

bade trockenen Bromwasserstoff bis zu einer Gewichtszunahme von 4.3 g ein und destillierte das dunkle Reaktionsgemisch i. Vakuum. Man erhielt 3.4 g einer rotbraunen Flüssigkeit, die im wesentlichen beim Sdp.; 140–152° überging.

4-Oxy-tetrahydrothiopyranyl-(3)-essigsäure (XIV) (?) bzw. deren Lacton: Das vorstehend beschriebene Bromid wurde mit 2.1 g Kaliumcyanid und 11 ccm absol. Alkohol 64 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten saugte man vom ausgeschiedenen Salz ab, fügte nach Verjagen des Alkohols überschüss. verd. Salzsäure zwecks Verseifung des Nitriles XIII(?) hinzu und kochte 2 Stdn. unter Rückflußkühlung. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Ätherauszüge über Natriumsulfat und dem Verdampfen des Äthers erhielt man ein dickflüssiges, braunes Öl, das nicht kristallisierte. Es wurde daher i. Vak. destilliert: Sdp., etwa 140–180°; Ausb. 1.3 g, V.Z. 127.7.

4-Oxy-tetrahydrothiopyranyl-(3)-essigsäure-hydrazid XV(?): 0.6 g des vorstehend beschriebenen unreinen Öles wurden im Methanol mit Diazomethan methyliert. Den Eindampfrückstand kochte man 1 Stde. mit 5 ccm Methanol und überschüss. Hydrazinhydrat. Das sich beim Erkalten abscheidende krist. Hydrazid wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 214–216°.

$C_7H_{14}O_2NS$ (190.3) Ber. C 44.18 H 7.41 N 14.72 S 16.84

Gef. C 44.42 H 7.82 N 15.02 S 16.53

Oxydation des Methylenäthers X bzw. Xa

2 g des aus Δ^3 -Dihydrothiopyran und Formaldehyd gewonnenen Methylenäthers vom Schmp. 120–121° wurden in 300 ccm Wasser unter Zusatz von 0.70 g Kaliumhydroxyd gelöst und mit einer Lösung von 5.12 g Kaliumpermanganat in 150 ccm Wasser langsam, zuletzt durch Erhitzen auf dem Wasserbade, oxydiert. Die völlig entfärbte Flüssigkeit wurde vom ausgeschiedenen Mangandioxyd abgesaugt, mit Salzsäure kongosauer gemacht und zur Trockne eingedampft. Den Eindampfrückstand extrahierte man 4 Stdn. mit Äther im Soxhlet-Apparat, wobei sich schon während der Extraktion eine krist. Verbindung auszuscheiden begann. Von dieser Verbindung erhielt man nach dem Einengen der Äther-Lösung 1.1 g (wahrscheinlich Methylenäther-sulfon)*). Schmp. (nach 3 maligem Umkristallisieren aus Aceton) 171–172°; S.Z. 0, Schwefelreaktion positiv. Mit salzsaurem 2.4-Dinitro-phenylhydrazin entstand kein Niederschlag.

$C_7H_{12}O_4S$ (192.2) Ber. C 43.75 H 6.30 S 16.68 Gef. C 44.14 H 6.73 S 16.68

54. Otto Kruber und Armin Raeithel: Zur Kenntnis des Steinkohlen- teer-Anthracenöls

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

(Eingegangen am 16. Oktober 1952)

Im Steinkohlenteer-Anthracenöl wurden als neue Bestandteile nachgewiesen: 9.10-Dihydro-anthracen, 1-Phenyl-naphthalin, 4.5- und 6.7-Benzo-thionaphthen.

Das Anthracenöl besteht z. Tl. aus flüssigen oder zumindest tiefschmelzenden Einzelstoffen, die zwar in großer Anzahl, aber nur in kleiner Menge vorkommen und offenbar zusammen den flüssigen Zustand der Fraktion bedingen.

*) Anm. bei der Korrektur (17. 3. 1953): Bei der Oxydation des Methylenäthers mit Chromsäure wurde eine in Äther schwerlösliche, farblose Verbindung vom Schmp. 135° erhalten, die wahrscheinlich das Methylenäther-sulfoxid ist.

$C_7H_{12}O_2S$ (176.2) Ber. C 47.72 H 6.87 S 18.19 Gef. C 47.40 H 7.19 S 17.96

Die zuletzt darin von uns aufgefundenen neuen Bestandteile¹⁾ stammten aus dem Vorlauf des Anthracenöls.

Wir untersuchten jetzt das technische Phenanthren, also die Hauptfraktion des Anthracenöls. Das 9.10-Dihydro-anthracen gehört seinem Siedepunkt 311–312° nach auch noch in den Vorlauf. Der Kohlenwasserstoff wird aber bei der Destillation des technischen „filtrierten Anthracenöls“ in die Phenanthren-Faktion hinaufgezogen. Hier wurde er aus dem Vorlauf des technischen Phenanthrens gewonnen, nachdem durch aufeinanderfolgendes Ausziehen mit Toluol und Alkohol die Begleitstoffe Phenanthren, Biphenylensulfid und Anthracen entfernt worden waren. Er wurde durch Vergleich mit synthetisch hergestelltem Kohlenwasserstoff sowie durch Dehydrierung zu Anthracen gekennzeichnet. Mit dem Dihydro-anthracen wird die Reihe der bekannten, partiell hydrierten Stoffe im Anthracenöl erweitert. Bisher nachgewiesen waren das Tetrahydro-anthracen¹⁾, das Tetrahydro-fluoranthen²⁾, das Dihydro¹⁾ und das Tetrahydro-acridin³⁾.

Das 1-Phenyl-naphthalin, ein Öl, das erst bei –20° glasig erstarrt, wurde durch stufenweise Sulfurierung einer bei 335–337° siedenden Fraktion des Phenanthren-Auszuges isoliert. Es stellt jetzt das am höchsten siedende, wirkliche Öl des Steinkohlenteers dar. Wenn es auch in verhältnismäßig kleiner Menge vorkommt, so ist seine Anwesenheit doch zur Flüssighaltung des Gesamtöles wichtig.

1-Phenyl-naphthalin lässt sich bei 70–75° mit 100-proz. Schwefelsäure unschwer sulfurieren. Es bildet eine schön kristallisierende Sulfonsäure, aus der es bei 145° abgespalten werden kann. An seinem hohen Brechungsindex, $n_D^{20} = 1.6670$, kann man es in seiner Fraktion leicht erkennen. Zum Vergleich wurde es ebenso wie sein kristallisierendes Brom-Derivat synthetisch hergestellt⁴⁾. Seine Sulfonsäure wurde in das bekannte 4-Oxy-1-phenyl-naphthalin⁵⁾ und dieses durch Kupplung mit Benzoldiazoniumsalz in den ebenfalls bekannten Azofarbstoff⁶⁾ übergeführt.

Die mengenmäßig wichtigste Schwest-Verbindung der Phenanthren-Faktion, das Biphenylensulfid⁷⁾, ist schon länger bekannt. Nachdem es vor einiger Zeit gelang, das 5.6-Benzo-thionaphthen (I)⁸⁾ nachzuweisen, wurden nun auch die beiden anderen möglichen Isomeren, das 4.5- und das 6.7-Benzo-thionaphthen, isoliert. Während das 4.5-Benzo-thionaphthen (III) schon von Fritz Mayer⁹⁾ synthetisiert worden ist, wurde das 6.7-Benzo-thionaphthen (II) in der Literatur noch nicht beschrieben. Als Ringhomologe des Thionaphthens wurden beide Stoffe wie dieses¹⁰⁾ durch Sulfurieren bei niedriger Temperatur in Gegenwart von Essigsäureanhydrid isoliert.

¹⁾ O. Kruber u. A. Raeithel, Chem. Ber. 85, 327 [1952].

²⁾ O. Kruber, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1000 [1934].

³⁾ O. Kruber u. R. Oberkobusch, (im Druck).

⁴⁾ V. Vesely u. F. Štursa, Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 5, 343 [1933] (C. 1933 II, 3849). ⁵⁾ J. v. Braun u. E. Anton, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1053 [1934].

⁶⁾ W. Borsche, Liebigs Ann. Chem. 526, 22 [1936].

⁷⁾ O. Kruber, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1566 [1920].

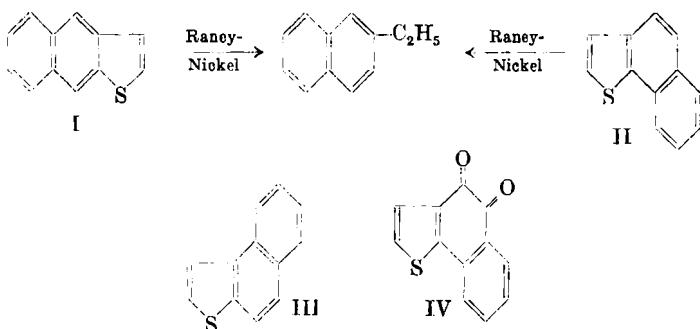
⁸⁾ O. Kruber u. L. Rappaport, Fiat Rev., Bd. 36, 291.

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 488, 280 [1931].

¹⁰⁾ Ges. für Teerverwertung und Dr. R. Weißgerber, Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 353932. Frdl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 14, 513.

Das 4.5-Benzo-thionaphthen scheidet sich gemäß seinem höheren Schmelzpunkt von 116° beim Ausziehen des technischen Phenanthrens mit Xylol als erstes Kristallisat zusammen mit Phenanthren und Biphenylensulfid aus. Von diesem kann man es durch die oben erwähnte Sulfurierungsart trennen. Die entstandene Sulfonsäure spaltet sich schon bei 110–115°, und das übergebläste 4.5-Benzo-thionaphthen ist nach 2- bis 3 maligem Umkristallisieren aus Äthanol völlig rein. Es wurde, vom 4.5-Benzo-thionaphthen-chinon-(2.3)¹¹⁾ ausgehend, durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure synthetisch dargestellt.

Das niedrigschmelzende 6.7-Benzo-thionaphthen (Erstp. 25.2°) gelangt beim Ausziehen des Phenanthrens mit Xylol in den flüssigen Teil. Daraus wurde es durch schonende Sulfurierung abgetrennt; die letzte Reinigung geschah durch Überführung in das sehr schwer lösliche und schön kristallisierende Pikrat. Die Konstitution des 6.7-Benzo-thionaphthens wurde nach F. F. Blalock und Don G. Sheets¹²⁾ durch den fast quantitativ verlaufenden Abbau zum 2-Äthyl-naphthalin mittels Raney-Nickels sichergestellt.



Nur das 5.6- (I) und das 6.7-Benzo-thionaphthen (II) können durch reduktive Herausnahme des Schwefels und Hydrierung der entstehenden Vinylgruppe mittels Raney-Nickels in das 2-Äthyl-naphthalin verwandelt werden. Das bekannte 5.6-Benzo-thionaphthen hat aber den hohen Schmelzpunkt 189°⁹⁾, und sein Oxydationsprodukt mit Chromtrioxyd ist ein *p*-Chinon, citronengelbe Nadelchen vom Schmp. 227–228°. Die neugefundene Schwefel-Verbindung – der gleichen Bruttoformel C₁₂H₈S – erstarrt bei 25.2°, und ihr Oxydationsprodukt besteht aus roten Nadelchen vom Schmp. 218°, die mit *o*-Phenyldiamin sofort ein Azin liefern. Es kann also nur das 6.7-Benzo-thionaphthen vorliegen. Sein Oxydationsprodukt, ein *o*-Chinon der Formel C₁₂H₆O₂S, muß als das 6.7-Benzo-thionaphthen-chinon-(4.5) (IV) (analog dem Phenanthren-chinon-(9.10)) angesprochen werden.

Beschreibung der Versuche

187 kg „Phenanthren, technisch“ wurden in 150 l Toluol gelöst und nach 3-tägigem Auskristallisieren bei Winterkälte (Kristallisat I) abgeschleudert. Von der Mutterlauge wurden 100 l Toluol abdestilliert und der Rückstand nochmals im Freien auskristallisiert.

¹¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 402994 Ges. f. chem. Indust., Basel; Frdl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 14, 474. ¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. 71, 4010 [1949].

sieren gelassen (Kristallisat 2). Nach Abschleudern und Abdampfen des restlichen Toluols wurden 15.4 kg eines halbfesten Produktes vom Erstp. 51° erhalten. Dieser Toluolmutterlaugen-Rückstand wurde in 15 l Alkohol gelöst und 2 Tage bei Winterkälte der Kristallisation überlassen. Nach Absaugen und Nachwaschen mit Alkohol wurde das Filtrat vom Alkohol befreit und der Alkoholmutterlaugen-Rückstand bei -10° ausgefroren und abgesaugt. Aus den 6.5 kg Filtrat wurden die Phenole und Basen entfernt, so daß noch 6.1 kg neutrales Öl übrig blieben. Dieses wurde mit einer adiabatischen Laboratoriumskolonne (~ 28 theoret. Böden) bei einem Rücklaufverhältnis von 28-30 : 1 und 30 Torr fraktioniert. Im ganzen wurden 52 Fraktionen zu je etwa 100 g abgenommen.

9.10-Dihydro-anthracen: Aus den ersten 3 Fraktionen kristallisierte das 9.10-Dihydro-anthracen schon bei Zimmertemperatur völlig aus. Es wurde aus der 5 bis 6fachen Menge Alkohol umgelöst, worauf es in farblosen, durchsichtigen, langen, flachen Nadeln vom Schmp. 110-111° (unkorr.) völlig rein kristallisierte. Sdp.₇₄₇ 310.5°; Ausb. 70 g.

Zum Vergleich wurde nach H. Wieland¹³⁾ Anthracen mit Natrium in siedendem Alkohol reduziert. Dieses synthet. 9.10-Dihydro-anthracen zeigte nach Destillation und 2 maligem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 108.5-109.5° (unkorr.) (Wieland: Schmp. 105°; A. Schroeter: Schmp. 107-109°¹⁴⁾). Die Fluorescenz des synthet. Produktes weist noch auf geringe Spuren von unverändertem Anthracen hin. Das von uns aus dem Teer gewonnene 9.10-Dihydro-anthracen zeigte keine Fluorescenz. Beide Stoffe ergeben bei der Bestimmung des Misch-Schmelzpunkts keine Erniedrigung.

$C_{14}H_{12}$ (180.2) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.00 H 6.64

Zwecks Dehydrierung zum Anthracen wurden 2 g 9.10-Dihydro-anthracen aus Steinkohlenteer mit 0.35 g Schwefel langsam auf 180° erhitzt. Nach 2 1/2 Stdn. war die Gas-Entwicklung beendet und das vorher bei 180° flüssige Gemisch in schön kristallisierte Blättchen verwandelt. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol farblose Blättchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 213° (unkorr.).

1-Phenyl-naphthalin: Die 52 Fraktionen der adiabat. Destillation des Ausgangsmaterials (s. oben) wurden nach Ausfrieren bei 0° bis -10° vom auskristallisierten Biphenylsulfid bzw. Phenanthren getrennt, dann die Filtrate der Fraktionen 3-25 (1943 g vom Sdp. des Biphenylsulfids) und 26-52 (2362 g vom Sdp. des Phenanthrens) vereinigt und mit der gleichen Kolonne nochmals adiabatisch destilliert. Die nunmehr anfallenden 16 Fraktionen (Destillation 1, „Biphenylsulfid-Öl“) bzw. 22 Fraktionen (Destillation 2, „Phenanthren-Öl“) wurden wie oben einzeln ausgefroren. Die vereinigten Filtrate von den Fraktionen 11-21 der Destillation 2 (990 g, Sdp.₇₄₇ 335-337°) wurden stufenweise sulfuriert. 1. Sulfurierung mit 80 g 100-proz. Schwefelsäure bei 50°, 2. und 3. Sulfurierung mit je 280 g 100-proz. Schwefelsäure bei 70° und 4. Sulfurierung mit 200 g 100-proz. Schwefelsäure bei 70-75° jeweils 3 Stdn. unter gutem Rühren. Bei den 3 ersten Sulfurierungen entstanden nur flüssige Sulfonsäuren, das Produkt der letzten Sulfurierung kristallisierte teilweise aus. Nach 3 maligem Umkristallisieren aus 22-25-proz. Schwefelsäure wurden 109 g rein weißer, schön kristallisierter Blättchen vom Mikroschmp. 167-169° erhalten (v. Brau u. E. Anton: Schmp. 165-167°⁵). Sie erwiesen sich als reine 1-Phenyl-naphthalin-sulfonsäure-(4). Diese ist in Wasser verhältnismäßig schwer, ihr Natriumsalz sehr schwer löslich.

Beim Abblasen von 50 g der reinen Sulfonsäure mit 100 g 50-proz. Schwefelsäure wurden bei einer Spaltungstemperatur von 145° 29 g wasserhelles Öl erhalten, das sich als ganz reines 1-Phenyl-naphthalin erwies: $n_D^{20} = 1.6670$ (synthet. 1-Phenyl-naphthalin: $n_D^{20} = 1.6666$), Sdp.₇₄₇ 336°. Das bei Zimmertemperatur leicht viscose Öl erstarrte bei -20° glasig, war aber auf keine Weise zur Kristallisation zu bringen. Im UV-Licht fluorescierte es schön lichtblau; Gesamtausb. 62 g.

$C_{16}H_{12}$ (204.3) Ber. C 94.12 H 5.88 Gef. C 94.01 H 5.97

Aus dem 1-Phenyl-naphthalin des Steinkohlenteers wurde nach den Angaben von V. Vesely und F. Štursa⁴⁾ das Brom-Derivat dargestellt. Mikroskopisch kleine, farblose Blättchen vom Schmp. 75-76° (unkorr.). Dieses 4-Brom-1-phenyl-naphthalin

¹³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 492 [1912].

¹⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 2113 [1924].

gab mit der ebenso hergestellten Brom-Verbindung aus synthet. 1-Phenyl-naphthalin (Schmp. 75–78°) keine Schmp.-Erniedrigung (V. Vesely u. F. Štursa: Schmp. 76–77°).
 $C_{16}H_{11}Br$ (283.2) Ber. C 67.87 H 3.92 Gef. C 67.82 H 3.90

4-Oxy-1-phenyl-naphthalin: Die 1-Phenyl-naphthalin-sulfonsäure-(4) aus Steinkohlenteer wurde nach J. v. Braun und E. Anton⁵⁾ durch Schmelzen mit fester Kalilauge in die Naphthol-Verbindung übergeführt. Nach 2 maligem Umlösen aus Benzol + Petroläther lag das 4-Oxy-1-phenyl-naphthalin in ganz schwach grau gefärbten Nadeln vom Schmp. 139–140° (unkorr.) vor (J. v. Braun und E. Anton: Schmp. 140°).
 $C_{16}H_{12}O$ (220.3) Ber. C 87.24 H 5.49 Gef. C 87.11 H 5.46

4-Oxy-1-phenyl-3-phenylazo-naphthalin: Beim Kuppeln der vorstehenden Verbindung mit Benzoldiazoniumsalz in natronalkal. Lösung wurde ein blutroter Azofarbstoff erhalten. Nach 1 maligem Umlösen aus der 20fachen Menge Essigester hatten die prächtig goldglänzenden, roten Kristalle den Schmp. 164° (unkorr.) (Borsche: Schmp. 165°⁶⁾). Sie waren unlöslich in kalter, verd. Natronlauge. Es handelt sich also um einen o-Oxy-azofarbstoff.

$C_{22}H_{16}ON_2$ (324.4) Ber. N 8.64 Gef. N 8.89

6.7-Benzo-thionaphthen (II): Die vereinigten Filtrate der Fraktionen 6 und 7 der oben unter „1-Phenyl-naphthalin“ erwähnten adiabat. Dest. I („Biphenylensulfid-Öl“) enthielten nach Ausfrieren des Biphenylensulfids noch 9.0% Schwefel. Sie wurden nach Entfernen der geringen noch vorhandenen Mengen an Phenolen der schonenden Sulfurierung¹⁰⁾ unterworfen.

168 g Öl wurden mit 45 g Essigsäureanhydrid versetzt und unter gutem Rühren und Kühlen bei 15–20° mit 27 g 100-proz. Schwefelsäure 2½ Stdn. sulfuriert, die Reaktionsmasse mit 90 g Eis verrührt und dann 2 mal mit Benzol ausgeschüttelt. 113 g unangegriffenes Öl wurden zurückgewonnen; es wies immer noch einen Schwefelgehalt von 5.92% auf und wurde deshalb nochmals in der gleichen Weise sulfuriert. Die abgetrennte, stark verdünnte Sulfonsäure wurde i. Vak. klargedampft und eingeengt. Beim Spalten der Sulfonsäure mit 50-proz. Schwefelsäure bei 120° gingen 41.6 g schwach gefärbtes Öl über. Der gleichen, schonenden Sulfurierung wurden auch die Filtrate der Fraktionen 3–5 und 8–14 der oben erwähnten Destillation I unterworfen; sie ergaben weitere Mengen an stark lichtbrechenden Ölen. Das Öl erwies sich als weitgehend angereichertes 6.7-Benzo-thionaphthen, das durch Überführung in das Pikrat leicht zu reinigen war.

69.5 g Öl und 87 g Pikrinsäure wurden in 850 ccm Äthanol gelöst; das Pikrat kristallisierte sofort in langen, braunroten Nadeln aus. Nach 1 maligem Umkristallisieren war es völlig rein. Schmp. 145–146° (unkorr.); Ausb. 100 g. Sehr schwer löslich in kaltem Äthanol.

$C_{12}H_8S \cdot C_6H_3O_4N_3$ (413.4) Ber. N 10.17 Gef. N 10.14

Nach Spalten des Pikrats und Vak.-Destillation im Kohlendioxyd-Strom (Sdp.₁₂ 175 bis 180°) wurden 42 g fast wasserklares, stark lichtbrechendes 6.7-Benzo-thionaphthen erhalten; Erstp. 25.2° (unkorr.), d_4^{20} 1.206, n_D^{20} (unterkühlte Schmelze) = 1.704. Die Kristalle, farblose, stark lichtbrechende, rhombische Plättchen oder derbe Kristalle, ähneln denen des Thionaphthens, nur sind sie fast völlig geruchlos; Gesamtausb. 80 g.

$C_{12}H_8S$ (184.2) Ber. C 78.22 H 4.38 Gef. C 78.43 H 4.29

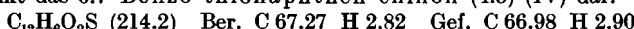
Reduktiver Abbau zum 2-Äthyl-naphthalin: 4 g 6.7-Benzo-thionaphthen wurden in 250 ccm Methanol gelöst und mit 45 g Raney-Nickel-Katalysator (hergest. nach R. Paul und G. Hilly¹⁵⁾) 45 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde filtriert und der Katalysator mit Methanol ausgewaschen. Das Filtrat und der Wasch-alkohol wurden in 1.5 l Wasser gegossen und diese Mischung 3 mal mit je 100 ccm Chloroform ausgezogen. Die mit Natriumsulfat getrocknete Chloroform-Lösung hinterließ nach Abdampfen ein farbloses, stark nach Anis riechendes Öl (3 g), das i. Vak. destilliert wurde; Ausb. 2 g, n_D^{20} = 1.5891¹⁶⁾.

¹⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 6, 1393 [1939].

¹⁶⁾ N. A. Orlow gibt für 2-Äthyl-naphthalin Anisgeruch und n_D^{20} = 1.591 an. (Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1954 [1927]).

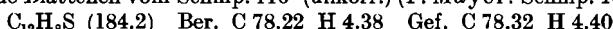
Das Pikrat des Abbauproduktes, lange, orangefarbene Nadeln vom Schmp. 75 bis 76°, gab mit dem Pikrat von 2-Äthyl-naphthalin anderer Herkunft (Mikroschmp. 73–75°) keine Schmp.-Erniedrigung. Zur weiteren Charakterisierung des Abbauproduktes als 2-Äthyl-naphthalin wurde es durch Oxydation mit Chromtrioxyd in das 2-Äthyl-naphthochinon-(1.4)¹⁷ übergeführt (glänzende, gelbe Nadelchen vom Schmp. 88–89°) und mit 2-Äthyl-naphthochinon-(1.4) anderer Herkunft verglichen.

Oxydation des 6.7-Benzo-thionaphthens: 1.8 g 6.7-Benzo-thionaphthen wurden in 40 ccm Eisessig gelöst und nach und nach mit 3 g Chromtrioxyd (in 10 ccm Eisessig und 7 ccm Wasser) bei 50–60° während 1½ Stdn. unter Rühren oxydiert. Beim Eingießen der Reaktionslösung in 450 ccm Wasser fiel nach einiger Zeit ein feinkristalliner, tiefroter Niederschlag aus (0.3 g). Er war sehr schwer löslich in Äthanol. Nach 3 maligem Umkristallisieren aus der 70fachen Menge Äthanol rote, mikroskopisch kleine Nadelchen vom Schmp. 217–218° (unkorr.). Gemäß seiner Eigenschaften stellt das Oxydationsprodukt das 6.7-Benzo-thionaphthen-chinon-(4.5) (IV) dar.

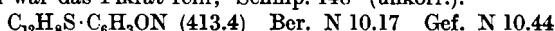


Durch Kondensation mit *o*-Phenyldiamin wurde das entsprechende Chinolinal-Derivat erhalten; schlanke, blaßgelbe Nadelchen vom Mikroschmp. 222–223°. Außerordentlich schwer löslich in Äthanol. Zum Vergleich wurde auch das 6.7-Benzo-thionaphthenchinon-(2.3)¹⁸ hergestellt; rote Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 175 bis 176° (unkorr.). Es war nicht identisch mit dem vorstehend beschriebenen Präparat.

4.5-Benzo-thionaphthen (III): 5 kg des beim Umlösen von „Phenanthren, technisch“ aus Toluol erhaltenen „Kristallsats 1“ (s. S. 368) vom Schwefelgehalt 0.4% wurden in 15 l Toluol gelöst und unter Zugabe von 100 g Essigsäureanhydrid bei 15° unter gutem Rühren mit 32 g 100-proz. Schwefelsäure 3 Stdn. sulfuriert. In die Reaktionsmischung wurden 200 g Eis eingerührt und die Toluol-Lösung von der verd. Sulfinsäure getrennt. Die Sulfinsäure wurde 2 mal mit Benzol ausgeschüttelt, dann i. Vak. klargedampft und eingeengt. Beim Spalten der Sulfinsäure mit 50-proz. Schwefelsäure bei 110 bis 115° schieden sich im Kühler weiße Blättchen ab. Nach 3 maligem Umkristallisieren aus der 10–12fachen Menge Äthanol war das 4.5-Benzo-thionaphthen völlig rein; weiße, stark glänzende Blättchen vom Schmp. 116° (unkorr.) (F. Mayer: Schmp. 108 bis 109°⁸).



Pikrat: 6 g 4.5-Benzo-thionaphthen wurden mit 7.5 g Pikrinsäure in 100 ccm Äthanol gelöst. Sofort kristallisierten lange, orangefarbene Nadeln aus. Nach 1 maligem Umkristallisieren war das Pikrat rein; Schmp. 148° (unkorr.).



Synthese des 4.5-Benzo-thionaphthens: Durch Kondensation von β -Thionaphthol mit Oxalylchlorid wurde 4.5-Benzo-thionaphthen-chinon-(2.3) hergestellt¹¹). 10.8 g des rohen Chinons wurden in 120 ccm Eisessig anteilweise mit 70 g Zinkstaub versetzt und unter langsamem Zufügen von 50 ccm konz. Salzsäure, während 12 Stdn. unter Rückfluß kochend, reduziert. Die Reaktionsmischung wurde in 1300 ccm angesäuertes Wasser gegeben und ausgeäthert. Nach Abdampfen der mit Natriumsulfat getrockneten Äther-Lösung wurde der feste Rückstand i. Vak. destilliert; Ausb. 4.9 g rohes 4.5-Benzo-thionaphthen. Nach 3 maligem Umkristallisieren aus Äthanol wurde der Schmp. 112–113° erreicht, nach Überführung in das Pikrat (Schmp. 147–148°) und Spaltung desselben der Schmp. 115°.

Das so erhaltene 4.5-Benzo-thionaphthen erwies sich als identisch mit der Schwefel-Verbindung aus dem Steinkohlenteer vom Schmp. 116°.

¹⁷⁾ O. Kruber u. W. Schade, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1728 [1936].

¹⁸⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 455280, Ges. f. chem. Indust., Basel; Frdl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **15**, 617.