

Brockmann geschickt, das ebenfalls mit Chloroform eingeschlämmt worden war. Anschließend wurde mit Chloroform, dann mit Chloroform-Methanol eluiert, wobei der Methanolgehalt im Verhältnis 9:1, 4:1, 2:1 und 1:1 gesteigert wurde; zuletzt wurde mit reinem Methanol nachgewaschen.

Zuerst erschien im Durchlauf mit reinem Chloroform eine blaßgelb gefärbte Fraktion (etwa 120 mg), die keine bemerkenswerte UV-Absorption zeigte. Sie wurde nicht nennenswert von Aluminiumoxyd festgehalten, reagierte neutral und wurde von 4-proz. methanol. Kalilauge in 1 Stde. zu etwa 70% verseift.

Allmählich, besonders auf Zusatz von 10% Methanol zum Chloroform, fand sich die Crataegotriensäure im Durchlauf, was sich in der Ausbildung einer Absorption bei 254 m μ zu erkennen gab. Die Fraktionen mit nennender UV-Absorption in diesem Gebiet wurden vereinigt, das Chloroform weitgehend abgetrieben, und die Crataegotriensäure aus der stark konzentrierten Lösung mit Petroläther gefällt. Es fielen weiße Flocken aus, die durch mehrmalige Wiederholung dieser Behandlung gereinigt wurden. Nach zweimaliger Umfällung ergab sich ein log ϵ von 4.03, das sich nicht mehr weiter änderte. Die Säure fiel zunächst amorph an, verwandelte sich aber auf dem Koflerblock bei 190° in Nadeln, die dann scharf bei 248–250° schmolzen; Ausb. an reiner Säure etwa 100 mg. $[\alpha]_D^{25}$: +93° (c = 1.0%, Chloroform).

$C_{30}H_{42}O_5$ (482.6) Ber. C 74.7 H 8.8 Gef. C 75.3 H 9.2

Bei der Umsetzung mit äther. Diazomethan-Lösung verschwindet die UV-Absorption vollkommen.

Pyridazin-Derivat aus Crataegotriensäure: 70 mg Crataegotriensäure wurden mit 10 ccm Äthanol und 5.5 ccm Hydrazinhydrat im Bombenrohr 8 Stdn. auf 200° erhitzt. Danach wurde der Rohr-Inhalt eingedampft und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Die äther. Lösung gab keine saure Substanz an Alkali ab. Der Ätherrückstand wurde aus verd. Äthanol umkristallisiert. Es wurde eine hellgelbe Substanz erhalten, die nach Sintern (142°) bei 150° schmolz.

$C_{23}H_{42}ON_2$ (434.6) Ber. N 6.45 Gef. N 6.20

Oxydation des Crataegolsäure-methylesters mit Chromsäure: 215 mg Crataegolsäure(cis- und trans)-methylester wurden mit 200 mg Chromsäureanhydrid in gleicher Weise, wie bei der Crataegolsäure beschrieben, oxydiert. Es wurden 39 mg saure und 180 mg neutrale Anteile erhalten. Die letztgenannten zeigten eine UV-Absorption bei 254 m μ und log ϵ von 3.92. Beim Erhitzen mit 4-proz. methanol. Kalilauge trat in 3 Stdn. zu 80% Verseifung zu einer Säure ein.

120. Otto Kruber und Rudolf Oberkobusch: Zur Kenntnis der Dimethylnaphthaline des Steinkohlenteers

[Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich]

(Eingegangen am 4. Juni 1951)

Im Steinkohlenteer wurden 1.3- und 1.4-Dimethyl-naphthalin nachgewiesen. Es wird eine zusammenfassende Darstellung der Gewinnung der einzelnen Isomeren gegeben.

Von den 10 möglichen isomeren Dimethylnaphthalinen wurden bisher 7 im Steinkohlenteer nachgewiesen¹⁾. Es konnte kaum einen Zweifel geben, daß darin auch noch weitere Homologe der Reihe zu finden sein würden. In der

¹⁾ O. Kruber u. A. Marx, B. 72, 1970 [1939]; O. Kruber u. W. Schade, B. 69, 1722 [1936], 68, 11 [1935]; O. Kruber, B. 62, 3044 [1929]; R. Weißgerber, B. 52, 370 [1919]; R. Weißgerber u. O. Kruber, B. 52, 348 [1919].

Tat gelang es uns nunmehr, auch das 1.3-Dimethyl-naphthalin im Steinkohlenteer-Schweröl zu ermitteln und präparativ in einiger Menge rein zu gewinnen. Auch das 1.4-Dimethyl-naphthalin, das 9. der Isomeren, konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden. Doch mußten wir uns in diesem Falle vorerst mit dem bloßen Nachweis begnügen. Beide Kohlenwasserstoffe kommen, verglichen mit den anderen Homologen, nur in kleiner Menge im Steinkohlenteer vor. Auch aus anderen Gründen war ihre Ermittlung und Abtrennung recht schwierig. Mit der Auffindung dieser beiden Dimethylnaphthaline dürfte die Reihe der Isomeren im Steinkohlenteer nunmehr vollständig sein, denn das 1.8-Dimethyl-naphthalin wird bei den hohen Temperaturen des Koksofens wohl dehydriert und in Acenaphthen umgewandelt werden.

Nach einer von amerikanischen Autoren stammenden Zusammenstellung¹⁾ der physikalischen Daten der 10 Dimethylnaphthaline mußten sowohl das 1.3- wie auch das 1.4-Dimethyl-naphthalin dem Siedepunkt nach als enge Begleiter des 1.6-Dimethyl-naphthalins zu suchen sein, welches von allen Homologen in größter Menge im Steinkohlenteer vorkommt. Eine mit sehr wirksamer Kolonne aus neutral gewaschenem Steinkohlenteer-Schweröl herausgeschnittene sehr engsiedende 1.6-Dimethyl-naphthalinöl-Fraktion, welche zuvor nach Möglichkeit sowohl von festen (2.6- und 2.7-), wie auch flüssigen (1.7-) Isomeren befreit worden war, wurde der früher oft beschriebenen stufenweisen Sulfurierung mit konz. Schwefelsäure unterworfen. Nach Entfernung der Hauptmenge des 1.6-Dimethyl-naphthalins in Gestalt seiner bekannten, nach Reinigung in schönen Nadeln kristallisierenden Sulfonsäure bleibt nur etwa $\frac{1}{4}$ des Ausgangsöles übrig, welches bei weiterer stufenweiser Sulfurierung nach anfangs flüssigen dann auch fest werdende Sulfonsäuren lieferte. Diese ergaben nach Reinigung durch Umlösen und Überführen in die Natriumsalze bei nachfolgender Spaltung mit überhitztem Wasserdampf das 1.3-Dimethyl-naphthalin.

Das 1.3-Dimethyl-naphthalin gehört zu den schwerer sulfurierbaren Kohlenwasserstoffen dieser Isomerenreihe, eine Eigenschaft, welche seine Reinigung sehr erschwert, weil sich das 1.5- und das 2.3-Dimethyl-naphthalin, die sich auch bei wiederholter Fraktionierung und Auskühlung nicht restlos entfernen lassen, ganz ähnlich verhalten. Bei der Sulfurierung entstehen gleichzeitig 2 β -Sulfonsäuren des 1.3-Dimethyl-naphthalins, welche sich nicht voneinander trennen lassen. Die Kalischmelze der sulfonsauren Natriumsalze liefert 2 verschiedene 1.3-Dimethyl- β -naphthole. Das 1.3-Dimethyl-naphthochinon-(5.8) läßt sich nur mit sehr schlechter Ausbeute herstellen. Diese Eigenschaft weist auch das analog gebaute 1.3.7-Trimethyl-naphthalin auf, aus dem sich das α -Chinon ebenfalls nur äußerst schwer bildet²⁾. Daher wurde der Abbau des Kohlenwasserstoffes zur 3.5-Dimethyl-phthalsäure-(1.2) über ein β -Naphthochinon vorgenommen, welches aus dem Naphthol durch Kupplung mit Benzoldiazoniumchlorid, Reduktion des erhaltenen *o*-Oxy-azofarbstoffes zum Aminonaphthol und nachfolgende Oxydation mit Eisen(III)-chlorid erhalten wurde.

Noch weit schwieriger als die Isolierung des 1.3-Dimethyl-naphthalins gestaltete sich die des 1.4-Dimethyl-naphthalins. Es kommt in noch kleinerer Menge im Steinkohlenteer vor und gehört zusammen mit dem 1.5-Dimethyl-naphthalin zu den am schwersten sulfurierbaren Kohlenwasserstoffen der Reihe. Sein Sulfurierungsprodukt ist auch sehr schwer spaltbar.

¹⁾ A. S. Baily, K. C. Bryant, R. A. Hancock, S. H. Morrell u. I. C. Smith, Journal Inst. Petroleum **33**, 503 [1947]. ²⁾ O. Kruber, B. **72**, 1972 [1939].

Da es ganz ähnlich dem 1.3-Dimethyl-naphthalin siedet, wurde es durch Ansammeln der beim Spalten der Sulfonsäuren des 1.3-Dimethyl-naphthalins zuletzt übergehenden Öle angereichert und durch wiederholtes Umlösen seines hochschmelzenden Pikrates gereinigt. Dabei erwies sich das auch nach wiederholtem Auskühlen immer wieder zum Vorschein kommende 1.5-Dimethyl-naphthalin als besonders störend. Die Auffindung der beiden letzten Dimethylnaphthaline hat schon wegen der kleinen Menge der beiden Kohlenwasserstoffe keine technische Bedeutung. Sie zeigt aber, wie mannigfaltig die zwischen 260 und 270° siedenden Stoffe des Schweröls zusammengesetzt sind, denen als Ölbildner und Verflüssiger für den ganzen Steinkohlenteer besondere Bedeutung zukommt.

Um einen kurzen Überblick über den jetzt möglichen Weg der Trennung und präparativen Darstellung der einzelnen Dimethylnaphthaline geben zu können, ermittelten wir an Hand der reinsten uns hier zur Verfügung stehenden Stoffe zuerst noch einmal die Siede- und Schmelzpunkte:

Tafel. Siede- und Schmelzpunkte der Dimethyl-naphthaline

	Name	Sdp. ₇₆₀	Schmp.
	β-Äthyl-naphthalin	258.0°	—
	2.6-Dimethyl-naphthalin	262.0°	110–111°
I	2.7- „ „	262.3°	97.0°
	1.7- „ „	262.7°	—
II	1.6-Dimethyl-naphthalin	264.7°	—
	1.3- „ „	264.8°	—
	1.2-Dimethyl-naphthalin	268.5°	—
III	1.5- „ „	269.1°	82.0°
	2.3- „ „	269.2°	104–105°

Durch eingehende und richtig geleitete Fraktionierung lassen sich, wie die vorstehende Zusammenstellung zeigt, 3 Dimethylnaphthalin-Fractionen abtrennen, von denen I und III bei Zimmertemperatur feste Ausscheidungen zeigen, während die mittlere (II), welche das 1.6-, das 1.3- und das 1.4-Isomere umfaßt, auch bei Tiefkühlung ganz flüssig bleibt. Durch bloße Fraktionierung läßt sich wegen der allzu nahe beieinander liegenden Siedepunkte eine weitere Trennung nicht erzielen. Auch innerhalb der 3 Fractionen ist völliger Ausschluß der einen oder anderen tiefer oder höher siedenden Isomeren schon auf Grund der unterschiedlichen Mengen, in denen die einzelnen Stoffe vorkommen, keineswegs zu erreichen. Es kann immer nur von Anreicherung der einzelnen Isomeren in der betreffenden Fraction gesprochen werden. Nach groben Schätzungen auf Grund bisheriger Erfahrungen sind die einzelnen Isomeren in der von 260 bis 270° siedenden Schweröl-Fraction in etwa folgenden Mengen vorhanden:

1.6-Dimethyl-naphthalin	~ 30%
2.3- „ „	~ 20%
2.6- „ „	~ 18%
1.2- „ „	~ 10%
2.7- „ „	~ 10%
1.5- „ „	~ 5%

Der Rest verteilt sich auf 1.7-, 1.3- und 1.4-Dimethyl-naphthalin.

Systematische Gewinnung der Dimethylnaphthaline aus dem Steinkohlenteer

Aus der um 262° siedenden ersten Dimethylnaphthalin-Fraction wird zunächst das feste und verhältnismäßig schwer lösliche 2.6-Dimethyl-naphthalin durch Abschleudern und mehrfaches Umlösen der festen Ausscheidungen rein gewonnen.

Die gesammelten Mutterlaugen-Rückstände des 2.6-Dimethyl-naphthalins stellen das Ausgangsmaterial für das etwas leichter lösliche, bei 97° schmelzende 2.7-Dimethyl-naphthalin dar, welches, wie früher beschrieben⁴⁾, in Gestalt seiner sich bei 40° bildenden 3-Sulfonsäure abgeschieden und nach Spaltung derselben durch mehrfach wiederholtes Umlösen von immer noch beigemengtem 2.6-Dimethyl-naphthalin befreit werden muß.

Das flüssige 1.7-Dimethyl-naphthalin wird aus dem wiederholt ausgekühlten und wieder fraktionierten Öle dieser Fraktion durch stufenweise Sulfurierung in Gestalt seiner in derben Prismen kristallisierenden 4-Sulfonsäure gewonnen.

Bei weitem der Hauptbestandteil der 2. um 264° siedenden Fraktion der Isomeren ist das 1.6-Dimethyl-naphthalin. Es läßt sich, wie früher angegeben⁴⁾, verhältnismäßig leicht als 4-Sulfonsäure abtrennen und präparativ gewinnen. Das 1.3- und das 1.4-Dimethyl-naphthalin treten daneben mengenmäßig ganz in den Hintergrund.

Der Hauptbestandteil der 3., von 268 bis 269° siedenden Fraktion der Dimethylnaphthaline ist das feste, schön kristallisierende und ebenfalls hoch schmelzende 2.3-Dimethyl-naphthalin. Es ist durch Auskühlen, Abschleudern und Umlösen leicht rein zu gewinnen. Schwieriger ist das ja auch in viel kleinerer Menge in dieser Fraktion vorkommende schwer sulfurierbare 1.5-Dimethyl-naphthalin zu erhalten. Es läßt sich als fester Stoff aber mit Sicherheit gewinnen, wenn man die gut ausgekühlten, öligen Mutterlaugen des 2.3-Isomeren stufenweise bei 40–45° sulfuriert und die dabei zuletzt erhaltenen Sulfurierungsprodukte ebenfalls stufenweise wieder spaltet. Ergiebiger ist die präparative Herstellung des flüssigen Bestandteils dieser Fraktion, des sehr leicht sulfurierbaren 1.2-Dimethyl-naphthalins, wenn durch saubere Fraktionierung des ausgekühlten Öles vorher das tiefer siedende 1.6-Isomere völlig entfernt wurde, worauf durch stufenweise Sulfurierung eine gut kristallisierende β -Sulfonsäure des 1.2-Isomeren erhalten wird⁴⁾.

Beschreibung der Versuche

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von 1.3-Dimethyl-naphthalin dienten 700 kg einer Neutralöl-Fraktion der Siedegrenzen 264.0–265.7° mit einem Erstarrungspunkt unter –10°, die durch Feinfraktionierung in einer Füllkörperkolonne (Raschigringe, Kolonnen- \varnothing 500 mm) mit etwa 20 theoret. Böden bei einem Rücklaufverhältnis von 25:1 bis 30:1 aus einer betriebsmäßig gewonnenen Dimethylnaphthalinöl-Fraktion der Siedegrenzen 260–270° erhalten wurden. . .

Nach einer kalten Vorwäsche mit 70 kg techn. konz. Schwefelsäure wurde dieses Öl zur Entfernung der Hauptmenge des 1.6-Dimethyl-naphthalins zunächst mit 350 kg konz. Schwefelsäure unter Rühren bei 40–45° sulfuriert, wobei 736 kg flüssige Sulfonsäure erhalten wurden, die nach Zusatz von etwa 200 kg Wasser bald in feinen Nadeln kristallisierte. Nach dem Umlösen und Überführen in das Natriumsalz konnten daraus durch Spalten mit überhitztem Wasserdampf 106 kg reines 1.6-Dimethyl-naphthalin gewonnen werden.

An unangegriffenem Öl blieben 172 kg (24.6% des Ausgangsöls) zurück, die jetzt stufenweise unter den gleichen Bedingungen, wie oben beschrieben, weitersulfuriert wurden. Die hierbei anfallenden Sulfonsäuren bestanden in den ersten Stufen noch aus 1.6-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(4), während die folgenden Gemische mehrerer Sulfonsäuren darstellten und daher nicht kristallisierten. Auf diese Weise wurde die Menge des unangegriffenen Öls bis auf 32.5 kg verringert. Durch Tiefkühlung konnten hieraus noch 5.5 kg feste Kohlenwasserstoffe abgeschieden werden, die im wesentlichen aus 2.6-Dimethyl-naphthalin neben dem 2.3-Isomeren bestanden.

Die verbliebenen 27 kg Öl (Erstp. unter –16°) wurden erneut in 6 Stufen mit jeweils $\frac{1}{6}$ der Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure bei 40–45° sulfuriert.

Nach dem Versetzen mit Wasser ($\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ der Gewichtsmenge an Sulfonsäure) zeigten die Sulfonsäuren der Stufen 2–5 nach 10 bis 20 tägigem Stehen kristalline Ausscheidun-

⁴⁾ B. 52, 365 [1919].

⁴⁾ B. 52, 348 [1919].

⁴⁾ Das Verfahren zur Gewinnung von 1.2-Dimethyl-naphthalin wurde von der Ges. f. Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich, zum Patent angemeldet.

gen. Sie wurden abgesaugt und einzeln 3–5 mal aus 25-proz. Schwefelsäure umgelöst, wobei große Verluste eintraten. Das Kristallinat erwies sich als Gemisch zweier isomerer β -Sulfonsäuren (mit Natriumamalgam nicht reduzierbar), welche auch nach Spalten der Sulfonsäuren mit überhitztem Wasserdampf und erneuter Sulfurierung des engsiedenden flüss. Kohlenwasserstoffes wieder gleichzeitig auftraten.

Die Sulfonsäuren wurden daher in das Natriumsalz übergeführt, um sie von noch anhaftenden Ölen zu befreien und schließlich in üblicher Weise mit überhitztem Wasserdampf gespalten. Bei 160–170° ging ein farbloses, schwach aromatisch riechendes Öl vom Sdp.₇₆₀ 264.6–265.4° (korr.) über, welches sich durch die im folgenden beschriebene Konstitutionsaufklärung als 1.3-Dimethyl-naphthalin erwies. Ausb. 1 kg; n_D^{20} 1.6104, d_4^{20} 1.0144.

$C_{12}H_{12}$ (156.2) Ber. C 92.25 H 7.75 Gef. C 92.25 H 7.55

Pikrat: Gelbe Nadeln aus Alkohol; Schmp. 117–118°.

$C_{12}H_{12} \cdot C_6H_5O_7N_3$ (385.3) Ber. N 10.88 Gef. N 10.81

Styphnat: Gelbe Nadeln aus Alkohol; Schmp. 117–118°.

$C_{12}H_{12} \cdot C_6H_5O_6N_3$ (401.3) Ber. N 10.47 Gef. N 10.33

Sulfonamid: Es wird in üblicher Weise aus dem Sulfonat über das Säurechlorid mit Ammoniak erhalten und kristallisiert aus Alkohol in glänzend farblosen Nadeln vom Schmp. 236–237°.

$C_{12}H_{12}O_2NS$ (235.3) Ber. N 5.95 Gef. N 5.89

Daneben liegt noch ein anderes leichter lösliches Sulfonamid vor, das jedoch nicht in reiner Form gefaßt werden konnte.

6- oder 7-Oxy-1.3-dimethyl-naphthalin: Ein Teil des Sulfonates (10 g) wird mit 50 g Kaliumhydroxyd und 10 ccm Wasser im Nickeltiegel unter Rühren erhitzt, bis unter Aufschäumen die Umsetzung zum Naphthol einsetzt. Nach dem Erkalten der Schmelze nimmt man in Wasser auf, filtriert und säuert an; das Naphthol fällt als Öl aus. Man extrahiert mit Äther, trocknet, verdampft den Äther und destilliert den Rückstand im Vakuum. Es geht ein farbloses Öl über (3 g), das bei längerem Stehen i. Vak.-Exsiccator teilweise kristallisiert. Aus dem kristallisierten Teil erhält man nach dem Umlösen aus Toluol + Benzin derbe rhombische Kristalle vom Schmp. 63–64°.

$C_{12}H_{12}O$ (172.2) Ber. C 83.69 H 7.03 Gef. C 84.00 H 6.80

Benzolazo-1.3-dimethyl-naphthol: Durch Kupplung des kristallisierten Naphthols mit Benzoldiazoniumchlorid in sodaalkal. Lösung entsteht ein aus Alkohol in leuchtend roten, langen Nadeln kristallisierender Azofarbstoff vom Schmp. 140–141°. Er ist in verd. Alkalilauge unlöslich und daher zweifellos ein o-Oxy-azofarbstoff.

$C_{18}H_{14}ON_2$ (276.3) Ber. N 10.14 Gef. N 10.13

Durch Kupplung des nicht kristallisierten Anteils mit Benzoldiazoniumchlorid erhält man dagegen vorwiegend einen o-Oxy-azofarbstoff, der wesentlich schwerlöslicher in Alkohol ist und nach mehrfachem Umlösen bei 229–230° schmilzt (kurze stumpfrote Nadeln).

$C_{18}H_{14}ON_2$ (276.3) Ber. N 10.14 Gef. N 10.31

1.3-Dimethyl-naphthochinon-(7.8): 10 g des vorstehend beschriebenen Azofarbstoffes werden in 300 ccm heißem Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 25 g Zinn(II)-chlorid in 200 ccm konz. Salzsäure versetzt und kurze Zeit geschüttelt. Der Inhalt des Kolbens wird bald entfärbt; beim Erkalten fällt das Aminonaphthol-hydrochlorid in kleinen oktaedrischen Kristallen aus (8 g). Es wird abgesaugt und sogleich roh oxydiert. Dazu schlämmt man das Hydrochlorid in wenig Salzsäure auf und trägt es in 500 ccm kalte 10-proz. Eisen(III)-chlorid-Lösung ein. Das Chinon scheidet sich bald in Schuppen ab. Man saugt ab und löst aus Alkohol um; Schmp. 128°.

$C_{12}H_{10}O_2$ (186.2) Ber. C 77.39 H 5.41 Gef. C 77.18 H 5.48

3.5-Dimethyl-phthalsäure-(1.2)-anhydrid: 2.8 g des vorstehend beschriebenen Naphthochinons wurden in 50 ccm Wasser suspendiert und unter Rühren auf dem Wasserbad allmählich mit 10 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser versetzt. Nach der Entfärbung wurde vom abgeschiedenen Mangandioxyd abfiltriert, das Filtrat scharf

eingengt und angesäuert. Die ausfallende Dicarbonsäure zeigte nach dem Umlösen aus Eisessig einen Schmp. von 183°. Das daraus durch Sublimation i. Vak. erhaltene Anhydrid schmolz bei 116° und erwies sich durch Mischprobe identisch mit auf anderem Wege erhaltenem 3.5-Dimethyl-phthalsäure-(1.2)-anhydrid.

1.4-Dimethyl-naphthalin: Als Ausgangsmaterial zum Nachweis dieses Kohlenwasserstoffes diente eine neutrale Dimethylnaphthalinöl-Fraktion der Siedegrenzen 264 bis 267°, die in analoger Weise, wie vorstehend beschrieben, zunächst weitgehend vom 1.6- und 1.3-Dimethyl-naphthalin befreit wurde. Das noch verbleibende Öl (etwa 2% des Ausgangsmaterials) zeigte bei Tiefkühlung (–18°) kristalline Ausscheidungen von 1.5-Dimethyl-naphthalin, welche durch Absaugen entfernt wurden.

Die restliche Flüssigkeit (600 g) wurde in 5 Stufen partiell mit je $\frac{1}{5}$ der Gewichtsmenge an konz. Schwefelsäure bei 40–45° sulfuriert. Die nach Wasserzusatz bei längerem Stehen fest werdenden Sulfonsäuren wurden mehrfach umkristallisiert und schließlich mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung einzeln in das Natriumsalz verwandelt. Mit überhitztem Wasserdampf ließ sich aus allen 5 Natriumsulfonaten nach Zugabe von 70-proz. Schwefelsäure bei einer Spalttemperatur von 170–185° ein flüss. Kohlenwasserstoff gewinnen, der jedoch nach längerem Stehen wiederum kristalline Ausscheidungen von 1.5-Dimethyl-naphthalin zeigte.

Die Kristalle wurden abgesaugt, das restliche Öl zur weiteren Reinigung in alkohol. Lösung in das Pikrat übergeführt und dieses umkristallisiert bis zum konstant bleibenden Schmp. 142°. Nach der Zerlegung des reinen Pikrates mit Ammoniak wurde ein flüss. Kohlenwasserstoff erhalten (1 g), der durch sein in gelben Nadeln kristallisierendes Styphnat vom Schmp. 126°²⁾ und Misch-Schmp. mit synthet. 1.4-Dimethyl-naphthalin-styphnat als 1.4-Dimethyl-naphthalin identifiziert wurde; d_4^{20} 1.0160, n_D^{20} 1.6103.

$C_{12}H_{12}$ (156.2) Ber. C 92.25 H 7.75 Gef. C 92.23 H 7.58

121. Otto Kruber und Rudolf Oberkobusch: Über das 1.2-Benzo-diphenylenoxyd im Steinkohlenteer

[Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich]

(Eingegangen am 20. Juli 1951)

In der Pyrenfraktion des Steinkohlenteers wurde ein weiteres Isomeres des Brasan aufgefunden und seine Konstitution aufgeklärt.

Bisher sind zwei neutrale sauerstoffhaltige Begleiter des Pyrens im Steinkohlenteer bekannt, das Brasan¹⁾ und das etwas höher siedende 1.9-Benzo-xanthen²⁾. Als drittes Isomeres haben wir jetzt das 1.2-Benzo-diphenylenoxyd (I) aufgefunden.

Mittels der bereits früher beschriebenen Methode der Kaliumhydroxyd-Schmelze²⁾ wird das Gemisch der drei Stoffe aus der neutralen Pyren-Fraktion der Siedegrenzen 380–400° über die entsprechenden Diphenole abgetrennt. Nach Überführung in die Heterocyclen durch einfache Vakuumdestillation ist ihre Trennung durch Fraktionierung mit Hilfe geeigneter wirksamer Kolonnen möglich. 1.2-Benzo-diphenylenoxyd siedet bei 389°/760 Torr und somit 7 bzw. 11° tiefer als Brasan und 1.9-Benzo-xanthen.

Der Konstitutionsbeweis für den noch unbekannten Stoff wurde durch oxydativen Abbau erbracht. Bei der Oxydation mit Natriumbichromat in

¹⁾ A. Winterstein, K. Schön u. H. Vetter, *Ztschr. physiol. Chem.* **230**, 158–169 [1934].

²⁾ O. Kruber, *B.* **70**, 1535 [1937].