

Formylverbindung wurde mehrmals aus 20-proz. Alkohol umgelöst, wobei beim Erkalten immer angeimpft 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 Steinkohlenteerpech 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% Xylool zugesetzt worden waren, wurde als schwerer löslicher Rückstand ein Krystallgemenge mit einem Schwefelgehalt von über 5% gewonnen. Auf das Molekül C₁₆H₁₀S 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-

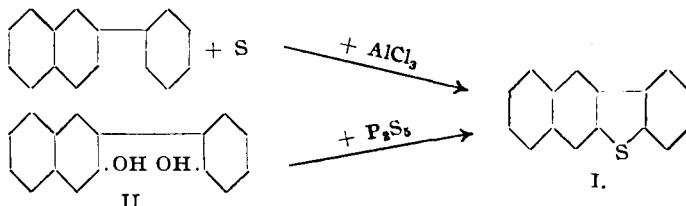
¹⁾ O. Kruber, B. 53, 1566 [1920].

²⁾ C. 1937 II, 392.

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

⁴⁾ O. Kruber, B. 70, 1563 [1937].

pentasulfid im Vakuum. Nur der zweite Weg erwies sich als etwas leichter gangbar.



Beschreibung der Versuche.

1) Anreicherung des Schwefelkörpers.

100 g eines bei der Chrysen-Reinigung erhaltenen festen, gelbgrünlich gefärbten Pyridin-Mutterlaugen-Rückstandes mit einem Schwefelgehalt von 2.68% wurden im Soxhlet 6-mal mit Alkohol, dem 10% Xylool zugesetzt worden waren, ausgezogen. Als Rückstand wurden dabei 19.7 g erhalten mit einem Schwefelgehalt von 5.5%.

2) Oxydation mit Perhydrol.

5 g angereicherter Rückstand mit 5.5% Schwefel wurden in 80 ccm Eisessig gelöst. Die Lösung wurde unter Unschütteln mit 10 ccm Perhydrol versetzt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Der Eisessig wurde dann mit Wasserdampf abgetrieben. Nach Erkalten blieb im Kolben ein dunkel gefärbter Rückstand, der aus Alkohol und anschließend aus Dioxan umgelöst wurde. Dabei wurden 1.5 g gelbbräunliche, derbe Krystalle erhalten. Nochmaliges Umlösen aus 5 ccm Dioxan ergab 0.4 g hellbräunliche Nadeln, Schmp. 231°. Sie erwiesen sich durch Mischprobe als übereinstimmend mit synthetisch hergestelltem Dibenzothionaphthensulfon.

31.83 mg Sbst.: 84.42 mg CO_2 , 10.64 mg H_2O . — 0.1395 g Sbst.: 0.1220 g $BaSO_4$.
 $C_{16}H_{10}O_2S$. Ber. C 72.18, H 3.76, S 11.85. Gef. C 72.33, H 3.74, S 12.01.

3) Synthese des Dibenzothionaphthens.

a) Ausgehend von β -Phenyl-naphthalin: 20.4 g β -Phenyl-naphthalin wurden im Ölbad auf 110° erhitzt. Dazu wurden 6.4 g Schwefel gebracht. Im Verlaufe von $\frac{1}{2}$ Stde. wurden unter Röhren bei Feuchtigkeitsausschluß 0.75 g gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen, worauf reichliche Schwefelwasserstoffbildung eintrat. Nach 2 Stdn. wurde die Temperatur im Verlauf von 6 weiteren Stunden auf 200° gesteigert. Die Reaktionsmischung bildete eine schwarze pechartige Masse. Eine Reinigung durch sofortige Destillation erwies sich nicht als zweckmäßig, da das noch vorhandene Aluminiumchlorid dabei fast völlige Verharzung bewirkte. Das Reaktionsprodukt wurde zunächst in Alkohol-Benzol (1:1) gelöst, dann das Lösungsmittel vertrieben und der Rückstand im Vak. destilliert. Zunächst wurden 4 g β -Phenyl-naphthalin wiedergewonnen. Die höher übergehenden Anteile wurden erneut im Vak. destilliert. Das bei 300—400°/15 mm übergehende Destillat erwies sich als stark schwefelhaltig. Durch Oxydation mit Perhydrol in Eisessig ließ sich daraus leicht das oben beschriebene, bei 231° schmelzende Sulfon gewinnen. Eine Mischprobe ergab Übereinstimmung. Die Reindarstellung des Sulfids gelang auf diesem Wege nicht.

b) Ausgehend von Brasan bzw. dessen Aufspaltungsprodukt 3-Oxy-2-[2-oxy-phenyl]-naphthalin (II): 100 g Brasan wurden mit 100 g Ätzkali 2 Stdn. verschmolzen. Die Temperatur betrug am Anfang der Reaktion 280° und mußte auf 320° gesteigert werden, um ein Festwerden der Schmelze zu verhindern. Dann wurde abgekühlt. Die Schmelze wurde mit etwas Wasser versetzt, mehrmals mit Toluol ausgekocht, um noch unverändertes Brasan zu entfernen. Sie wurde dann in viel Wasser gelöst und mit Salzsäure in der Kälte im Überschuß versetzt. Das saure Aufspaltungsprodukt des Brasans, das 3-Oxy-2-[2-oxy-phenyl]-naphthalin bildet zunächst eine hellgelbe, halbfeste, harzartige, zähe Masse, die abgetrennt und einige Tage im Vakuumexsiccator getrocknet wurde. Sie ließ sich dann bequem im Mörser pulvrisieren. Aus obigem Ansatz wurden 98 g dieses Oxy-Körpers erhalten. Zur Farbaufhellung wurde er zunächst in 80-proz. Alkohol, in dem er sehr leicht löslich ist, aufgenommen und mit Tierkohle kurz gekocht. Das wasserklare Filtrat wurde mit Wasser versetzt, worauf sich 2 Schichten bildeten. Mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt, schieden sich aus der unteren Schicht große Krystalle aus, die abgesaugt, getrocknet und aus Toluol umgelöst wurden, wobei unter Rühen erkalten gelassen wurde. Der Dioxy-Körper bildet schön ausgeprägte kleine tetraedrische Krystalle.

31.07 mg Sbst.: 92.39 mg CO₂, 13.98 mg H₂O.

C₁₆H₁₂O₂. Ber. C 81.35, H 5.08. Gef. C 81.10, H 5.04.

Aus 100 g Brasan wurden 48 g reines 3-Oxy-2-[2-oxy-phenyl]-naphthalin erhalten.

23.6 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) wurde in einem kleinen Destillierkolben mit 8 g Phosphorpentasulfid innig vermischt und im Vak. zunächst bis zum Schmelzen ganz langsam mit freier Flamme erhitzt. Nach dem Schmelzen wurde vorsichtig weiter erwärmt. Es entwickelte sich reichlich Schwefelwasserstoff, und in dem Maße, wie die Gasbildung nachließ, wurde die Temperatur bis zu beginnender Destillation gesteigert. Es wurden 5 g stark schwefelhaltiges Destillat erhalten.

Aus dem Destillat ließ sich mit Perhydrol leicht das Sulfon herstellen. Der Schwefelkörper selbst ließ sich aus obigem Destillat nur über das Pikrat völlig rein erhalten, da sich offenbar auch bei dieser Reaktion Nebenreaktionen abspielten. Zur Reinigung wurde die Substanz in Alkohol/Benzol gelöst und mit der 3-fachen Menge fester Pikrinsäure versetzt. Nach kurzem Stehen schieden sich große Nadeln aus, die noch warm (45°) abgesaugt und 2-mal unter Zusatz von fester Pikrinsäure aus Alkohol umgelöst wurden. Sie schmolzen schließlich bei 128°. Das Pikrat wurde mit Benzol übergossen, mit Natronlauge versetzt, das Benzol abdestilliert und der Rückstand aus Benzol/Alkohol umgelöst. Es wurden fast farblose Blättchen vom Schmp. 160° erhalten. Aus obigen 23.6 g wurden 1.5 g reines Dibenzo-thionaphthen erhalten.

Andere Körper ließen sich aus dem erhaltenen Destillat bei der Behandlung des Dioxy-Körpers mit Phosphorpentasulfid nicht rein erhalten. Dagegen konnte mit Leichtigkeit bei der Oxydation ein zweiter Stoff gefaßt werden, welcher in Eisessig sehr schwer löslich ist und bei der Herstellung des Sulfons aus dem Rohdestillat und Perhydrol in Eisessig leicht gewonnen werden kann, da er bei der Herstellung bereits ausfällt, während das Sulfon des *lin*-Dibenzo-thionaphthens in Lösung bleibt. Durch Umlösen aus Dioxan wurden feine gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 264° erhalten. Diesem Körper muß ebenfalls die Konstitution eines Sulfons zukommen. Er besitzt gleiche prozentuale Zusammensetzung wie das Sulfon des Hauptproduktes.