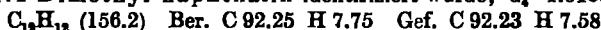


eingengt und angesäuert. Die ausfallende Dicarbonsäure zeigte nach dem Umlösen aus Eisessig einen Schmp. von 183°. Das daraus durch Sublimation i. Vak. erhaltene Anhydrid schmolz bei 116° und erwies sich durch Mischprobe identisch mit auf anderem Wege erhaltenem 3,5-Dimethyl-phthalsäure-(1,2)-anhydrid.

1,4-Dimethyl-naphthalin: Als Ausgangsmaterial zum Nachweis dieses Kohlenwasserstoffes diente eine neutrale Dimethylnaphthalinöl-Faktion 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 Sulfosäuren 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 Zersetzung 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.



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 Brasans aufgefunden und seine Konstitution aufgeklärt.

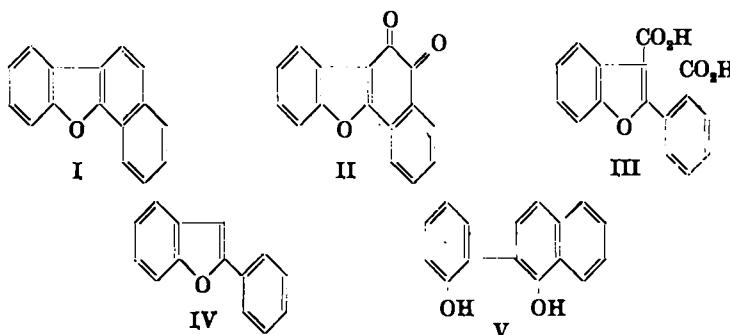
Bisher sind zwei neutrale sauerstoffhaltige Begleiter des Pyrens im Steinkohlenteer bekannt, das Brasan¹⁾ und das etwas höher siedende 1,9-Benzo-xanthen²⁾. Als drittes Isomeres haben wir jetzt das 1,2-Benzo-diphenylenoxyd (I) aufgefunden.

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, 1534 [1937].

Eisessig entstehen neben dem durch das Azin gekennzeichneten *o*-Chinon-(3.4) (II) noch andere Chinone, von denen drei in reiner Form isoliert wurden. Ihre Trennung ist sehr mühevoll. Der Abbau des *o*-Chinons II zur 2-Phenyl-cumaron-dicarbonsäure-(2'.3) (III) erfolgte durch Wasserstoffperoxyd. Zu der gleichen Säure gelangt man in weit besserer Ausbeute durch unmittelbare Oxydation von 1.2-Benzo-diphenylenoxyd (I) mit Wasserstoffperoxyd. Durch Decarboxylierung entsteht aus III 2-Phenyl-cumaron (IV), welches zum Vergleich synthetisch nach der Vorschrift von Sin'iti Kawai, Takao Nakamura und Noboru Sugiyama³⁾ dargestellt wurde.



Das bei der Kalischmelze unter Aufspaltung des heterocyclischen Ringes auftretende 1-Oxy-2-[2-oxy-phenyl]-naphthalin (V) wurde auch in reiner Form isoliert.

Beschreibung der Versuche

Nachweis und Gewinnung von 1.2-Benzo-diphenylenoxyd (I)

Als Ausgangsmaterial dienten 30 kg zähflüssige Pyrenmutterlaugen-Rückstände, welche mit verd. Lauge und Säure neutral gewaschen worden waren (Siedegrenzen 382–400°).

Diese werden mit 24 kg Kaliumhydroxyd in einer Rührblase bei 275–280° 3 Std. verschmolzen. Nach dem Erkalten trennt man vom unangegriffenen Material (Pyren und Fluoranthen) ab (15.5 kg) und versetzt die Schmelze mit Wasser. Die sich hierbei über der wässr. Schicht in fester Form abscheidenden Produkte (im wesentlichen Gemische von 1.2- und 2.3-Benzo-fluoren) werden entfernt und die verbleibende klare Phenolatlösung mit Salzsäure angesäuert. Es scheidet sich eine zähe dunkle Masse ab, die so gleich in Xylool aufgenommen wird. Nach Abtreiben des Lösungsmittels wird der Rückstand bei 40 Torr destilliert. Unter starkem Schäumen und ständiger Wasserabspaltung gehen die durch die Kalischmelze entstandenen Diphenole wieder in die Heterocyclen über. Das dickflüssige Destillat (2.3 kg) wird jetzt mittels einer adiabatischen Metallkolonne (20 theoret. Böden) mit einem Rücklaufverhältnis von 15:1 bei 15 Torr fraktioniert. Es werden 17 Fraktionen von je ~120 g abgenommen, die alle nach Erkalten kristallisieren. Aus den Fraktionen 1–8 wurden durch mehrfaches Umlösen aus Alkohol (gleiche bis doppelte Menge) 400 g reines, in feinen Nadeln kristallisierendes 1.2-Benzo-diphenylenoxyd erhalten. Schmp. 103–104° (unkorr.); es siedet unzersetzt bei 389°/760 Torr.

$C_{16}H_{10}O$ (218.2) Ber. C 88.08 H 4.62 Gef. C 88.07 H 4.59

Die Aufarbeitung der höheren Fraktionen ergab 300 g Brasan und 150 g 1.9-Benzo-xanthen.

³⁾ B. 72, 1146 [1939].

Konstitutionsbeweis durch Oxydation

Oxydation mit Natriumbichromat: 30 g 1.2-Benzo-diphenylenoxyd werden in 250 ccm Eisessig gelöst und in die siedende Lösung bei Rückfluß innerhalb 4 Stdn. eine Lösung von 100 g Natriumbichromat in 400 ccm Eisessig eingetropft. Danach verdünnt man mit Wasser. Es scheidet sich nach einiger Zeit ein körniger roter Niederschlag ab (22.5 g), der sich als Gemisch von Chinonen neben unverändertem Ausgangsmaterial erweist.

Durch fraktionierte Kristallisation aus verd. Essigsäure bzw. verd. Alkohol ließen sich 3 Chinone in reiner Form und ein *o*-Chinon (II) als Azin gewinnen.

Chinon A: Dunkelrote Oktaeder vom Schmp. 290–291°.

$C_{16}H_8O_3$ (248.2) Ber. C 77.44 H 3.22 Gef. C 77.58 H 3.25

Chinon B: Citronengelbe Prismen vom Schmp. 251°.

$C_{16}H_8O_3$ (248.2) Ber. C 77.44 H 3.22 Gef. C 77.53 H 3.25

Chinon C: Leuchtend rote Nadeln vom Schmp. 199–200°.

$C_{16}H_8O_3$ (248.2) Ber. C 77.44 H 3.22 Gef. C 77.63 H 3.27

Chinon D: *o*-Chinon (II). Durch Kondensation mit *o*-Phenyldiamin wurde das Chinoxalin-Derivat erhalten. Gelbgrüne Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 252–253°.

$C_{22}H_{14}ON_2$ (320.3) Ber. C 82.48 H 3.75 Gef. C 82.68 H 3.67

2-Phenyl-cumaron-dicarbonsäure-(2'.3) (III): a) Das rohe Gemisch der Chinone wird unmittelbar in Eisessig aufgenommen und auf dem Wasserbade mit Wasserstoffperoxyd (30-proz.) oxydiert. Nach 1–2 Stdn. scheidet sich ein bräunlicher kristalliner Niederschlag ab. Man läßt erkalten und saugt ab. Die entstandene Dicarbonsäure wird in Natriumhydrogencarbonat-Lösung aufgenommen und so von den teilweise mitausgefallenen hochschmelzenden Chinonen befreit. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man kurze, farblose Nadeln vom Schmp. 280–281°; Ausb. 10% der Theorie.

$C_{16}H_{10}O_5$ (282.2) Ber. C 68.09 H 3.58 Gef. C 67.85 H 3.47

b) In wesentlich besserer Ausbeute erhält man die gleiche Dicarbonsäure III, wenn 1.2-Benzo-diphenylenoxyd unmittelbar mit Wasserstoffperoxyd behandelt wird.

20 g der Substanz werden in 150 ccm Eisessig gelöst und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei nach und nach 120 ccm Wasserstoffperoxyd (30-proz.) zugesetzt werden. Die Lösung färbt sich in kurzer Zeit tief dunkelrot. Nach etwa 1 Stde. tritt jedoch allmählich wieder eine Entfärbung ein, wobei gleichzeitig die Dicarbonsäure in der siedenden Flüssigkeit ausfällt. Man läßt erkalten, saugt ab und verfährt weiter wie oben beschrieben; Ausb. 11 g. Schmp. und Misch-Schmp. mit der unter a) beschriebenen Dicarbonsäure 280–281°.

2-Phenyl-cumaron-dicarbonsäure-(2'.3)-dimethylester wurde aus der Dicarbonsäure III durch Behandeln mit äther. Diazomethan-Lösung hergestellt. Aus Alkohol derbe Prismen vom Schmp. 90–91°.

$C_{18}H_{14}O_5$ (310.3) Ber. C 69.67 H 4.54 Gef. C 69.77 H 4.51

2-Phenyl-cumaron (IV) wurde aus der Dicarbonsäure III durch trockenes Erhitzen mit Calciumoxyd dargestellt. Farblose Schuppen aus Alkohol vom Schmp. 120°.

$C_{16}H_{10}O$ (194.2) Ber. C 86.56 H 5.20 Gef. C 86.76 H 5.14

Die Mischprobe mit synthet. hergestelltem 2-Phenyl-cumaron zeigte keine Schmp.-Erniedrigung. Die weitere Oxydation von 2-Phenyl-cumaron mit Kaliumpermanganat ergab Benzoesäure.

1-Oxy-2-[2-oxy-phenyl]-naphthalin (V)

50 g 1.2-Benzo-diphenylenoxyd werden mit 200 g Kaliumhydroxyd in einer eisernen Rührblase 3 Stdn. auf 275–280° erhitzt und die Schmelze in Wasser eingetragen. Aus der filtrierten klaren Phenolat-Lösung scheidet sich beim Ansäuern das Diphenol V in farblosen Nadeln ab. Aus Alkohol Schmp. 106–107°; Ausb. 35 g.

$C_{16}H_{12}O_2$ (236.2) Ber. C 81.35 H 5.12 Gef. C 81.20 H 5.04