

50. R. Weißgerber und O. Kruber: Über die Dimethylnaphthaline im Steinkohlenteer.

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

(Eingegangen am 21. November 1918.)

Bereits im Jahre 1880/82 hat Reingruber¹⁾ sich mit der Untersuchung der flüssigen Fraktionen beschäftigt, welche in den schweren Ölen des Steinkohlenteers dem festen Naphthalin folgen, gelangte hierbei aber im wesentlichen nur zu der Feststellung, daß in diesen Ölen, soweit sie neutral sind, aromatische Kohlenwasserstoffe vorliegen, deren empirische Zusammensetzung auf das Vorliegen homologer Naphthaline und zwar der Mono- und Dimethylnaphthaline hinwies. Es gelang ihm weder einzelne Individuen dieser Gruppe zu fassen, noch an der Hand einfacher Derivate mit Bestimmtheit die aus Analogiegründen ja zu vermutende Anwesenheit der methylierten Naphthaline nachzuweisen. K. E. Schulze²⁾ hat dann als erster einen einheitlichen Kohlenwasserstoff, das β -Methyl-naphthalin als schön krystallisierten Körper vom Schmp. 32—33° aus der Fraktion 240—245° in reinem Zustand abgeschieden. Später haben dann Wichelhaus³⁾ und Wendt⁴⁾ es unternommen, auch das in der gleichen Fraktion enthaltene flüssige α -Methyl-naphthalin frei von seinen Isomeren zu gewinnen, aber schon das von ihnen angewandte Gewinnungsverfahren und noch mehr der Zustand der von ihnen beschriebenen Derivate deuten darauf hin, daß sie völlig einheitliche Körper nicht in den Händen gehabt haben⁵⁾.

Von der Gewinnung reiner Dimethylnaphthaline, welche den Gegenstand der im Folgenden beschriebenen Versuche bildet, ist seit Reingruber nichts mehr in die Öffentlichkeit gedrungen. Die Aufgabe, diese Körper zu isolieren, bietet nach verschiedener Richtung hin erhebliche Schwierigkeiten: So kommen zunächst die in anderen Fällen üblichen Verfahren zur Gewinnung reiner Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers wie die beim Benzol und Toluol zum Ziele führende Fraktionierung oder die beim Naphthalin und Acenaphthen an-

¹⁾ A. 206, 375; 211, 365. ²⁾ B. 17, 844, 1528 [1884].

³⁾ B. 24, 3919 [1891]. ⁴⁾ J. pr. [2] 46, 319.

⁵⁾ α -Methyl-naphthalin ist schon seit geraumer Zeit in reinem Zustand im Handel. Ich habe im Jahre 1895 ein Verfahren zu seiner Darstellung aus Steinkohlenteerölen im Laboratorium der Teerproduktenfabrik Erkner ausgearbeitet, es aber der Öffentlichkeit nicht übergeben können.

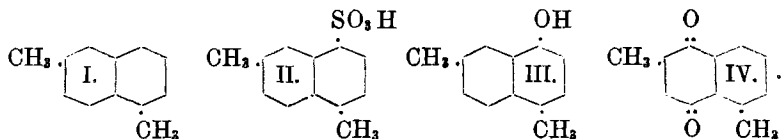
R. Weißgerber.

gewandte Krystallisation aus den fraktionierten Teerölen hier nicht in Betracht, denn die Fraktion, in welcher sich die Dimethyl-naphthaline finden müßten, war ein durch Destillation untrennbares Gemisch. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, schied es zwar bei starker Abkühlung Krystalle ab, die sich aber gleichfalls als ein durch die üblichen Lösungsmittel nicht trennbares Gemenge erwiesen. Es mußte somit zur Anwendung von Verfahren geschritten werden, welche auf chemischem Wege durch Überführung in geeignete Derivate eine Trennung der zu erwartenden Isomeren und eine Isolierung der einzelnen Individuen gestattete. Die Auswahl an derartigen Derivaten ist bekanntlich außerordentlich beschränkt, da an sie ja auch die Forderung zu stellen ist, daß sie leicht in die ihnen zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe wieder zurückverwandelt werden können.

Ältere Forscher, wie Jacobsen und K. E. Schulze, haben, von diesen Gesichtspunkten ausgehend, sich bei der Trennung mehrfach methylierter Benzole, mit Vorliebe der Sulfonsäuren, bedient, in welche die Ausgangsfraktionen übergeführt wurden, und die sich dann als solche, oder in Form ihrer Salze trennen ließen. Auch Reingruber (loc. cit.) hat diesen Weg bei seiner Dimethyl-Fraktion betreten, aber selbst bekannt, daß auf ihm nicht zu einheitlichen Säuren, geschweige denn zu reinen Kohlenwasserstoffen, zu gelangen war. Dieses Ergebnis kann allerdings nicht überraschen, da ja die Anzahl der aus den zehn möglichen, isomeren Dimethyl-naphthalinen zu erwartenden Sulfonsäuren außerordentlich groß ist und somit von vornherein nur eine geringe Aussicht besteht, zu dem einen oder anderen einheitlichen Derivat zu gelangen. Trotzdem haben wir geglaubt, dieses Verfahren, das durch die leichte Rückgewinnung der Kohlenwasserstoffe große Vorteile bietet, anwenden zu sollen, indem wir uns sagten, vielleicht ist es möglich, durch Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen die Sulfurierung so zu leiten, daß, ähnlich wie beim Naphthalin, jeweils von einem Dimethyl-naphthalin nur eine oder doch fast ausschließlich eine Sulfonsäure entsteht, so daß auf solche Weise die Trennung wesentlich vereinfacht wird. Dies ist nun in der Tat der Fall: Indem wir die Sulfurierung bald in der Kälte, bald bei höherer Temperatur vornahmen, gelang es, komplizierte Gemische von Sulfonsäuren zu vermeiden. Dazu kam noch der allerdings nicht vorauszusehende glückliche Umstand, daß bei einem solchen Wechsel der Versuchsbedingungen jeweils nur das eine der isomeren Dimethyl-naphthaline eine Sulfonsäure lieferte, deren Schwerlöslichkeit die Trennung von ihren Isomeren gestattete, und daß es gelang, auch noch die leichtere Sulfurierbarkeit des einen Kohlenwasserstoffs sowie die größere Beständigkeit des anderen bei der Spaltung seiner

Sulfonsäuren nutzbar zu machen. Auf diesem Wege, der übrigens noch zahlreiche, kleinere Modifikationen zuläßt, gelang es uns, drei Dimethyl-naphthaline und zwar das 1.6-, das 2.6- und das 2.7-Isomere in reinem Zustand aus der von etwa 260—265° siedenden Fraktion der schweren Teeröle abzuscheiden und ihre Konstitution unzweifelhaft sicherzustellen. Hierbei sind wir in folgender Weise vorgegangen:

1.6-Dimethyl-naphthalin (Formel I).



Das Ausgangsmaterial für unsere Versuche, die von Phenolen und Basen befreite Teerölfraction 260—265°, eignet sich nicht ohne weiteres zur Sulfurierung. Sie bedarf, wie alle rohen Teeröle, wenn sie hierzu geeignet sein sollen, vorerst einer eingehenden Reinigung durch wiederholte Behandlung mit kleinen Mengen konzentrierter Schwefelsäure, mit welcher sie in der Kälte gut durchgeschüttelt wird. Zweckmäßig verbindet man diese »Säure-Wäsche« mit der Fraktionierung, indem man beide abwechselnd und wiederholt zur Anwendung bringt, bis das zum Schluß fast farblos erhaltene Öl beim Schütteln mit reiner konzentrierter Schwefelsäure keine erhebliche Dunkelfärbung mehr zeigt. Wird das in dieser Weise behandelte Öl unter Rühren allmählich mit $\frac{3}{5}$ seiner Gewichtsmenge an Schwefelsäure von 98 % versetzt, wobei die Temperatur zweckmäßig auf 40° bis höchstens 45° zu halten ist, und nach beendetem Zulauf der Säure das Rühren noch etwa 8—10 Stunden fortgesetzt, so kann die Reaktion als beendet angesehen werden. Nach Abtrennung der Untersäuren und des unangegriffenen Öles wird die zäbflüssige Sulfonsäure mit 30—40 % der angewandten Schwefelsäure an Wasser versetzt, worauf alsbald die Ausscheidung einer krystallisierten Sulfonsäure beginnt, welche nach etwa 24-stündigem Stehen beendet ist.

Die hierbei entstandene dicke Krystallmasse wird durch Abnutschen von ihren flüssigen Anteilen möglichst befreit und weiter durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren aus der halben Gewichtsmenge Schwefelsäure von 33 % gereinigt. Schließlich wurden einheitliche, farblose Nadeln, bisweilen aber auch blätterartige Krystallisationen erhalten, die man zwecks Beseitigung unangegriffener Ölreste am einfachsten in das Natriumsalz überführt. Beim Eindampfen seiner wäßrigen Lösung zur Krystallisation erhält man büschelförmig verzweigte Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, aber schon

beim Trocknen auf dem Wasserbade schnell verwittern. Die Analyse des wasserfreien, bei 120° getrockneten Salzes, sowie die Untersuchung des Amids sprach für das Vorliegen einer Sulfonsäure des Dimethyl-naphthalins.

0.1570 g Sbst.: 0.0423 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SNa}$. Ber. Na 8.92. Gef. Na 8.73.

Das Amid, in bekannter Weise durch Behandlung des Chlorids mit Ammoniak erhalten, krystallisiert aus Alkohol, in dem es auch in der Wärme ziemlich schwer löslich ist, in prismatischen Krystallen, welche bei 185° (unkorr.) schmelzen.

0.2345 g Sbst.: 12.8 ccm N (25°, 758 mm). — 0.1454 g Sbst.: 0.1409 g BaSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$. Ber. N 5.96, S 13.62.

Gef. » 6.13, » 13.31.

Um nun das dieser Sulfonsäure zugrunde liegende Dimethylnaphthalin zu erhalten, übergießt man das Na-Salz mit Schwefelsäure von 60% und bläst unter Erwärmen im Ölbad den abgespaltenen Kohlenwasserstoff über. Schon bei einer Temperatur von 130—140° findet Spaltung statt, und mit den Wasserdämpfen geht das Dimethylnaphthalin als farbloses Öl von schwach aromatischem, wenig charakteristischen Geruch über. Vom Destillationswasser befreit, siedet es unzersetzt bei 262—263° (unkorr.) und liefert mit Pikrinsäure ein in orangeroten, langen Nadeln krystallisierendes Pikrat vom Schmp. 114°. Sein spez. Gewicht liegt bei 1.0056 (15°) und ist demnach niedriger als das des gleichfalls flüssigen α -Methyl-naphthalins, welches schon früher zu 1.0267 (11.5°) bestimmt wurde. Dieser Befund ist nicht ohne Interesse: Er zeigt, daß die bei den methylierten Benzolen auftretende Erscheinung, wonach mit dem Eintritt von Methylgruppen in das Benzol ein Sinken des spezifischen Gewichtes verbunden ist, bei dem Naphthalin sich wiederholt. Außerdem muß es aber auch dem Techniker, welcher gewohnt ist, mit dem steigenden Siedepunkt der schweren Teerölfractionen proportional das spezifische Gewicht steigen zu sehen, überraschend erscheinen, gerade das Umgekehrte dieser Regel an den reinen Kohlenwasserstoffen des Teeröls zu beobachten.

Der analytische Befund des Kohlenwasserstoffes und seines Pikrats ergab eine weitere Bestätigung, daß auf diesem Wege ein Dimethylnaphthalin isoliert worden war.

0.1571 g Sbst.: 0.5307 g CO_2 , 0.1099 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$. Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.13, » 7.83.

0.100 g Sbst.: 9.85 ccm N (24°, 761 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7$. Ber. N 10.91. Gef. N 11.02.

Was nun die Konstitution des von uns erhaltenen Dimethylnaphthalins, das mit keinem der bisher bekannten Isomeren identisch ist, anlangt, so ergaben sich bald Anhaltspunkte dafür, daß die Methylgruppen auf beide Kerne verteilt waren und sich in dem einen in α - und in dem zweiten in β -Stellung befinden mußten: So war die oben beschriebene Sulfonsäure mit Na-Amalgam schon in der Kälte sehr leicht reduzierbar, trug also ihre Sulfongruppe offenbar in α -Stellung. Beim Verschmelzen mit Kali ging sie in ein Dimethylnaphthol über, welches, mit Diazobenzol gekuppelt, einen alkaliunlöslichen und alkalibeständigen Farbstoff gab, demnach zu den *o*-Oxyazofarbstoffen gehörte und die *para*-Stellung zur OH-Gruppe durch Methyl besetzt enthalten mußte. Andererseits konnte bei der Oxydation mit Chromsäure aus dem Kohlenwasserstoff ein Chinon erhalten werden, welches durch sein gesamtes Verhalten sich als *p*-Chinon erwies. Bei seiner Aufspaltung entstand *o*-Methyl-phthalsäure, was, den Befund über die Stellung der einen Methylgruppe bestätigend, für die Stellung der zweiten nur eine der beiden β -Stellen des Chinonkerns übrig ließ. Somit konnte es sich in unserem Falle nur um das 1.6- oder 1.7-Dimethylnaphthalin handeln. Über die Wahl zwischen diesen beiden Formeln konnten wir nur dadurch Aufschluß erhalten, daß wir die beiden Methylgruppen durch Oxydation in Carboxyle verwandelten und die entstandene Naphthalin-dicarbonssäure zu charakterisieren suchten. Der Überführung unseres Dimethylnaphthalins in Naphthalin-dicarbonssäure stellten sich ganz ungewöhnliche Schwierigkeiten entgegen, da die gebräuchlichen Methoden hier gänzlich versagten. Erst nach vielen Versuchen, bei denen z. B. Chromsäure, Chromat, Permanganat, Chlorierung vergeblich angewendet worden waren, gelang es mit Hilfe von Ferricyankalium und von verdünnter Salpetersäure die Oxydation in gewünschter Weise durchzuführen.

Wir gelangten zu einer Methyl-naphthoesäure, welche beim Erhitzen Kohlensäure abspaltete und in β -Methyl-naphthalin überging, sowie zu einer Naphthalin-dicarbonssäure, die wir als solche und in Form ihres Dimethylesters mit den aus der Dahlschen 2.5-Naphthylamin-sulfonsäure über das 2.5-Naphthalin-dinitril synthetisch gewonnenen 2.5- bzw. 1.6-Naphthalin-dicarbonssäure zu identifizieren vermochten. Somit lag in unserem Kohlenwasserstoff ein in 1.6-Stellung dimethyliertes Naphthalin (Formel I) vor und seine oben beschriebene Sulfonsäure, die zugleich auch die Isolierung des Kohlenwasserstoffs ermöglichte, muß als die 1.6-Dimethyl-naphthalin-4-sulfonsäure angesprochen werden. Über die Versuche, welche uns diesen Konstitutionsbeweis erbrachten und die Eigenschaften der dabei erhaltenen neuen Verbindungen, sei Folgendes berichtet:

1.6-Dimethyl-4-naphthol (Formel III).

10 g sulfonsaures Salz wurden mit 50 g Kali und 10 ccm Wasser im Nickeltiegel verschmolzen. Die Schmelze ergab, nach dem Erkalten im Wasser gelöst und unter Kühlung angesäuert, das Naphthol, welches ausgeäthert, getrocknet und nach Verdampfen des Äthers im Vakuum überdestilliert wurde (180—183° bei 30 mm). Durch Umkrystallisieren aus Toluol wurde es in feinen, weißen, charakteristisch riechenden Nadeln vom Schmp. 82° erhalten, die sich an der Luft schnell rot färben. Ausbeute 2 g.

0.1914 g Sbst.: 0.5864 g CO₂, 0.1208 g H₂O.

C₁₂H₁₂O. Ber. C 83.72, H 6.98.

Gef. » 83.55, » 7.06.

Mit Diazobenzolchlorid gekuppelt, liefert das Naphthol einen kirschroten Farbstoff. Er wurde nach dem Umlösen aus Alkohol, in dem er ziemlich schwer löslich ist, in dunkelroten Blättchen vom Schmp. 134° erhalten. Der Farbstoff ist in verdünnter, kalter Kalilauge unlöslich, daher zweifellos ein *o*-Oxy-azofarbstoff. Beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Alkali findet kein Farbumschlag statt.

0.1204 g Sbst.: 10.9 ccm N (24°, 768 mm).

C₁₈H₁₆ON₂. Ber. N 10.14. Gef. N 10.21.

1.6-Dimethyl- α -naphthochinon-(5.8) (Formel IV).

5.2 g Kohlenwasserstoff wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und unter Rühren bei 60° innerhalb von 1½ Stunden mit einer Lösung von 20 g Chromsäureanhydrid in 30 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und nach Verdampfen des Äthers der ölige Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Das hellgelbe, stechend riechende Chinon schied sich nach Abtrennung wenig öligen Vorlaufs in der Vorlage in feinen Nadeln ab. Es wurde abgesaugt und durch zweimaliges Umlösen aus Petrolbenzin, worin es kalt schwer, in der Hitze leichter löslich ist, in rosettenförmig angeordneten Krystallen erhalten. Schmp. 95°. Ausbeute 1.5 g.

0.1564 g Sbst.: 0.4420 g CO₂, 0.0768 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₂. Ber. C 77.42, H 5.38.

Gef. » 77.07, » 5.50.

3-Methyl-1.2-phthalsäure.

0.9 g Chinon wurden in 30 g Wasser suspendiert und unter Rühren bei ganz schwacher Erwärmung auf dem Wasserbade langsam mit einer Lösung von 3.2 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser versetzt. Nach 5 Stunden wurde noch unverbrauchtes Kalium-

permanganat mit einigen Tropfen Alkohol entfärbt, der abgeschiedene Braunstein abfiltriert, das Filtrat konzentriert und nach dem Ansäuern ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers schied sich das Oxydationsprodukt fest aus. Es wurde zweimal aus einigen Tropfen Wasser umkrystallisiert und zeigte dann den Schmp. 157° unter Aufschäumen in Übereinstimmung mit den Angaben von Jürgens¹⁾, der den Schmp. 154° angibt. Ausbeute 0.3 g.

Oxydation des 1.6-Dimethyl-naphthalins mit
Ferricyankalium.

4 g Kohlenwasserstoff wurden während 24 Stunden mit einer Lösung von 250 g rotem Blutlaugensalz und 43 g Kali in 1 l Wasser unter Rühren auf 60° erwärmt. Hierauf wurden weitere 80 g Blutlaugensalz und 14 g Kali binzugefügt und noch 24 Stunden bei der gleichen Temperatur verrührt. Unveränderter Kohlenwasserstoff wurde dann mit Wasserdampf entfernt, der Kolbeninhalt filtriert, angesäuert und ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers wurde die Naphthalin-1.6-dicarbonssäure als amorpher, schwach gelblich gefärbter Rückstand erhalten. Ausbeute 0.5 g. Sie ist in der Kälte in allen Lösungsmitteln schwer, in der Hitze in Alkohol und Eisessig leichter löslich. Aus ersterem scheidet sie sich amorph ab, aus letzterem in kurzen, nur unter dem Mikroskop erkennbaren Nadeln. Schmp. 310° .

0.1650 g Subst.: 0.4039 g CO_2 , 0.0594 g H_2O .
 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 66.67, H 3.79.
Gef. » 66.76, » 3.94.

1.6-Naphthalin-dicarbonssäure-dimethylester.

0.3 g Dicarbonssäure in Sodalösung wurden mit überschüssigem Dimethylsulfat (etwa 3 g) geschüttelt. Der Dimethylester schied sich bald fest ab. Er wurde abgesaugt und aus 6—7 ccm Alkohol umkrystallisiert: nadelförmige Rosetten. Schmp. 99° . Ausbeute 0.3 g.

0.1558 g Subst.: 0.3924 g CO_2 , 0.0703 g H_2O .
 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 68.85, H 4.92.
Gef. » 68.69, » 5.05.

Oxydation des 1.6-Dimethyl-naphthalins mit verdünnter
Salpetersäure.

30 g Kohlenwasserstoff wurden eine Woche lang mit 200 ccm Salpetersäure spez. Gew. 1.4 und 2400 ccm Wasser unter Rückfluß

¹⁾ B. 40, 4409 [1907].

erhitzt. Beim Erkalten hatte sich ein Teil der entstandenen Carbonsäuren in weißen Flocken abgeschieden, die abgesaugt wurden. Die Hauptmenge des Oxydationsproduktes bildete am Boden des Gefäßes einen braunen, festen Kuchen. Dieser wurde in Soda gelöst und die Sodalösung mit Äther von stickstoffhaltigen, harzigen Anteilen befreit. Beim Ansäuern fiel das entstandene Gemisch der Carbonsäuren als voluminöse, gelbe Masse aus, die abgesaugt wurde. Nach dem Ausziehen mit Kalkmilch und Fällern mit Salzsäure wurden 47 g farbloses, stickstoff-freies Oxydationsprodukt erhalten, das im wesentlichen aus Mono- und nur zum kleinen Teile aus Dicarbonsäure bestand. Durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Eisessig ließen sich die beiden Säuren leicht trennen. An Dicarbonsäuren wurden nur 3 g erhalten, der Rest bestand aus

3-Methyl-5-naphthoesäure.

Diese ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton sehr leicht, in Benzol und Toluol nur in der Hitze leichter, in Ligroin auch heiß sehr schwer löslich. Durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser — auf 1 g sind 2 l erforderlich — wurde sie in feinen, weißen Nadeln erhalten. Schmp. 150—152°.

0.1444 g Subst.: 0.4080 g CO₂, 0.0710 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₂. Ber. C 77.42, H 5.38.

Gef. » 77.06, » 5.50.

0.1564 g Subst. erforderte 8.5 ccm $\frac{1}{10}$ n.-NaOH, ber. 8.41 ccm $\frac{1}{10}$ n.-NaOH

Die Methyl- und Äthylester dieser Säure wurden in der üblichen Weise durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methyl- und äthylalkoholische Lösung der Säure unter Erwärmung hergestellt. Der 2-Methyl-5-naphthoesäure-methylester ist ein hellgelbes, fichtenharzähnlich riechendes Öl, das unter 30 mm bei 183—187° siedet.

0.1900 g Subst.: 0.5424 g CO₂, 0.1055 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₂. Ber. C 78.00, H 6.00.

Gef. » 77.86, » 6.21.

Der Äthylester ist ebenfalls ein gelbliches Öl von schwach Fruchtäther-ähnlichem Geruch. Er siedet bei 203—205° (30 mm). 1 g 2-Methyl-5-naphthoesäure wurde mit 4 ccm Salzsäure spez. Gew. 1.19 und 4 ccm Wasser im Bombenrohr 8 Stdn. auf 220—230° erhitzt. Nach Erkalten wurde der Rohrinhalt ausgeäthert und der Ätherauszug mit Sodalösung geschüttelt. Nach Verdunsten des Äthers blieben 0.4 g β -Methyl-naphthalin zurück, welches durch seinen Schmelzpunkt (32°) und den seines Pikrates (115—116°) gekennzeichnet wurde.

Synthese des 1.6-Naphthalin-dicarbonssäure-dimethylesters.
2.5-Naphthonitril-sulfonsaures Kalium.

22.3 g 2.5-Naphthylamin-sulfonsäure wurde in der berechneten Menge verdünnter Sodalösung gelöst, dann mit einer Lösung von 7.6 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser versetzt. Dieses Gemisch wurde unter Eiskühlung langsam in 180 g 20-proz. Schwefelsäure eingetragen. Es trat bald sandige Abscheidung des Diazoniumsalzes ein, die sich auf Zusatz von wenig Alkohol und Äther vergrößerte. Das Salz wurde abgesaugt, in wenig Wasser aufgeschlämmt und in eine vorher bereitete, heiße Kupfercyanür-Lösung (50 g Kupfersulfat, 64 g Cyankalium, 300 ccm Wasser) eingetragen. Nach Beendigung der stürmischen Stickstoffentwicklung wurde noch kurze Zeit auf dem Drahtnetz erhitzt, nach Erkalten mit Schwefelsäure versetzt und das ausgeschiedene Kupfercyanür heiß abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade konzentriert. Nach Erkalten schied sich daraus das Kaliumsalz der 2.5-Naphthonitril-sulfonsäure in langen Nadeln ab, das durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wurde. Ausbeute 8 g = 30%.

0.2912 g Sbst.: 0.0646 g K_2SO_4 .

$C_{11}H_6O_4NSK$. Ber. K 6.95. Gef. K 7.19.

2.5-Naphthalin-dinitril.

2.7 g 2.5-naphthonitril-sulfonsaures Kalium wurden mit 3.2 g Cyankalium fein verrieben und unter Einleitung eines lebhaften Kohlen säurestroms trocken destilliert. Das Reaktionsprodukt sublimierte als gelber Nebel in die Vorlage und verdichtete sich darin zu feinen, langen Nadeln. Ausbeute 0.5 g = 25%. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, wurde es in kurzen, farblosen Nadeln erhalten. Schmp. 208—210°.

0.1190 g Sbst.: 0.3531 g CO_2 , 0.0389 g H_2O .

$C_{12}H_6N_2$. Ber. C 80.90, H 3.37.

Gef. » 80.92, » 3.66.

Das 2.5-Naphthalin-dinitril ist jedenfalls identisch mit dem von Darmstädter und Wichelhaus¹⁾ aus Monobrom-naphthalin-sulfonsäure dargestellten Dicyannaphthalin vom Schmp. 204°.

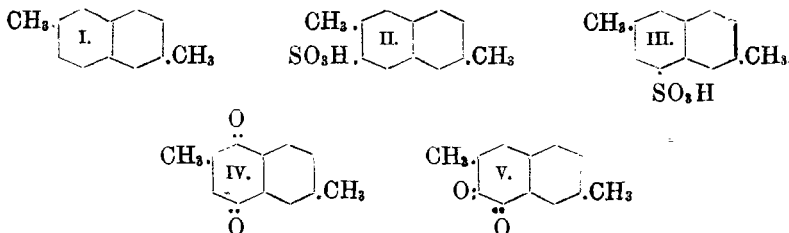
2.5-Naphthalin-dicarbonssäure.

1.2 g Dinitril wurden mit 40 g 40-proz. Kalilauge und 8 ccm Alkohol unter Rückfluß erhitzt. Nach 9 Stdn. war das Dinitril in Lösung gegangen und die Verseifung beendet. Es wurde mit Wasser

¹⁾ A. 152, 309 [1869].

verdünnt und angesäuert. Die Dicarbonsäure fiel als gallertartige Masse aus. Nach Trocknen auf Ton und Umlösen aus Eisessig schmolz sie wie die oben beschriebene Säure bei 310° , ihr mit Dimethylsulfat hergestellter Dimethylester zeigte denselben Schmp. 99° wie der oben beschriebene Körper. Mischprobe ergab keine Schmelzpunkts-erniedrigung.

2.6-Dimethyl-naphthalin (Formel I).



Während die Sulfurierung der Fraktion 260—265° in der Kälte, wie oben beschrieben, zu einer 1.6-Dimethyl-naphthalin-4-sulfonsäure führt, gelangt man zu ganz anderen Ergebnissen, wenn man die Einwirkung der Schwefelsäure in der Wärme vornimmt. Wird die erwähnte Fraktion z. B. mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäure von 98% 3 Stdn. unter Rühren auf 135—140° (Ölbad-Temperatur) erhitzt, so ist der größte Teil der Kohlenwasserstoffe unter erheblicher Dunkelfärbung in Lösung gegangen: Gießt man hierauf die Schmelze auf Eis (70% der angewendeten Schwefelsäuremenge), so beginnt nach einiger Zeit die Ausscheidung einer Sulfonsäure in kleinen Nadeln, die nach 1—2-tägigem Stehen durch Absaugen von den flüssigen Säuren getrennt werden. Diese feste Sulfonsäure unterscheidet sich von dem Derivat des 1.6-Dimethyl-naphthalins vor allem durch ihre Schwerlöslichkeit. Sie läßt sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Schwefelsäure von 20% reinigen, wobei sie oftmals auch in großen, glänzenden Blättern erhalten wird und ist, befreit von ihren flüssigen Isomeren, dann selbst in Wasser ziemlich schwer löslich. Nicht minder auffallend ist die Schwerlöslichkeit ihres Natriumsalzes, das aus kochendem Wasser in großen, glänzenden Blättern erhalten wird. Diese verwittern im Exsiccator oder leichter beim Erwärmen auf 110—120°, wobei sie 5 Moleküle Krystallwasser verlieren.

Beim Erhitzen auf 120° bis zur Gewichtskonstanz verlor das Salz 25.79% H₂O.

Ber. für C₁₇H₁₁SO₃Na + 5H₂O: 25.85 H₂O.

0.2800 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0750 g Na_2SO_4 . — 0.3332 g Sbst.: 0.0901 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{SO}_2\text{Na}$. Ber. Na 8.93. Gef. Na 8.68, 8.77.

Das Amid der neuen Sulfonsäure in der üblichen Weise aus dem trocknen Natriumsalz bereitet, ist in Alkohol schwer löslich, läßt sich aber aus kochendem Eisessig umkrystallisieren, wobei es in kleinen, farblosen Nadelchen erhalten wird, welche nach vorherigem Sintern und Sublimieren bei 265—266° schmelzen.

0.1390 g Sbst.: 7.2 ccm N (21°, 754 mm). — 0.1714 g Sbst.: 8.6 ccm N (21°, 760 mm).

Ber. N 5.93. Gef. N 5.97, 5.83.

Der analytische Befund ergibt demnach wiederum die Sulfonsäure eines Dimethyl-naphthalins; welche mit der 1.6-Dimethyl-naphthalin-4-sulfonsäure nicht zu identifizieren ist. Daß es sich aber nicht etwa um ein Stellungsisomeres dieser Säure handelt, sondern um das Derivat eines neuen Dimethyl-naphthalins ergibt die Spaltung, die wie folgt zu bewirken ist: Das Natriumsalz wird mit Schwefelsäure von 70% übergossen, hierauf auf die erforderliche, bei etwa 190—200 liegende Temperatur erhitzt und mit Wasserdampf ausgeblasen. Hierbei sublimiert der der Sulfonsäure zugrunde liegende Kohlenwasserstoff in weißen Blättchen über, die sich an der Kühlerwand zu harten, nicht mit Wasserdampf schmelzbaren Krusten verdichten. Aus Alkohol lassen sich diese umkrystallisieren und in großen, farblosen Blättern erhalten, welche scharf bei 110—111° schmelzen. Dieser Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem von Baeyer und Villiger¹⁾ beim Abbau des Jonens erhaltenen 2.6-Dimethyl-naphthalin. Hierfür spricht nicht allein die Übereinstimmung der Schmelzpunkte des Körpers und seines Pikrats mit den von seinen Entdeckern ermittelten Zahlen, sondern vor allem auch der Verlauf der Oxydation der Verbindung, welche über das bereits von den genannten Forschern aus der Dimethyl-naphthoesäure gewonnenen 2.6-Dimethyl- α -naphthochinon-(1.4) zur Trimellitsäure führt. Das Chinon wurde hierbei wie folgt erhalten:

5 g Kohlenwasserstoff wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und in der Wärme mit einer konzentrierten Auflösung von 10 g Chromsäure in wäßriger Essigsäure allmählich versetzt. Unter lebhaftem Sieden erfolgt die Oxydation des Dimethyl-naphthalins ohne äußere Wärmezufuhr. Zum Schluß wird noch eine halbe Stunde unter Rückfluß erhitzt und mit 50 ccm Wasser versetzt. Nach dem Erkalten hat sich das Dimethyl-naphthalin- α -naphthochinon in gelben Krusten aus-

¹⁾ B. 32, 2444 [1899].

geschieden, welche aus Essigäther umkrystallisiert und hierbei in schönen, citronengelben Nadelchen vom Schmp. 136—137° erhalten werden (Ausbeute 44 % des Kohlenwasserstoffes). Dieser Körper ist seinem Verhalten und seinem Schmelzpunkt nach unzweifelhaft identisch mit dem von Baeyer und Villiger (loc. cit.) aus der Dimethylnaphthoesäure erhaltenen α -Chinon. Wird er nach der Vorschrift dieser Forscher mit Permanganat behandelt, so erhält man eine in Wasser leicht lösliche Carbonsäure, welche sich als Trimellitsäure identifizieren ließ. Der von seinen Entdeckern gegebenen Beschreibung des 2.6-Dimethyl-naphthalins ist unsererseits der Siedepunkt hinzuzufügen, welcher bei 261—262° (762 mm uncorr.) von uns bestimmt wurde. Den schwachen Geruch nach Orangenblüten, welchen der Kohlenwasserstoff aus dem Jonen aufweisen soll, konnten wir allerdings nicht bestätigen, vielmehr besitzt das 2.6-Dimethyl-naphthalin aus Steinkohlenteer einen ausgesprochenen Anisgeruch.

Es galt nun vor allem, den auffallenden Verlauf der Sulfurierung aufzuklären, welcher je nach der Temperatur bei der Fraktion 260—265° entweder zu einer Sulfonsäure des 1.6- oder des 2.6 Dimethylnaphthalins führt. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Einwirkung der Schwefelsäure auf reines 2.6-Dimethyl-naphthalin in der Kälte und in der Wärme untersucht und festgestellt, daß, während in letzterem Falle die oben beschriebene Sulfonsäure, welche sich in der Folge als eine 2.6.7-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure (Formel II) erwies, entsteht, bei gewöhnlicher Temperatur deren Isomeres, die 2.6.8-($\text{CH}_2:\text{CH}_2:\text{SO}_3\text{H}$)-Säure (Formel III) erhalten wird. Letztere ist aber wesentlich leichter löslich als die β -Verbindung und gelangt beim Arbeiten in der Kälte neben der α -Säure des 1.6 Dimethyl-naphthalins offenbar garnicht zur Abscheidung. Umgekehrt geht dieses beim Sulfurieren über 100° in ein Gemisch leicht löslicher Säuren über, aus denen sich vorläufig ein einzelnes Individuum noch nicht hat isolieren lassen, während das 2.6 Dimethyl-naphthalin unter den gleichen Bedingungen, wie erwähnt, in seine ausgesprochen schwer lösliche β Säure übergeführt wird. Die Konstitution dieser isomeren Sulfonsäuren wurde durch Überführung in die ihnen entsprechenden Dimethyl-naphthole ermittelt. Das aus der Säure II erhaltene Naphthol liefert mit Diazobenzol einen Farbstoff, welcher zum Aminodimethyl naphthol reduziert und hierauf wieder oxydiert, das 2.6-Dimethyl- β -naphthoch non-(3 4) (Formel V) ergibt, so daß Sulfon- und Hydroxyl-Gruppe nur in 7-Stellung stehen können. Das aus der Säure III gewonnene Naphthol liefert mit Diazobenzol sogleich einen Disazofarbstoff, der sich nur aus einem in 8-Stellung hydroxylierten 2.6-Dimethyl-naphthalin erhalten läßt.

Es ist noch eine zweite α -Sulfonsäure des 2.6-Dimethylnaphthalins möglich, welcher die Konstitution 1.2.6 (SO_3H , CH_3 , CH_3) zukommt, und es liegen Andeutungen vor, daß auch diese Säure bei der Behandlung des Kohlenwasserstoffes mit Schwefelsäure in der Kälte entsteht. Sie ist vor allem dadurch ausgezeichnet, daß sie — im Gegensatz zu der 2.6.8-Säure — sich, einmal gebildet, in der Wärme nicht zu der 2.6.7-Säure umlagern kann. Es entsteht nun in der Tat beim Sulfurieren von 2.6-Dimethylnaphthalin, wenn man diesen Vorgang zuerst in der Kälte vornimmt und hierauf in der Wärme die Umlagerung der hauptsächlich entstandenen 2.6.8-Säure in ihr 2.6.7-Isomeres vornimmt, eine leicht lösliche, in flachen Nadeln kristallisierende Säure, doch ist ihre Menge sehr gering, und, da ihr für die Isolierung des Kohlenwasserstoffes keine praktische Bedeutung zukommt, so haben wir vorläufig darauf verzichtet, sie in größeren Mengen zu gewinnen und weiter zu untersuchen.

Zu Vergleichszwecken haben wir endlich auch noch das Phenylhydron des 2.6-Dimethyl- α -naphthochinons (1.4) (Formel IV) dargestellt. Es trägt, wie zu erwarten war, vollständig den Charakter eines Azofarbstoffes, welcher äußerlich zwar sehr ähnlich, selbstverständlich aber nicht identisch mit dem aus der Kupplung des 2.6-Dimethyl-7-naphthols mit Diazobenzol hervorgehenden Farbstoffe ist.

Hinsichtlich der experimentellen Einzelheiten ist ergänzend noch Folgendes zu berichten:

2.6-Dimethyl-8-naphthalin-sulfonsäure.

Zur Darstellung dieser sich vorzugsweise in der Kälte bildenden Sulfonsäure des 2.6-Dimethylnaphthalins wird das Letztere in fein pulverisiertem Zustand mit der gleichen Gewichtsmenge Schwefelsäure 98 % bei einer möglichst 35—40° nicht übersteigenden Temperatur zusammengeknetet. Nach längerem Rühren wird die anfangs steife Masse ziemlich dünnflüssig, um später durch Auskristallisieren der entstandenen Säure wieder zu erstarren. Beim Auflösen in Wasser ergibt sich, daß etwa 60 % des Kohlenwasserstoffes sulfuriert wurden. Zweckmäßig löst man die gesamte Sulfurierung in der Wärme in 2—3 Teilen Schwefelsäure von 30 %, aus welcher nach dem Erkalten die neue Säure in Kristallen gewonnen wird, die unter dem Mikroskop als flache Nadeln und Tafeln untermischt mit wenigen feinen Nadeln der in geringer Menge mit entstandenen 2.6.7-Säure erscheinen. Zur Trennung der beiden Isomeren stellt man am einfachsten die Natriumsalze her und beseitigt die erste und letzte Kristallisation, welche beim Eindampfen ihrer wäßrigen Lösung zur Abscheidung gelangen. Man erhält so in einer Ausbeute von fast 60 % der Theorie das Natriumsalz der obigen Sulfonsäure in Form weißer

Blättchen, welche völlig frei von ihren Isomeren auf diesem Wege wohl nicht gewonnen werden können. Dennoch lassen sich aus diesem Präparat das entsprechende Amid und Naphthol in völliger Reinheit erhalten.

Von größtem Interesse für die Praxis der Gewinnung unseres Kohlenwasserstoffes ist nun das Verhalten der 2.6.8-Säure beim Erwärmen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure. Erhitzt man das eben beschriebene Natriumsalz mit Schwefelsäure von 60° Be (78 % H_2SO_4) auf etwa 133—140°, so findet schon nach kurzer Zeit eine Umlagerung zur β -Sulfonsäure des 2.6-Dimethyl-naphthalins statt. Wählt man die Konzentration der Schwefelsäure bei dem gleichen Verfahren etwas geringer, z. B. 70 %, so findet eine praktisch quantitative Spaltung der 2.6.8-Säure in Kohlenwasserstoff und Schwefelsäure statt, während unter den gleichen Verhältnissen von der 2.6.7-Säure nur etwa $\frac{1}{7}$ aufgespalten wird. Die ersterwähnte Umlagerung kann daher in diesem Falle sehr gut aus aufeinanderfolgender Aufspaltung und Neusulfurierung zu der beständigeren β Form erklärt werden.

2.6-Dimethyl-8-naphthalinsulfamid.

Das Natriumsalz der 2.6.8-Sulfonsäure gibt bei der Behandlung mit PCl_5 ein aus Benzol in dicken Prismen krystallisierendes Chlorid vom Schmp. 105—107°. Dieses mit Ammoniak umgesetzt liefert das Amid, welches aus Eisessig in rosettenförmigen Blättchen vom Schmp. 207° erhalten wird.

0.1742 g Sbst.: 8.8 ccm N (24°, 768 mm). — 0.1390 g Sbst.: 7.2 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{12}H_{13}NO_2S$. Ber. N 5.95. Gef. N 5.83, 5.97.

Bemerkenswert ist gegenüber seinem β -Isomeren die weit größere Löslichkeit des Körpers in allen Lösungsmitteln.

2.6-Dimethyl-7-naphthol.

20 g fein pulverisiertes Natriumsalz der 2.6.7-Säure werden unter Rühren mit 65 g Ätzkali und 10 ccm Wasser verschmolzen. Unter allmählicher Steigerung der Temperatur tritt nach einiger Zeit ein Reaktionsstadium ein, bei welchem die Umsetzung des sulfonsauren Salzes zum Naphthol sich in wenigen Minuten vollzieht. Diese ist unverkennbar dadurch zu beobachten, daß die bis dahin stark schäumende Schmelze zusammenfällt und das entstandene Naphtholkalium in Form öliger Tropfen auf dem überschüssigen Kali schwimmt. Man unterbricht dann zweckmäßig die Schmelze, löst nach dem Erkalten in kaltem Wasser, filtriert von etwas unangegriffenem sulfonsauren

Salz ab und säuert an. Das anfangs schleimig ausfallende Dimethylnaphthol wird in Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren des letzteren im Kohlensäurestrom oder im Vakuum destilliert. Das Destillat krystallisiert aus Toluol in schönen, glänzenden Nadelchen vom Schmp. 173—174° (unkorr.). Ausbeute etwa 40 % der Theorie

0.1310 g Sbst.: 0.4006 g CO₂, 0.0824 g H₂O.

C₁₂H₁₂O. Ber. C 83.72, H 6.98.

Gef. » 83.40, » 7.04.

Benzolazo-2.6-dimethyl-7-naphthol.

Die Kuppelung des soeben beschriebenen Naphthols mit Diazoniumchlorid verläuft völlig normal. Der unlösliche Farbstoff wird in Flocken von leuchtend orangeroter Farbe erhalten, welche aus Essigäther in schönen Nadelchen der gleichen Nuance mit einem Schmelzpunkt von 149—151° krystallisieren. Auch aus kochendem Alkohol lassen sich prächtige Krystallisationen des Farbstoffes in Nadeln erhalten.

0.1426 g Sbst.: 12.5 ccm N (23°, 763 mm).

C₁₈H₁₆N₂O. Ber. N 10.14. Gef. N 10.15.

In wäßrigen Alkalien ist der Farbstoff unlöslich. Seine alkalische Lösung zeigt mit Alkali nur eine geringe Vertiefung, dagegen keinen Umschlag der Farbe.

2.6-Dimethyl-8-naphthol.

Das oben beschriebene Na Salz der 2.6.8-Säure läßt sich unter gleichen oder ähnlichen Versuchsbedingungen noch leichter mit Alkali verschmelzen, als das Salz der 2.6.7-Säure. Der Verlauf der Schmelze ist derjenigen der letztgenannten Säure durchaus ähnlich. Die Ausbeute an reinem Naphthol ist noch etwas besser (etwa 50 %). Auch dieser Körper ist destillierbar, dagegen leichter löslich, als sein β -Isomeres. Aus Petrolbenzin wird er in farblosen Nadelchen vom Schmp. 105—106° (unkorr.) und mit schwachem, guajacol-artigen Geruch erhalten.

0.2094 g Sbst.: 0.6411 g CO₂, 0.1316 g H₂O.

C₁₂H₁₂O. Ber. C 83.72, H 6.97.

Gef. » 83.54, » 7.08.

Benzoldisazo-2.6-dimethyl-8-naphthol.

Versucht man das soeben beschriebene 2.6-Dimethyl-8-naphthol mit Benzoldiazoniumchlorid in alkalischer Lösung zu kuppeln, so entsteht, selbst bei Vermeidung überschüssigen Alkalis und bei Anwendung von weniger als einem Molekül des Diazokörpers auf ein

Molekül des Naphthols stets ein Disazofarbstoff, welcher zunächst in Form eines schokoladenfarbenen Pulvers ausfällt. Beim Umkrystallisieren des rohen Farbstoffes z. B. aus Essigäther werden stahlblaue Nadelchen des Disazokörpers erhalten, während die Mutterlaugen stark dunkel gefärbt sind und die Nebenerzeugnisse der Kuppelung in leider schwer zu reinigender Form enthalten. Durch vorsichtige Behandlung des Rohfarbstoffes mit kalter, verdünnter Natronlauge hat sich allerdings ein in Alkali leicht löslicher, orangeroter Farbstoff in geringer Menge gewinnen lassen, der aus verdünntem Alkohol in auffallend hellen Blättchen vom Schmp. 118—120° erhalten wurde. Diese Verbindung, welche in Alkohol unter sichtlicher Farbvertiefung löslich ist, stellt vermutlich den Monoazofarbstoff, das Benzolazo-2.6-dimethyl-8-naphthol, dar, doch gestattete die äußerst geringe Ausbeute bisher noch nicht seine eingehende Untersuchung. Der Disazofarbstoff ist in kaltem Essigäther und Alkohol ziemlich schwer löslich und wird aus beiden Mitteln in der Wärme in stahlblauen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 191° (unkorr.) erhalten. Seine alkoholische Lösung zeigt eine violettrote Nuance, die mit Alkali in ein tiefes Kirschrot umschlägt; in wäßrigen Alkalien ist der Farbstoff unlöslich.

0.2100 g Sbst.: 26.6 ccm N (22°. 758 mm).

$C_{24}H_{20}ON_4$. Ber. N 14.73. Gef. N 14.62.

Das Verhalten des 2.6-Dimethyl-8-naphthols bei der Kuppelung erinnert an die von K. v. Auwers und F. Michaelis¹⁾ beobachtete Neigung der Phenole mit *meta*-ständigem Methyl Disazofarbstoffe zu bilden, wie sie z. B. beim *symm. m*-Xylenol auftritt. Auch in unserem Falle scheint die Stellung des Methyls zum Hydroxyl in Verbindung mit der Gruppierung der Kohlenstoffatome im Naphthalinkern von ausschlaggebender Bedeutung für die Kuppelungsfähigkeit unseres Naphthols zu sein. Gleichzeitig ist die Bildung des Disazofarbstoffes ein Beweis für die Konstitution des Naphthols, da nur allein das in 8- bzw. der damit identischen 4-Stellung hydroxylierte 2.6-Dimethyl-naphthalin zur Bildung eines Disazofarbstoffes befähigt ist.

Benzolazo-2.6-dimethyl-5-naphthol
(Phenylhydrazon des 2.6-Dimethyl- α -naphthochinons-(1.4)).

Werden 2 g des oben beschriebenen 2.6-Dimethyl- α -naphthochinons-(1.4) in etwa 30 ccm Essigsäure von 50 % auf dem Wasserbade erwärmt und mit einer Auflösung von 2 g Phenylhydrazin in der gleichen Säure versetzt, so geht zunächst alles in Lösung; aber schon

¹⁾ B. 47, 1275 [1914].

nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung dunkelroter Nadeln und nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde kann die Reaktion als beendet angesehen werden. Der nach dem Erkalten fast vollständig auskristallisierte Farbstoff wird aus Essigäther in schönen orangeroten Nadelchen von feuriger Nuance erhalten, welche bei etwa $240-241^{\circ}$ unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen. Er ist in den meisten Lösungsmitteln auch in der Wärme schwer löslich; von verdünnter Natronlauge wird er in der Kälte kaum, in der Wärme spurenweise aufgenommen, wobei eine schwach violette Lösung entsteht. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Alkali, so schlägt deren orangerote Färbung in ein bläulichiges, feuriges Fuchsinrot um.

0.1254 g Sbst.: 11.2 ccm N (22° , 766 mm).

$C_{18}H_{16}N_2O$. Ber. N 10.14. Gef. N 10.42.

2.6-Dimethyl- β -naphthochinon-(3.4) (Formel V.).

Das Verhalten der 2.6.7-Dimethyl-naphthalin sulfonsäure gegen Na-Amalgam läßt keinen eindeutigen Schluß auf die Konstitution der Säure zu, denn, obwohl in der Kälte ziemlich beständig gegen das reduzierende Agens, findet doch schon bei schwachem Erwärmen eine erhebliche Abspaltung der Sulfogruppe statt, so daß ein Schluß, ob letztere in α - oder β -Stellung steht, nicht wohl möglich ist.

Unter diesen Umständen war eine schärfere Beweisführung zur Ermittlung der Konstitution der Säure erforderlich. Diese fand sich in dem Verhalten des aus der Sulfosäure leicht erhältlichen Naphthols. Das aus letzterem dargestellte Benzolazo-dimethyl-naphthol wurde wie folgt zum Amino-dimethyl-naphthol reduziert und die salzsaure Lösung der Base in dem gleichen Arbeitsgang zum Chinon oxydiert. Letzteres erwies sich unverkennbar als ein β -Naphthochinon, welches aus dem 2.6-Dimethyl-naphthalin allein nur durch Substitution der mit einander identischen 3.4- oder 7.8-Kohlenstoffatome abgeleitet werden kann.

Zur Bereitung des β -Chinons löst man den oben beschriebenen Farbstoff, das Benzolazo-dimethyl-7-naphthol in Eisessig unter Erwärmen, setzt unter Anwendung eines Überschusses salzsaure Zinnchlorürlösung hinzu und fährt unter häufigem Schütteln mit dem Erwärmen fort, bis der Farbstoff entfärbt und alles farblos in Lösung gegangen ist. Hierauf wird durch Zink entzintt, von dem ausgeschiedenen Zinn abgesaugt und nach schnellem Abkühlen sogleich mit der auf 1 Mol. Sauerstoff berechneten Menge Bichromat in verdünnter Schwefelsäure versetzt. Hierdurch findet, ohne daß das mit entstandene Anilin sonderlich angegriffen zu werden scheint, sogleich die Ausscheidung des Chinons in braunroten Flocken statt, welche ausge-

äthert und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Man erhält so prachtvolle, rubinrote Nadeln, welche bei 151—152° (unkorr.) schmelzen und in jeder Beziehung den Charakter eines β -Naphthochinons aufweisen. Als solches sind sie auch, im Gegensatz zum 2.6-Dimethyl- α -naphthochinon-(1.4), nicht mit Wasserdampf flüchtig.

0.1138 g Subst.: 0.3220 g CO₂, 0.0520 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₂. Ber. C 77.42, H 5.38.

Gef. » 77.17, » 5.11.

Für die Praxis der Gewinnung der beiden Dimethyl-naphthaline¹⁾ ist noch Folgendes bemerkenswert:

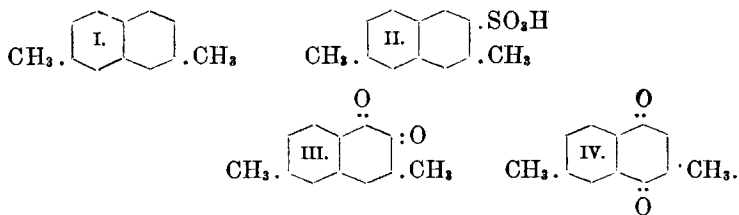
Während für die Darstellung des 1.6-Isomeren die eben erwähnte Fraktion 260—265° das gegebene Ausgangsmaterial bildet, ist es nicht erforderlich, ja nicht einmal vorteilhaft, diese flüssige Fraktion zur Gewinnung größerer Mengen von 2.6-Dimethyl-naphthalin heranzuziehen. Zweckmäßig bedient man sich hierzu eines Gemisches fester Kohlenwasserstoffe, wie es z. B. bei starkem Abkühlen der erwähnten Fraktion zur Abscheidung gelangt oder besser, wie es beim Abblasen der bei der Darstellung des 1.6-Isomeren abfallenden flüssigen Sulfonsäuren erhalten wird. Bei der Zerlegung der letzteren findet nun bereits eine Trennung in flüssige und feste Anteile in gewissem Umfange in der Weise statt, daß mit Wasserdampf zunächst die flüssigen Kohlenwasserstoffe, deren Säuren leichter zerlegbar sind, übergehen, worauf Destillate folgen, welche schon bei geringer Abkühlung feste Ausscheidungen zeigen, von denen leicht größere Mengen auf diesem Wege gewonnen werden können.

Noch ergiebiger gestaltet sich die Gewinnung dieser festen Kohlenwasserstoff-Gemische, wenn man die flüssigen Sulfonsäuren vor der Zerlegung einige Stunden auf 150—160° erhitzt. Hierbei lagern sich die Sulfonsäuren der flüssigen Kohlenwasserstoffe — wie ja auch aus dem Verhalten des 1.6-Dimethyl-naphthalins hervorgeht — in schwer zerlegbare β Säuren um, während die festen Kohlenwasserstoffe, wie z. B. das 2.6-Isomere, zwar auch Sulfonsäuren bilden, welche der β -Reihe angehören, die aber doch noch verhältnismäßig leicht gespalten werden können. Es kann somit aus ein und demselben Ausgangsmaterial zugleich das 1.6- und das 2.6-Dimethyl-naphthalin unschwer gewonnen werden. Die auf die eine oder andere Weise gewonnenen festen Kohlenwasserstoffe stellen weiße, krystallinische Massen dar, welche etwa bei 50—60° schmelzen, in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heißem leicht löslich sind und aus letzterem unter geringer Erhöhung des Schmelzpunktes wieder auskrystallisieren. Sie sind

¹⁾ Vergl. Anmeldung G. 44258 der Ges. f. Teerverwertung.

ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die Gewinnung des 2.6-Dimethyl-naphthalins, ja letzteres ist in ihnen häufig so angereichert, daß es durch wiederholtes Umkrystallisieren rein erhalten werden kann. So wurden beispielsweise aus 349 g festen, beim Abblasen der flüssigen Sulfonsäuren aus der Darstellung des 1.6-Isomeren erhaltenen Kohlenwasserstoffe durch viermaliges Umkrystallisieren aus je etwa der doppelten Menge Alkohol 108 g 2.6-Dimethyl-naphthalin in großen, schönen Blättern vom scharfen Schmp. 109.5—111° erhalten. Andererseits ergaben 100 g dieses Ausgangsmaterials bei 135—140° 2 Stdn. wie oben sulfuriert, schließlich 46 g, d. i. 20.6 % reines, trockenes Na-Salz der 2.6.7-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure. Demgegenüber konnten aus 500 g der Fraktion 260—265° nur etwa 31 g, d. i. 2.7 % des gleichen Salzes durch heiße Sulfurierung usw. unmittelbar erhalten werden.

2.7-Dimethyl-naphthalin (Formel I).



Wird in der soeben beschriebenen Weise aus den festen Kohlenwasserstoffen, welche bei der Gewinnung des 1.6-Dimethyl-naphthalins aus den flüssigen Sulfonsäuren als Nebenerzeugnis entfallen, das 2.6-Isomere der 2.6.7-Säure abgeschieden, so entstehen neben dieser auch hierbei wieder flüssige Sulfonsäuren, welche sich weder vom 2.6-, noch viel weniger vom 1.6-Dimethyl-naphthalin ableiten können. Bläst man sie ab, so erhält man abermals feste Kohlenwasserstoffe mit niedrig liegendem Schmelzpunkt, die auf dem Wege der Krystallisation nicht weiter gereinigt werden können, in denen aber logischerweise der oder die Begleiter des 2.6-Isomeren besonders angereichert sein müssen. Werden diese Körper abermals der Sulfurierung und zwar in der Kälte unterworfen, so wird, wie oben gezeigt, das noch vorhandene 2.6-Isomere in seine leicht lösliche 2.6.8-Säure übergeführt. Um so überraschender war es, daß trotzdem hierbei Sulfonsäuren entstanden, welche in verdünnter Schwefelsäure verhältnismäßig schwer löslich waren und deren Natriumsalz in seinen ersten Krystallisationen schöne, einheitliche Formen in Gestalt flacher, wohl ausgebildeter Nadeln aufwies. Die Zerlegung dieses sulfonsauren Salzes ergab einen

Kohlenwasserstoff, der aus Alkohol in kleinen, weißen Blättchen vom Schmp. 96—97° erhalten wurde, die mit den Krystallen des 2,6-Dimethyl-naphthalins eine starke Depression des Schmelzpunktes ergaben. Dieser Körper hat sich als 2,7-Dimethyl-naphthalin (Formel I) erwiesen. Seine Konstitutionsbestimmung haben wir in der Weise durchgeführt, daß wir ihn durch Oxydation in das Chinon (Formel IV) überführten, welches den unverkennbaren Charakter eines *p*-Chinons aufwies. Bei seiner Aufspaltung durch Permanganat erhielten wir Trimellitsäure, welche wir durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifizierten. Da damit die Stellung des einen Methyls gegeben ist und die α -Stellungen im zweiten Kern durch Sauerstoff besetzt sind, ergeben sich nur zwei Möglichkeiten für die Konstitution des Kohlenwasserstoffs; die eines 2,6- oder eines 2,7-Dimethylderivats. Da erstere durch die Existenz des 2,6-Isomeren vorweg genommen ist, bleibt nur die zweite für unseren Kohlenwasserstoff übrig.

Die bei unseren Versuchen gemachten Beobachtungen geben wir wie folgt wieder:

Zur Gewinnung des 2,7-Dimethyl-naphthalins werden die vom 2,6-Isomeren mit Hilfe der 2,6,7-Säure befreiten, festen Kohlenwasserstoffe möglichst zerkleinert und mit der gleichen Menge Schwefelsäure von 98% bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur unter Rühren 2—3 Stdn. sulfuriert, worauf man die gebildete zähflüssige Sulfonsäure in 2—3 Tln. Schwefelsäure von 30% löst und auskrystallisieren läßt. Diese so gewonnenen Krystalle sind indessen nicht einheitlich, sondern bestehen aus einem Gemisch mindestens zweier Sulfonsäuren des 2,7-Dimethyl-naphthalins, von denen die eine sich in reiner Form isolieren und als 2,7-Dimethyl-naphthalin-3-sulfonsäure (Formel II) hat charakterisieren lassen. Für die Gewinnung des Kohlenwasserstoffs ist dieser Umstand ohne Bedeutung, dagegen ist nicht zu übersehen, daß die Rohsäure auch geringe Mengen 2,6-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure enthält, welche sich nur schwierig entfernen läßt, und bedingt, daß der aus den Sulfonsäuren abgespaltene Kohlenwasserstoff in der Regel einige Male durch Umkrystallisieren gereinigt werden muß. Die Aufarbeitung der Rohsäure ist die übliche. Man verwandelt auch hier zweckmäßig in das Natriumsalz, dessen erste Krystallisation meist einheitlich in Nadeln oder länglichen Blättern auskrystallisiert. Im Interesse der Ausbeute sind aber auch die späteren Krystallausscheidungen, obwohl nicht einheitlicher Natur, aus den obigen Gründen wohl verwendbar. Die Zerlegung des sulfonsauren Salzes erfolgt verhältnismäßig leicht bei etwa 150—160°. Der übergeblasene Kohlenwasserstoff wird zunächst in zusammengeschmolzenen Massen erhalten, welche beim Umkrystalli-

sieren aus Alkohol in Form weißer, glänzender Blättchen gewonnen werden, deren Schmelzpunkt anfänglich bei 92—94° zu liegen pflegt, sich aber verhältnismäßig leicht auf die nicht mehr überschreitbare Höhe von 96—97° (unkorr.) hinauftreiben läßt. Die Ausbeute ist schwankend und beträgt gewöhnlich 7—8 % des Ausgangsmaterials. Jedenfalls ist sie wesentlich geringer als die an 2.6-Dimethylnaphthalin, dessen Menge fast das Vierfache ausmacht.

0.1288 g Sbst.: 0.4359 g CO₂, 0.0906 g H₂O.

C₁₃H₁₂. Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.30, » 7.87.

Das 2.7-Dimethylnaphthalin ist in kaltem Alkohol und Eisessig ziemlich schwer, in Benzol-Kohlenwasserstoffen leicht löslich, zeigt aber gegenüber dem 2.6-Isomeren allgemein eine größere Löslichkeit in den verschiedensten Mitteln. Es siedet unzersetzt unter einem Barometerstand von 758 mm bei 262° (unkorr.), also praktisch bei etwa derselben Temperatur wie das 2.6-Derivat. Von letzterem unterscheidet es sich durch seinen Geruch, der als schwach aromatisch (etwas an Benzaldehyd erinnernd) bezeichnet werden kann. Mit Pikrinsäure bildet es ein in hellgelben Nadeln krystallisierendes Pikrat, welches bei 135—136° schmilzt. Über einige Derivate des Kohlenwasserstoffes, welche teils zur Ermittlung seiner Konstitution, teils zur Aufklärung seines Verhaltens bei der Sulfurierung hergestellt wurden, ist folgendes zu berichten:

2.7-Dimethylnaphthalin-3-sulfonsäure (Formel II).

Das 2.7-Dimethylnaphthalin unterscheidet sich dadurch von seinen zwei Isomeren, daß es sowohl in der Kälte wie in der Wärme bei der Behandlung mit Schwefelsäure mindestens zwei, ungefähr in der gleichen Menge entstehende Sulfonsäuren bildet, von denen sich die eine als 2.7.3-Säure hat erkennen lassen. Zu ihrer Darstellung erhitzt man z. B. gleiche Teile des Kohlenwasserstoffes und Schwefelsäure von 98° auf dem Wasserbade einige Stunden, wobei fast völlige Lösung eintritt. Die freie Säure läßt sich durch Umkrystallisieren aus verdünnter Schwefelsäure reinigen, aus welcher sie schließlich in schwerförmigen, perlmutterglänzenden Krystallen erhalten wird. Ihr Natriumsalz, welches sich unschwierig aus dem Natriumsalz der Rohsäure durch fraktionierte Krystallisation erhalten läßt — wobei es als das schwerlöslichste zuerst auskrystallisiert —, bildet schöne, büschelförmig gruppierte Nadeln, bisweilen auch längliche Blätter, welche (vermutlich) 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das beim Erwärmen auf etwa 100° abgegeben wird.

0.1911 g Sbst. (bei 150° getr.): 0.0519 g Na₂SO₄.

C₁₂H₁₁SO₂Na. Ber. Na 8.92. Gef. Na 8.81.

Da, wie mehrfach erwähnt, diese Säure sowohl in der Kälte wie in der Wärme aus dem Kohlenwasserstoff erhalten wird und aus verdünnter Schwefelsäure auskrystallisiert, so war zu vermuten, daß sie sich auch in der rohen, bei der Gewinnung des 2.6 Isomeren erhaltenen 2.6.7-Säure finden würde. Dies ist nun in der Tat der Fall. Bei der Reinigung der letzteren Säure (z. B. aus Schwefelsäure von 20%) findet sich in den Mutterlaugen die oben beschriebene Sulfonsäure des 2.7-Dimethyl-naphthalins. Bei längerem Stehen dieser Laugen krystallisiert sie oftmals in auffallend reiner Form aus, oder wird aus ihnen durch vorsichtigen Zusatz von konz. Schwefelsäure zur Abscheidung gebracht. Sie kann vorteilhaft auf 2.7-Dimethyl-naphthalin verarbeitet werden. Endlich ist letzteres auch dadurch erhalten worden, daß man die rohe 2.6.7-Säure in ihr Natriumsalz überführte, dieses fraktioniert krystallisierte und die Säuren des 2.7-Dimethyl-naphthalins aus den letzten Krystallisationen gewann.

Das Amid, wie üblich dargestellt, krystallisiert in wohlausgebildeten Nadeln, welche bei 197—198° schmelzen.

0.2229 g Sbst.: 12.2 ccm N (22°, 766 mm).

$C_{12}H_{13}O_2NS$. Ber. N 5.95. Gef. N 6.22.

2.7-Dimethyl-3-naphthol.

10 g sulfonsaures Salz wurden, wie früher beschrieben, mit 50 g Kali und 10 ccm Wasser im Nickeltiegel verschmolzen. Das Ende der Reaktion ist an der Ausscheidung des dunkleren Naphtholates sehr scharf zu erkennen. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten in Wasser gelöst, das Naphthol mit Schwefelsäure ausgefällt, mit Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Petrolbenzin versetzt, worauf das Naphthol langsam in Rosetten auskrystallisierte. Nach einmaligem Umlösen aus heißem Toluol wurde es in weißen, lanzettförmigen Kryställchen erhalten. Schmp. 171—172°. Ausbeute 3.5 g.

0.1271 g Sbst.: 0.3900 g CO_2 , 0.0800 g H_2O .

$C_{12}H_{12}O$. Ber. C 83.72, H 6.98.

Gef. > 83.68, > 7.04.

Benzolazo-2.7-dimethyl-3-naphthol.

Beim Kuppeln mit Diazobenzolchlorid liefert das 2.7-Dimethyl-3-naphthol einen leuchtend orangeroten Farbstoff, der aus Essigäther in schönen, bronzeglänzenden Nadeln krystallisiert. Schmp. 183—184°. Der Farbstoff ist in kalter Alkalilauge unlöslich, seine alkoholische Lösung zeigt auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge eine schwache Farbvertiefung, aber keinen Umschlag.

0.1276 g Sbst.: 11.3 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{18}H_{16}ON_2$. Ber. N 10.14. Gef. N 10.06.

2.7-Dimethyl- β -naphthochinon-(3.4) (Formel III).

2 g des soeben beschriebenen Azofarbstoffes wurden in 60 ccm heißem Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 5 g Zinnchlorür in 40 ccm Salzsäure (1.19) versetzt. Unter Umschütteln tritt schnell völlige Entfärbung ein. Beim Erkalten schied sich das zinnfreie Reduktionsprodukt in weißen Blättchen ab, die abgesaugt wurden. Ausbeute 1.8 g.

1 g des nicht weiter gereinigten Amino-naphthol-chlorhydrates wurde in 15 ccm verdünnter Schwefelsäure aufgeschlämmt und unter Eiskühlung mit etwas überschüssiger Chromsäurelösung versetzt, worauf sich das Oxydationsprodukt sofort in gelbbraunen Flocken ausschied. Es wurde abgesaugt, auf Ton getrocknet und durch Umkrystallisieren aus 20 ccm Essigäther in derben, prismatischen, braunroten Krystallen erhalten. Schmp. 152–153°. Ausbeute 0.4 g.

0.1409 g Sbst.: 0.3978 g CO₂, 0.0666 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₂. Ber. C 77.42, H 5.38.

Gef. » 77.00, » 5.29.

Der Körper zeigt völlig das Verhalten eines β -Naphthochinons und ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Seine Bildung aus dem 2.7-Dimethyl-naphthol und der diesem entsprechenden 2.7-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure kennzeichnet letztere als eine β -Verbindung und zwar als die allein mögliche 2.7-Dimethyl-naphthalin-3-sulfonsäure.

2.7-Dimethyl- α -naphthochinon-(1.4) (Formel IV).

Ein Isomeres des soeben beschriebenen β -Chinons entsteht aus 2.7-Dimethyl-naphthalin mit derselben Leichtigkeit wie das α -Chinon des 2.6-Isomeren: 3 g 2.7-Dimethyl-naphthalin wurden in etwa 25 ccm Eisessig durch Zutropfen einer Lösung von 6 g Chromsäure in Eisessig in der Wärme oxydiert. Nach 20 Minuten war die Reaktion beendet, worauf mit dem doppelten Vol. Wasser versetzt und das ausgeschiedene citronengelbe Chinon abgesaugt wurde. Durch Umkrystallisieren aus Essigäther erhielt man gelbe Nadeln vom Schmp. 114–115° (Ausbeute 1 g).

0.1505 g Sbst.: 0.4248 g CO₂, 0.0750 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₂. Ber. C 77.42, H 5.38.

Gef. » 76.98, » 5.58.

Das Chinon ist ein vollständiges Analogon des 2.6-Dimethyl- α -naphthochinons und wie dieses mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird es nach Baeyer und Villiger (loc. cit.) mit Permanganat behandelt,

so erhält man unschwierig Trimellitsäure vom Schmp. 229—230°, deren Identität auch durch den Mischschmelzpunkt mit der gleichen Säure anderer Herkunft festgestellt wurde. Wie bereits erwähnt, beweist dieser Verlauf des Abbaues des Kohlenwasserstoffes seine Konstitution als die eines in 2- und 7-Stellung methylierten Derivates des Naphthalins.

Mit der Auffindung der 3 Dimethyl-naphthaline werden auch in gewissen technischen Fragen wichtige Aufschlüsse erhalten: Das Interesse der Technik geht bekanntlich darauf hinaus, die ölige Beschaffenheit der Fraktionen des Steinkohlenteers bis hinauf zu den über 300° siedenden Bestandteilen möglichst zu erhalten, denn die praktische Bedeutung der Teeröle liegt in mehrfacher Beziehung in der durch ihren Aggregatzustand bedingten Beschaffenheit. Im Gegensatz zu anderen, der Menge nach beträchtlicheren Fraktionen galten nun lange Zeit die zwischen Naphthalin und etwa dem Fluoren (220—290°) siedenden Teeröle als arm, ja als praktisch frei von festen, über Zimmertemperatur schmelzenden Körpern und wurden als Verflüssigungsmittel für andere zu Krystallauscheidungen neigenden Fraktionen oft benutzt. Nach der jetzt beträchtlich erweiterten Kenntnis von der Zusammensetzung dieser Öle, zeigt sich, daß auch sie von der allgemeinen Regel keine Ausnahmen machen und in der Hauptsache aus festen Körpern bestehen. Nur zwei ihrer Einzelindividuen, das α -Methyl-naphthalin und das 1.6 Dimethyl-naphthalin sind echte Öle, während alle übrigen, das β -Methyl-naphthalin, das 2.6 und 2.7-Dimethyl-naphthalin, Ace-naphthen, Biphenylenoxyd feste Körper mit ziemlich hoch liegenden Schmelzpunkten darstellen. Nur die starken, auch durch den Versuch mit den reinen Körpern leicht nachweisbaren Schmelzpunktsdepressionen ihrer Gemische bewirken, daß in der Tat in der erwähnten Fraktion ein Öl mit großer Kältebeständigkeit vorliegt.

Aber auch in einer anderen Beziehung ist die Kenntnis von den physikalischen Konstanten der homologen Naphthaline von Bedeutung. Es ist, wie wir auch oben schon andeuteten, eine technisch wichtige Aufgabe, die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers zu verflüssigen, und neuerdings hat man mit Erfolg begonnen, das leicht zugängliche und in überreichlichen Mengen vorhandene Naphthalin in flüssige Erzeugnisse überzuführen. Eine von diesen hier nicht näher zu behandelnden Verfahren grundverschiedene Lösung des Problems würde u. E. darin liegen, daß es gelänge, das Naphthalin auf einfache, wirtschaftlich verwendbare Weise in seine Homologen überzuführen (wobei man natürlich nicht an Fittigsche oder Friedel-

Kraftsche Synthesen denken kann)¹⁾. Diese Homologen würden nach allem, was wir nunmehr über ihre Eigenschaften wissen, unzweifelhaft als solche oder mindestens im Gemisch mit einander ein Öl darstellen, welches für die verschiedensten Verwendungszwecke brauchbar und daher technisch von hohem Wert sein würde.

51: R. Weißgerber: Über das 2,3-Dimethyl-naphthalin im Steinkohlenteer.

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

(Eingegangen am 21. November 1918.)

Gelegentlich der in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Versuche wurde bei der Aufarbeitung der flüssigen Sulfonsäuren, welche bei der Gewinnung des 2,6-Dimethyl-naphthalins neben dessen schön krystallisierender 2,6,7-Säure erhalten worden waren, eine isomere Sulfonsäure in kleiner Menge isoliert, die durch die einheitliche Form ihres gut krystallisierenden Natriumsalzes aufgefallen war. Sie wurde in üblicher Weise gespalten und ergab einen festen, in großen, farblosen Blättern krystallisierenden Kohlenwasserstoff vom Schmp. 104—105°, der weder mit dem 2,6, noch mit dem 2,7-Dimethyl-naphthalin identisch war, (mit beiden Körpern ergab er starke Schmelzpunkt-Depressionen) im übrigen aber sich ganz wie ein Dimethyl-naphthalin verhielt. Vergebens versuchte ich, diesen neuen Kohlenwasserstoff ein zweites Mal und in größerer Menge zu erhalten: So oft ich später auch die Natriumsalze jener flüssigen Sulfonsäuren oder der aus den abgeblasenen Kohlenwasserstoffen erneut bereiteten Sulfonsäuren darstellte, erhielt ich doch stets nur gemischte Krystallisationen, in denen vor allem sich stets das 2,7-Isomere und natürlich auch noch weitere Mengen des 2,6-Dimethyl-naphthalins vorfanden. Hiernach konnte das erst erwähnte einheitliche Sulfonsäuresalz offenbar nur unter Zufallsbedingungen zur Abscheidung gelangt sein.

Fast 2 Jahre waren seit meiner Beobachtung vergangen, als ich in einem der letzten Hefte der Berichte (B. 51, 1603) die interessante Arbeit von G. Schroeter, L. Lichtenstadt und D. Irineu über das Guajac-Harz kennen lernte und in ihr eine Beschreibung sowoh

¹⁾ Denselben Gedanken verfolgt eine Arbeit von Franz Fischer und Wilhelm Schneider, Ges. Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, 1. Bd., S. 227. Verflüssigung von Naphthalin durch Alkylierung.