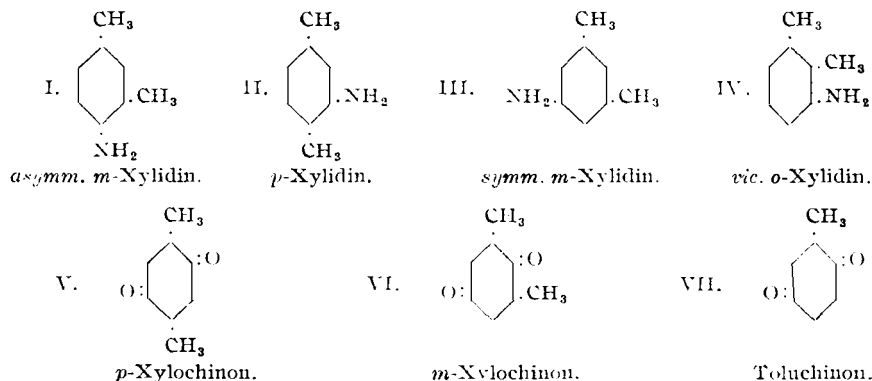
191. Otto Kruber und Ludwig Rappen: Über die Anilinhomologen im Steinkohlenteer.

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

(Eingegangen am 27. September 1940.)

Das Anilin wurde 1834 durch Runge im Steinkohlenteer entdeckt. Seine Menge ist unbedeutend. Trotzdem wurde es früher aus dem Steinkohlenteer gewonnen.

Die nächsthöheren Homologen des Anilins sind im Steinkohlenteer bis jetzt noch nicht aufgefunden worden. Sie kommen darin freilich auch nur in äußerst geringer Menge vor. Die an sich kleine, von 180—220° siedende Leichtölfraction enthält im ganzen nur etwa 2% Basen, welche in der Regel nicht abgetrennt werden. Etwa $\frac{1}{5}$ dieser Basen sind primäre Basen. Unter ihnen überwiegt bei weitem das Anilin. Die Toluidine und die Xylidine, über welche im folgenden berichtet wird, stellen auf den Gesamtteer bezogen in der Tat nur spurenhafte vorkommende Teerbestandteile dar. Selbst ihre präparative Gewinnung wäre zu umständlich, solange nicht laufend wenigstens Chinolin und Anilin rein gewonnen werden, um die dabei abfallenden Basenfraktionen sammeln zu können. Trotzdem ist die auf die Ermittlung dieser Basen im Steinkohlenteer aufgewendete Arbeit auch vom praktischen Standpunkt aus betrachtet nicht ganz umsonst, denn wie schon recht lange zurückliegende Arbeiten¹⁾ des hiesigen Laboratoriums gezeigt haben, ist in der bis 230° siedenden Schwelteerfraction ein Vielfaches der Menge an Xylidinen vorhanden, welche im Chinolin-Vorlauf des Kokereiteers vorkommt. Es erscheint sehr wohl möglich, daß man diese Basen aus dem Schwelteer später einmal gewinnen wird. Außer den 3 mit Hilfe der Essigsäureverbindungen getrennten und rein dargestellten Toluidinen konnten 4 Xylidine nachgewiesen werden, und zwar das *asymm. m*-Xylidin (I) und das *p*-Xylidin (II) aus einer etwas tieferen, das *symm. m*-Xylidin (III) und das *vic. o*-Xylidin (IV) aus einer etwas höher siedenden Basenfraction. Zur Kennzeichnung der beiden letztgenannten Xylidine wurden das *p*-Xylochinon (V) und das *m*-Xylochinon (VI) hergestellt. Bei der Oxydation des *asymm. m*-Xylidins wurde auch das Toluchinon (VII) erhalten. Von den 6 möglichen Nylidinen fehlen also nun noch das 1.2.4- und das 1.3.2-Isomere, wodurch ihr Nichtvorkommen im Teer aber keinesfalls bewiesen ist. Immerhin ist



¹⁾ Nicht veröffentlicht.

es auffällig, daß auch das 1.3.2-Xylenol bisher im Steinkohlenteer nicht aufgefunden werden konnte. Die 3 Toluidine kommen ungefähr in dem gleichen Verhältnis im Steinkohlenteer vor wie die 3 Kresole: auf etwa 50% der *m*-Verbindung kommen 20% *o*- und 30% *p*-Toluidin. Unter den Xylidinen überwiegen ebenso wie unter den Xylenolen die *m*-Verbindungen, vor allem das *symm. m*-Xylidin.

Beschreibung der Versuche.

Den eigentlichen Anlaß zu der Untersuchung gab die Beobachtung eines wenn auch sehr kleinen Vorlaufs bei der Herstellung und Fraktionierung von Reinchinolin. Ausgegangen wurde hierbei von 2.9 t einer Rohchinolinfraktion der Siedegrenzen 240—250°, aus welcher durch sehr sorgfältige Fraktionierung mit langer Raschig-Kolonne bei vermindertem Druck ein nur 20 kg betragender Vorlauf der ungefähren Siedegrenzen 216—235° abgetrennt werden konnte. Durch wiederholte Fraktionierung wurden daraus schließlich 10 Fraktionen von etwa je 500 g herausgeschnitten, deren immer noch recht weite Siedegrenzen sich deutlich erkennbar um 200° und 210° zusammendrängten. Probediazotierungen ergaben im ganzen eine Menge von 3.5 kg primärer Basen, auf die Ausgangsmenge von 2.9 t Rohchinolin berechnet, also nur 0.12%.

I. Toluidine.

200 g der Basenfraktion 198.6—202.2° (90%) mit einem Gehalt von 93% an primären Basen wurden 2 Stdn. mit 120 g Eisessig unter Rückfluß gekocht. Dann wurde das Reaktionsprodukt fraktioniert. Nach einem größeren Vorlaufe (190 g) wurden 115 g eines bald erstarrenden Destillats innerhalb der Siedegrenzen 295—305° aufgefangen. Dieses Produkt wurde in 80-proz. Alkohol gelöst. Nach längerem Stehenlassen schieden sich Nadeln aus, die noch mehrmals umgelöst wurden. Es wurden schließlich große, weiße Plättchen vom Schmp. 148° erhalten. Sie sind die Acetylverbindung des *p*-Toluidins. Die Mutterlaugen wurden eingedampft und der Rückstand fraktioniert. Dabei wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

1. 295—298°	45 g.
2. 298—302°	30 g.
3. 302—304°	10 g.

Die erste Fraktion diente zur Gewinnung des *o*-Toluidins. Sie wurde aus 50-proz. Alkohol mehrmals umgelöst, wobei schließlich 25 g eines Produktes mit einem Schmp. von 101° erhalten wurden. Es waren ihm wahrscheinlich geringe Mengen der isomeren *m*-Verbindung beigemischt, die den Schmelzpunkt herabdrückten. Die weitere Reinigung geschah mit Hilfe des schwerlöslichen Nitrates. Obige 25 g wurden mit 100 ccm konz. Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde nach Zugabe überschüssigen Alkalis die freie Base mit Wasserdampf abgeblasen, aus dem Destillat ausgeäthert, der Äther mit Ätzkali getrocknet, abdestilliert und der Rückstand rektifiziert. Es wurden 12 g Base erhalten. Diese wurde in eine heiße Mischung von 15 ccm konz. Salpetersäure und 25 ccm Wasser eingetragen und dann noch so viel Wasser zugesetzt, daß in Siedehitze gerade Lösung eintrat. Beim Erkalten schied sich das Nitrat in Form von großen Plättchen ab. Sie wurden zur weiteren Reinigung noch einmal aus Wasser umgelöst, wobei zur Farbaufhellung kurze Zeit mit wenig Tierkohle gekocht wurde. Es wurden schließlich 9.5 g Nitrat vom Schmp. 192° (Zersetzung) erhalten.

Das Nitrat wurde mit Natronlauge zerlegt und die Base in üblicher Form gewonnen. 3.6 g der so erhaltenen reinen Base wurden nach Verdünnung mit 5 ccm Benzol mit 3.4 g Essigsäureanhydrid versetzt, wobei starke Erwärmung auftrat. Nach Abkühlen in Eis erstarrte das Reaktionsgemisch; es wurde abgesaugt, getrocknet und aus 50-proz. Alkohol umgelöst. Ausb. 4.2 g schöne Nadeln vom Schmp. 109° . Sie stellten reines Acetyl-*o*-toluidin dar. Eine Mischprobe mit demselben Stoff anderer Herkunft ergab keine Schmelzpunktsniedrigung.

Zur Gewinnung der Acetylverbindung des *p*- und des *m*-Toluidins wurde wie folgt vorgegangen:

Die Fraktion 2 (30 g) sowie die Mutterlauge der Fraktion 1 vom Umlösen aus 50-proz. Alkohol (18 g) wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und in 500 ccm Wasser gegossen. Dabei fiel eine halbfeste Masse aus. Es wurde auf 60° erwärmt und noch so viel Alkohol zugesetzt, daß gerade Lösung eintrat. Dann wurde längere Zeit in Eis gekühlt. Es hatten sich beträchtliche Krystallmengen abgeschieden, die stark ölhaltig waren. Die Krystalle erwiesen sich als fast reines Acetyl-*p*-toluidin. Die mit Öl durchsetzte Mutterlauge wurde ausgeäthert, der Äther verdampft und der Rückstand destilliert. Nach mehrfachem Umlösen aus Alkohol sowie aus Cyclohexan-Tetrachlorkohlensstoff (4:1) wurden schließlich 11 g eines bei 65° schmelzenden Produktes erhalten, die Acetylverbindung des *m*-Toluidins.

Ein Teil dieser Verbindung wurde mit konz. Salzsäure verseift. Die freie Base wurde mit $1\frac{1}{4}$ Mol. Dimethylsulfat $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf 150° erhitzt, das Reaktionsprodukt darauf mit heißer 10-proz. Natronlauge behandelt und diese Mischung ausgeäthert. 1.4 g der dimethylierten Base wurden darauf in 4 ccm konz. Salzsäure gelöst und nach Versetzen mit 6 g Wasser eine Lösung von 0.7 g Natriumnitrit in 3 ccm Wasser zugegeben. Sofort nach Zugabe fiel das gelb gefärbte salzsaure Salz des 6-Nitroso-3-dimethylamino-toluols aus. Es wurde noch einige Zeit stehengelassen, dann abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und das salzsaure Salz mit 10-proz. Sodaaflösung übergegossen. Es färbt sich sofort grün. Das 6-Nitroso-3-dimethylamino-toluol²⁾ wurde abgesaugt, getrocknet und aus Äther umgelöst. Es zeigte den richtigen Schmp. 92° .

Zur präparativen Darstellung der 3 Toluidine wurde wie folgt verfahren:

1040 g Basen der Siedegrenzen $196.5\text{--}204.5^{\circ}$ mit einem Gehalt von 82% an primären Basen wurden portionsweise unter gelinder Kühlung mit 800 g Essigsäureanhydrid versetzt. Sodann wurde 5 Min. unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde anschließend im Vak. destilliert, wobei 1380 g der Acetylverbindungen innerhalb der Siedegrenzen von $196\text{--}204^{\circ}/20$ mm erhalten wurden. Die Fraktion wurde in 2.2 l 50-proz. Alkohol gelöst und erkalten gelassen. Es hatten sich 403 g Acetylverbindung ausgeschieden, die nach 2-maligem Umlösen 246 g reine *p*-Acetylverbindung ergaben. Diese wurde mit der doppelten Menge konz. Salzsäure verseift. Es wurden so 104 g völlig reines *p*-Toluidin vom Schmp. 43.9° in Form von schönen, großen, weißen, glänzenden Plättchen erhalten.

Zur Gewinnung der beiden isomeren Toluidine diente die mit zahlreichen Öltröpfen durchsetzte Mutterlauge der ersten Acetyl-*p*-toluidin-Ausscheidung. Das Lösungsmittel wurde zunächst abdestilliert, der Rückstand fraktioniert,

²⁾ Beilstein, Bd. 12, S. 876 [1929].

wobei auf die höchstsiedenden Anteile verzichtet wurde. Die Acetylfraction wurde mit Salzsäure verseift, und die erhaltenen freien Basen in die äquivalente Menge Salpetersäure (d 1.2) eingetragen. Nach längerem Stehenlassen hatten sich bedeutende Mengen von Krystallen abgeschieden (365 g). Sie schmolzen nach einmaligem Umlösen aus Wasser bei 182°. Nach nochmaligem Umlösen aus Wasser zeigten sie den Schmelzpunkt des Nitrats vom *o*-Toluidin (192°). Die erhaltenen 179 g wurden mit Natronlauge versetzt. Die in üblicher Weise gewonnene freie Base siedete als wasserhelles, klares, angenehm riechendes Destillat von 197.2—197.7°. Ausb. 104 g *o*-Toluidin. Die Mutterlauge der *o*-Toluidin-Herstellung diente zur Gewinnung des *m*-Toluidins.

Zunächst wurde die Base in Freiheit gesetzt und in die Essigsäureverbindung übergeführt. Diese wurde nach Destillation durch Krystallisation aus 20-proz. Alkohol sowie Tetrachlorkohlenstoff-Cyclohexan (1:4) gereinigt, bis sie den richtigen Schmp. 65° zeigte. Ausb. 450 g. Nach Verseifung wurden 200 g reines *m*-Toluidin erhalten; Sdp. 198—199.9°.

II. Xylidine³⁾.

1) *asymm.* *m*-Xylidin (I).

500 g eines Chinolin-Vorlaufs der Siedegrenzen 205–220.8° mit einem Gehalt von 80% an primären Basen wurden mit der ber. Menge Essigsäureanhydrid unter Rühren bei schwacher Kühlung versetzt und sodann $\frac{1}{4}$ Stde. unter Rückfluß gekocht; das Reaktionsprodukt wurde anschließend im Vak. destilliert, wobei nach einem größeren Vorlauf eine innerhalb der Siedegrenzen 204–215° 15 mm übergehende Fraction von 580 g abgenommen wurde. Diese enthielt, wie leicht festgestellt werden konnte, noch größere Mengen Acetyl-*p*-toluidin, welches durch die verhältnismäßig geringe Löslichkeit in 80-proz. Alkohol zunächst in bekannter Weise abgeschieden wurde. Aus den Mutterlauen wurden dann 260 g Acetylverbindung erhalten, die sorgfältig mit längerer Kolonne fraktioniert wurden. Alle unter 305° (758 mm) siedenden Anteile wurden abgetrennt. Es wurden so schließlich 125 g Acetylverbindung erhalten, die bei 305–315° siedeten. Sie wurden mit der doppelten Menge konz. Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht; bei dieser Reaktion müßte die Acetylverbindung des *vic.* *m*-Xylidins unverseift bleiben, während alle anderen Xylidine als Chlorhydrate erhalten werden müßten. Dieses Xylidin ließ sich jedoch nicht finden. Aus der salzsauren Lösung wurden die Basen mit Natronlauge gefällt, in Äther aufgenommen, über Ätzkali getrocknet und der Rückstand nach Abtreiben des Äthers im Vak. destilliert. Das wasserklare Destillat (42 g) wurde mit der erforderlichen Menge Eisessig versetzt und 3 Tage in Eis stengelassen. Nach dieser Zeit hatten sich glasharte, schwach bräunliche Krystalle abgeschieden, die abgesaugt und zwecks weiterer Reinigung noch einmal aus wasserhaltigem Eisessig umgelöst wurden. Sie schmolzen dann bei 64°. Sie bildeten die schwerlösliche Acetylverbindung des *asymm.* *m*-Xylidins. Das Salz wurde durch Natronlauge zerlegt, die Base in üblicher Weise gewonnen und mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Die Acetylverbindung schmolz nach 3-maligem Umlösen aus verd. Alkohol bei 128°; eine Mischprobe mit dem gleichen Stoff anderer Herkunft ergab keine Schmelzpunktserniedrigung. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Schwefelsäure-Lösung wurde das Toluchinon⁴⁾ (VII) erhalten. Die Ausführung der Oxydation erfolgte in üblicher Weise (siehe unten, *p*-Xylidin).

³⁾ Beilstein, Bd. 12, S. 1101 [1929].

⁴⁾ Beilstein, Bd. 7, S. 645 [1925].

2) *p*-Xylidin (II).

Die noch Eissigig enthaltenden Mutterlaugen von oben wurden mit konz. Salzsäure versetzt und 1 Woche in Eis stehengelassen. Am 3. Tage begann reichliche Krystallbildung, die nach weiteren 3 Tagen beendet war. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus wenig Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt worden war, umgelöst. Das Chlorhydrat schmolz sehr unscharf bei 218—222°. Ein Versuch, durch Krystallisation eine weitere Reinigung zu erzielen, erwies sich als undurchführbar. Das Chlorhydrat wurde daraufhin zersetzt und die freie Base mit Essigsäureanhydrid acetyliert, wobei die erhaltene Acetylverbindung trotz mehrfachen Umlösen aus Wasser, Wasser-Alkohol, Toluol unscharf bei 130—134° schmolz. Sie wurde darauf durch Kochen mit konz. Salzsäure verseift und die freie Base in das Chinon übergeführt.

p-Xylochinon (V)⁵⁾.

3 g der über die Acetylverbindung gereinigten Base wurden in 10 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine solche von 3 g Natriumbichromat in 10 ccm Wasser bei einer Temperatur von 5—8° unter Rühren zugegeben. Die schwarze Mischung wurde über Nacht stehengelassen und am nächsten Tage in gleicher Weise eine Lösung von 4 g Natriumbichromat in 12 ccm H₂O zugegeben. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde die Flüssigkeit wiederholt ausgeäthert, der Äther nach dem Trocknen über Natriumsulfat abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Im Kühler zeigten sich schon bald gelbe Nadeln von sehr stechem Geruch. Schmelzpunkt nach Umlösen aus verd. Alkohol 122°. Ausb. etwa 70—80%.

Der gleiche Körper konnte aus dem gleichen Ausgangsmaterial — allerdings in nicht so guter Ausbeute — erhalten werden, wenn die Base in verd. Schwefelsäure gelöst und mit feingepulvertem Braunstein destilliert wurde. Auch hier schieden sich im Kühler gelbe Krystalle ab, die nach Umlösen aus verd. Alkohol bei 122° schmolzen.

Dieses Chinon konnte ebenfalls mit großer Leichtigkeit und in einer Ausbeute von 85—90% aus dem entsprechenden Xylenol durch Oxydation mit Braunstein unter geeigneten Reaktionsbedingungen erhalten werden. Zu diesem Zwecke wurden 5 g Xylenol (1.4.5) in 15 ccm konz. Schwefelsäure unter schwachem Erwärmen gelöst. Nach 1-tägigem Stehenlassen wurde die Lösung in 50 ccm Wasser gegossen, aufgeköcht, dann stark abgekühlt und filtriert. Die klare Lösung wurde in einen großen Rundkolben (500 ccm) mit weitem Hals gebracht und zum Sieden erhitzt. Der Rundkolben war mit einem Anschütz-Aufsatz, dessen einer Schenkel mit einem sehr weiten Rückflußkühler versehen war, verschlossen. Durch den anderen Schenkel wurde in die schwachsiedende Lösung so lange gepulverter Braunstein eingetragen, bis eine Reaktion erfolgte. Schon während des Eintragens setzten sich im Rückflußkühler große, gelbe Krystalle ab. Nach Beendigung der Reaktion wurde das gebildete Chinon mit Wasserdampf abgeblasen, umkrystallisiert oder sublimiert. Es wurden 4.8 g reines Chinon in großen Krystallen vom Schmp. 122° erhalten. Eine Mischprobe mit dem aus Xylidin erhaltenen Chinon ergab Übereinstimmung. Wie später gefunden wurde, ließen sich die Chlorhydrate und die Acetylverbindungen des *p*-Xylidins des-

⁵⁾ Beilstein, Bd. 7, S. 658 [1925].

wegen nicht rein erhalten, weil ihnen stets etwas von den entsprechenden Verbindungen des *symm. m*-Xylidins beigemischt war. Aus diesem Grunde war es auch schwer, dieses Xylidin in reiner Form zu gewinnen. Zum Nachweis diente hier ebenfalls wieder die Oxydation.

Außer den beiden genannten Xylidinen konnten aus dieser Fraktion keine weiteren Isomeren erhalten werden. Es wurde daher von 2000 g einer etwas höher innerhalb der Siedegrenzen von 212.5—235.8° übergehenden Fraktion mit einem Gehalt von 18% an primären Basen ausgegangen. Die freien Basen wurden wieder aus den Fraktionen über die Acetylverbindungen gewonnen. Auch hier ließ sich bei der Verseifung mit konz. Salzsäure die Acetylverbindung des 1.3.2-Xylidins nicht auffinden.

Aus den freien Basen (345 g) wurde durch sorgfältige Fraktionierung der unter 210° siedende Anteil abgetrennt (105 g). Aus dem Destillat 210—225° (220 g) wurden das *asymm. m*-Xylidin als Essigsäure-Salz und das *p*-Xylidin als Chlorhydrat in der schon beschriebenen Weise größtenteils entfernt. Die stark salzsauren Mutterlaugen wurden zur Trockne gedampft und dann unter schwachem Erwärmen im Stickstoffstrom sublimiert, wobei 58 g Sublimat erhalten wurden. Versuche, aus diesem Sublimat durch Destillation oder Krystallisation zu einem reinen Chlorhydrat zu gelangen, mußten als ergebnislos aufgegeben werden. Daher wurden aus dem Sublimat die freien Basen gewonnen. Sie wurden in einen unter 220° siedenden Anteil (8 g) und in einen über 220° siedenden Anteil (18 g) getrennt.

3) *symm. m*-Xylidin (III).

Der niedrig siedende Anteil ergab, acetyliert, einen Stoff vom Schmp. 133—135°, der sich nicht weiter reinigen ließ. Daraus wurde die freie Base hergestellt und diese in üblicher Weise mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung oxydiert. In schlechter Ausbeute wurde dabei ein Chinon erhalten, das nach vorsichtiger Sublimation, mehrfachem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol und erneuter Sublimation bei 72° schmolz. Aus 4 g Base wurden 0.6 g reines Chinon erhalten, das *m*-Xylochinon (VI)⁶⁾. Eine Mischprobe mit demselben Stoff anderer Herkunft ergab Übereinstimmung. (Das *m*-Xylochinon wurde in der beim *p*-Xylochinon beschriebenen Weise aus den beiden Xylenolen 1.3.2 und 1.3.5 — aus ersterem in sehr guter, aus letzterem in äußerst geringer Ausbeute — durch Oxydation mit Braunstein in Schwefelsäure-Lösung erhalten.) Dieses Xylochinon kann sich nur aus dem *symm. m*-Xylidin (1.3.5) oder dem *vic. m*-Xylidin (1.3.2) bilden. Da aber das Acetat der hier vorliegenden Base mit Salzsäure verseifbar ist, kann es sich nur um die *symm.* Verbindung handeln.

4) *vic. o*-Xylidin (IV).

Die höhere Fraktion wurde ebenfalls acetyliert. Nach 5-maligem Umlösen aus Benzol wurden schließlich 6.3 g einer bei 124—128° schmelzenden, in Benzol sehr schwer löslichen Acetylverbindung in Form von stark verfilzten Nadeln erhalten. Sie wurde verseift und die freie Base durch Kochen mit 50-proz. Ameisensäure in die Formylverbindung umgewandelt. Diese konnte nach Abkühlen auf —15° in fester Form erhalten werden. Die

⁶⁾ Beilstein, Bd. 7, S. 657 [1925].

Formylverbindung wurde mehrmals aus 20-proz. Alkohol umgelöst, wobei beim Erkalten immer angepft werden mußte, da sonst stets ölige Ausscheidung eintrat. Schließlich wurden 4 g einer Formylverbindung in Form großer Nadeln vom Schmp. 103° erhalten. Sie wurden mit alkoholischer Kalilauge verseift und die freie Base in die Acetylverbindung übergeführt. Diese, die Acetylverbindung des *vic. o*-Xylidins, zeigte nach 2-maligem Umlösen aus Benzol den Schmp. 132°. Eine Mischprobe mit dem gleichen Stoff anderer Herkunft ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

192. Otto Kruber und Ludwig Rappen: Über das *lin.*-Dibenzothionaphthen im Steinkohlenteer.

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

(Eingegangen am 27. September 1940.)

Als am höchsten siedender Schwefelkörper des Steinkohlenteers war bisher das Diphenylensulfid¹⁾, der Begleiter des Phenanthrens (Sdp. 333°), bekannt. Die noch höher siedenden Fraktionen des Anthracenöls, wie auch des Steinkohlenteerpechs enthalten ebenfalls reichlich organisch gebundenen Schwefel, welcher sich bei der Herstellung von Reinpräparaten dieser Fraktionen mitunter recht unliebsam bemerkbar macht. Schwefelhaltige Einzelstoffe konnten in diesen Fraktionen noch nicht aufgefunden werden. Nunmehr gelang der Nachweis des Dibenzothionaphthens (I), des dem Brasan entsprechenden Schwefelkörpers in der um 440° siedenden Chrysen-Fraktion. Das Dibenzothionaphthen ist als einer der schwefelhaltigen Begleiter des Chrysens im Steinkohlenteer anzusprechen, es ist der erste im Steinkohlenteer überhaupt ermittelte Schwefelkörper.

Die rohe Chrysen-Fraktion enthält etwa 0.7—0.8% Schwefel, welcher sich bei der Reinigung des Chrysens in der Mutterlauge anreichert. Nach wiederholtem Ausziehen eines ungefähr 2% Schwefel enthaltenden festen Chrysen-Mutterlaugen-Rückstandes mit Alkohol, welchem 10% Xylol zugesetzt worden waren, wurde als schwerer löslicher Rückstand ein Krystallgemenge mit einem Schwefelgehalt von über 5% gewonnen. Auf das Molekül $C_{16}H_{10}S$ berechnet, bestand dieser Rückstand also schon zu rund 40% aus Schwefelkörpern. Durch Oxydation mit Perhydrol wurde daraus ein schwer lösliches und schön krystallisierendes Sulfon erhalten, welches bei 231° schmolz und sich durch Mischprobe als übereinstimmend mit dem Sulfon des von Komppa²⁾ vor einigen Jahren synthetisch dargestellten Dibenzothionaphthens erwies. Die Synthese dieses Körpers führten wir auf zwei anderen Wegen durch: 1) analog dem Verfahren des Dtsch. Reichs-Pat. 579917³⁾ zur Herstellung von Diphenylensulfid, ausgehend von β -Phenyl-naphthalin und Schwefel bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, 2) ausgehend von dem für diesen Zweck rein hergestellten Kali-Aufspaltungsprodukt des Brasans⁴⁾, dem 3-Oxy-2-[2-oxy-phenyl]-naphthalin (II) durch Destillation mit Phosphor-

¹⁾ O. Kruber, B. **53**, 1566 [1920].

²⁾ C. **1937** II, 392.

³⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., C. **1933** II, 2457.

⁴⁾ O. Kruber, B. **70**, 1563 [1937].