

leitenden Salzen aber nur an eine Ionenart, so daß eine funktionale Differenzierung der Ionen im Gitter eintritt. Die eine Ionenart hat mit der Elektrizitätsleitung nichts zu tun, die andere Ionenart besorgt dagegen sowohl den Elektronen- wie auch den Ionen-Transport. Die Ionenart, die mit der Elektrizitätsleitung nichts zu tun hat, ist fest in das Gitter eingebaut, die andere Ionenart dagegen locker.

6. Der verschiedene Temperatur-Koeffizient der Metalle und der metallisch leitenden Salze wird auf die funktionale Differenzierung der Ionen im Gitter zurückgeführt.

7. Es wurde eine Deutung der Gleichrichter-Wirkung der Krystall-Dektoren auf Grund derselben Differenzierung gegeben.

8. Einige wichtige Versuche K. Bäckers am Kupfer(I)-jodid wurden gedeutet.

### 154. J. Herzenberg und S. Ruhemann: Über die aromatischen und hydro-aromatischen Verbindungen des Braunkohlen-Teeres.

[Aus d. Institut d. Gesellschaft für Braunkohlen- u. Mineralöl-Forschung an d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 24. Februar 1927.)

#### I. Die hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe des Mittelöles.

(Bearbeitet von F. Wichterich<sup>1)</sup>).

Trotz der großen Bedeutung, welche den hydro-aromatischen Verbindungen des Braunkohlen-Teeröles, insbesondere den partiell hydrierten, sowohl hinsichtlich der technischen Verwendbarkeit der Teeröle, als auch ihres Verhaltens bei der Raffination, zukommt, war über ihre Konstitution, sowie über ihr chemisches Verhalten bisher nur wenig bekannt geworden. Die einzige ältere, systematische Untersuchung von Heusler<sup>2)</sup>, die an einem Schwelteer (Rolle-Ofen) vorgenommen wurde, ergab eine nur geringe Menge von „Naphthenen“, ohne daß es gelang, eines dieser Cycloparaffine zu isolieren oder näher zu charakterisieren, während die von ihm angewandten Methoden der Terpen-Chemie zum Nachweis von Terpenen oder ihnen nahe verwandten Verbindungen zu völlig negativen Ergebnissen führten.

In den letzten Jahren hatten Ruhemann und seine Mitarbeiter den Nachweis erbracht, daß, zumindest im Generator-Teer, die Menge der ungesättigten hydro-aromatischen Verbindungen keineswegs so gering sein konnte, wie man nach den älteren Untersuchungen annehmen mußte. Darauf wies nicht allein das Verhalten der Neutralöle gegenüber Mercuriacetat<sup>3)</sup> hin, sondern auch die an denselben beobachteten Autoxydations-Erscheinungen, welche analog den an einem terpen-reichen Kienöl<sup>4)</sup> eingehend studierten Erscheinungen verliefen. Die nach dem Ausschütteln der Neutralöle mit Ferrocyanwasserstoffsäure erhaltenen, farblosen Ferrocyanate ergaben ferner bei ihrer Zersetzung ein intensiv blau gefärbtes Öl, dessen färbendes Prinzip von Ruhemann und Herzenberg<sup>5)</sup> durch spektrophotometrische Untersuchungen als identisch erkannt wurde mit dem aus Gurjunen durch Dehydrierung erhaltenen Azulen. Weitere Untersuchungen

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dr.-Ing.-Dissertat. von F. Wichterich, vorgelegt der Techn. Hochschule Berlin am 23. Juni 1926.

<sup>2)</sup> B. **25**, 1675 [1892].

<sup>3)</sup> Ruhemann und Benthin, „Braunkohle“ **23**, 765 [1925].

<sup>4)</sup> Ruhemann und Epple, B. **59**, 294 [1926]. <sup>5)</sup> B. **58**, 2249 [1925].

zeigten, daß dieser blaue Kohlenwasserstoff, der dem Braunkohlenteer-Neutralöl seine eigentümliche Farbe verleiht, aus ursprünglich im Teer enthaltenen Sesquiterpenen (wahrscheinlich vom Gurjunen-Typus) während des Schwelgvorganges entsteht, wobei, ebenso wie bei der Bildung aus reinen Sesquiterpenen, Dehydrierungsvorgänge maßgebend sein dürften.

Nachdem durch diese Arbeiten ein Einblick in die Art und die Menge der partiell hydrierten hydro-aromatischen Verbindungen des Braunkohlenteeres gewonnen worden war, schien eine systematische, eingehende Durchforschung der Öle von Wert zu sein, bei welcher nicht allein die ursprünglichen Verbindungen, sondern auch die im Verlaufe des Schwelprozesses wohl zum größten Teile durch Dehydrierung und Zersetzung gebildeten aromatischen Kohlenwasserstoffe untersucht werden sollten. Daß hierbei Dehydrierungsvorgänge im erheblichen Maße stattfinden, darauf weist bereits der relativ hohe Gehalt des Schwelgases an Wasserstoff hin. Nach den von Heusler und auch von uns gemachten Erfahrungen schien jedoch die Anwendung der Methoden der Terpen-Untersuchung, wie Bromierung, Nitrosierung usw., wenig Erfolg zu versprechen; aussichtsreicher erschien uns zunächst, die völlig und partiell hydrierten hydro-aromatischen Verbindungen durch Dehydrierung in aromatische Kohlenwasserstoffe umzuwandeln, die sich leichter und vollständiger isolieren lassen.

Für die Dehydrierung kam sowohl die katalytische, von Zelinsky ausgearbeitete Methode in Frage, mit der wir bei Anwendung eines Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysators sowohl bei reinen Kohlenwasserstoffen, als auch in Gemischen recht gute Ausbeuten bei nur geringer Zersetzung erhalten hatten<sup>6)</sup>, als auch die durch Erhitzen mit Schwefel bewirkte Wasserstoff-Abspaltung, welche von Ruzicka bei seinen grundlegenden Untersuchungen über die Sesquiterpene angewandt worden war. Vergleichende Versuche, die nach beiden Methoden an reinen Sesquiterpenen, wie Cadinen und Caryophyllen, durchgeführt wurden, ergaben bei Anwendung des Katalysators eine beträchtlich höhere Ausbeute an dehydriertem Produkt (um ca. 30% mehr) als bei der Schwefel-Dehydrierung. Der Anwendung dieser ausgezeichneten Methode auf die Braunkohlen-Teeröle stand jedoch deren relativ hoher Gehalt an Schwefelverbindungen im Wege (1.57% S im Neutralöl), der eine zu rasche Ermüdung und schließliche Vergiftung des Katalysators bewirken mußte<sup>7)</sup>. Mehrfache Versuche, die dahin zielten, den Schwefelgehalt auf ein erträgliches Maß herabzumindern, zu welchem Zwecke auch das in der amerikanischen Erdöl-Industrie vielfach verwandte Kieselsäure-Gel („Silica-Gel“) benutzt wurde, versagten, da sich die Entschwefelung nur unter großen Verlusten bis auf 0.8% S durchführen ließ. Als praktisch am brauchbarsten erwies sich die Entschwefelung durch mehrmalige Destillation der Öle über Natrium, nachdem diese vorher mit Ferrocyanwasserstoffsäure ausgeschüttelt worden waren; hierbei wurde ein ähnlicher Grad der Entschwefelung erreicht, jedoch ohne daß hydro-aromatische und aromatische Verbindungen in beträchtlichem Ausmaße verloren gingen.

Es mußte somit bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen die Dehydrierung durch Erhitzen mittels Schwefels durchgeführt werden, welcher Umstand bei der Berechnung der in den Fraktionen ent-

<sup>6)</sup> Ruhemann und Herzenberg, a. a. O.

<sup>7)</sup> vergl. Fürth und Jännicke, Ztschr. angew. Chem. 38, 166 [1925].

haltenen Mengen an hydro-aromatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen zu berücksichtigen ist, da bei dieser Dehydrierungs-Methode die Ausbeute eine nur mäßige ist, und Verluste bis zu 30% des dehydrierten Produktes auftreten können. Von einer Abscheidung der aromatischen Kohlenwasserstoffe<sup>8)</sup> vor der Dehydrierung wurde zunächst abgesehen, da sie sich als identisch erwiesen mit den Dehydrierungs-Produkten der hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihrer Menge nach gegenüber den letzteren zurücktraten.

Für die Untersuchung diente ein uns von der Firma Schott & Gen., Jena, zur Verfügung gestellter paraffin-reicher Teer, der in einer Drehrost-Generatoren-Anlage aus mitteldeutscher Rohbraunkohle und Briketts gewonnen worden war, und dessen Fraktionierung und Raffination in der technischen Hochvakuum-Destillationsanlage unseres Institutes vorgenommen wurde. Das so erhaltene Neutralöl wurde durch Schütteln mit einer Ferrocyanwasserstoffsäure-Lösung von den Sauerstoff-Verbindungen weitgehend befreit, durch Wasserdampf-Destillation in einen flüchtigen und einen nicht flüchtigen Anteil getrennt und schließlich mehrfach über Natrium destilliert, wobei auf eine sehr sorgfältige Fraktionierung Wert gelegt wurde. Der weiteren Untersuchung wurden die zwischen 110° und 170° bei 10 mm Druck übergehenden Anteile unterworfen, welche sämtlich nach erfolgter Dehydrierung mit Pikrinsäure gelbe bis rote Additionsverbindungen abschieden, die als Naphthalin-Derivate erkannt wurden. Sie sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Siedegrenzen der Neutralöl-Fraktion	Farbe der Pikrate	Schmp. der Pikrate	Zusammensetzung der Pikrate	Ausbeute an dehydrierten Kohlenwasserstoffen in % der Neutralöl-Fraktion
110—116° (10 mm)	gelb	116°	$C_{11}H_{10}, C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$	14.5
120—126° „	rotgelb	112—113°	$C_{14}H_{16}, C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$	14
132—138° „	orange	123—124°	$C_{13}H_{14}, C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$	12.5
160—170° „	ziegelrot	152°	$C_{14}H_{16}, C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$	1
160—170° „	braunrot	138°	$C_{14}H_{16}, C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$	8

Die Ausbeuten der letzten Spalte umfassen die Summe an aromatischen und hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen, deren Menge jedoch in Wirklichkeit, unter Berücksichtigung der Verluste bei der Schwefel-Dehydrierung, um ca. 25—30% höher sein dürfte.

Aus der Fraktion 160—170° (10 mm) ließ sich, trotz sorgfältigster Fraktionierung in kleine Trennstücke, durch Fällung allein ein einheitliches Pikrat nicht isolieren; um eine Trennung des hier auskristallisierenden Pikrat-Gemisches zu erzielen, wurde es mit Ammoniak zerlegt, und die abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe durch gebrochene Destillation in drei, von 155—160°, 160—165° und 165—170° (10 mm) siedenden Anteilen aufgefangen. Bei längerem Stehen, insbesondere nach starker Abkühlung, setzte sich aus

<sup>8)</sup> Nach einem, in der Literatur nur in Referaten (Brennstoff-Chemie 5, 216 [1924]) wiedergegebenen Vortrag von Bohne (Rostock, Hauptversamml. Deutscher Chemiker 1924) gelang diesem die Abscheidung mehrerer Naphthalin-Homologen aus einem Schmelteer, ohne daß er jedoch dieselben zu trennen und näher zu charakterisieren vermochte.

allen drei Fraktionen ein fester Kohlenwasserstoff ab, der aus Alkohol in farblosen, bei  $115^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisierte und eine ziegelrote, bei  $152^{\circ}$  schmelzende Pikrinsäure-Verbindung lieferte. Dieser feste Kohlenwasserstoff ist, seinem Schmelzpunkt und dem seines Pikrates zufolge, mit dem von Oehler<sup>9)</sup> im Schwelteer aufgefundenen Kohlenwasserstoff identisch. Während Oehler jedoch seine Zusammensetzung auf Grund der Analyse des Kohlenwasserstoffes und der Stickstoff-Bestimmung des Pikrates zu  $C_{16}H_{18}$  berechnete, schlossen wir aus unseren Analysen, die übrigens mit denen von Oehler übereinstimmen, auf einen Kohlenwasserstoff  $C_{14}H_{16}$ , und zwar auf ein Homologes des Naphthalins. Die Richtigkeit dieser Formel war jedoch aus der Analyse des Kohlenwasserstoffes und dem Stickstoff-Gehalt des Pikrates nicht zu beweisen, da, wie aus den im Versuchsteil (auf S. 901) einander gegenübergestellten Analysenzahlen hervorgeht, beide Formeln fast denselben Prozentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff besitzen, und sich auch aus der Stickstoff-Bestimmung des Pikrates keine sichere Entscheidung treffen läßt. Vollkommene Klärung konnte hier jedoch die C-H-Bestimmung des Pikrates schaffen, die größere Unterschiede im Prozentgehalt an C und H zwischen beiden Verbindungen zeigt; sie ergab eindeutig das Vorliegen eines Naphthalin-Homologen der Formel  $C_{14}H_{16}$ , für das auch die bereits von Oehler beobachtete, leichte Flüchtigkeit des Körpers mit Wasserdampf, sowie die Fähigkeit zu sublimieren spricht.

Aus dem nach der Abtrennung des festen Kohlenwasserstoffes verbleibenden Öl, das bei Zimmer-Temperatur flüssig blieb, beim starken Abkühlen in einer Eis-Kochsalz-Mischung aber gleichfalls erstarrte, wurde ein in braunroten Nadeln krystallisierendes Pikrat gewonnen, dessen Analyse auf die Additionsverbindung eines dem oben erwähnten isomeren Naphthalin-Homologen  $C_{14}H_{16}$  hinwies. Dem Schmp. von  $138^{\circ}$  zufolge scheint es mit dem Pikrat des von Tammann<sup>10)</sup> aus einem russischen Erdöl abgetrennten, jedoch nicht näher untersuchten Naphthalin-Homologen, das Tammann als ein Tetramethyl-naphthalin betrachtet, identisch zu sein.

Schon aus der oben angeführten Zusammenstellung ist die Abnahme der Menge an aromatischen und hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen mit steigendem Siedepunkte der Neutralöl-Fraktion ersichtlich; noch deutlicher tritt dies bei der höchsten Fraktion  $160-170^{\circ}$  (10 mm) hervor, da hier die Ausbeute an dem festen Naphthalin-Homologen 1%, die des isomeren, flüssigen Kohlenwasserstoffes 8% des Ausgangsöles beträgt; insgesamt somit 9%, gegenüber 12.5–14.5% pikrat-bildender Kohlenwasserstoffe nach erfolgter Dehydrierung bei den niedriger siedenden Fraktionen.

Die bei der Zerlegung der Pikrate erhaltenen Kohlenwasserstoffe, welche bis auf das aus der Fraktion  $160-170^{\circ}$  (10 mm) isolierte, feste Produkt, farblose Flüssigkeiten von naphthalin-ähnlichem Geruch darstellten, erwiesen sich sämtlich als Naphthalin-Homologe. Zur Erforschung ihrer Konstitution diente die Oxydation und Aufspaltung mit verschiedenen Oxydationsmitteln, wie Kaliumpermanganat, Chromsäure, verd. Salpetersäure, wobei uns die von Weißgerber<sup>11)</sup> bei Dimethyl-naphthalinen gemachten Erfahrungen von Nutzen waren, obgleich uns, im Gegensatz zu

<sup>9)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1899, 561.

<sup>10)</sup> D. R. P. 95579; Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 5, 41.

<sup>11)</sup> B. 51, 346 [1919].

seinen Angaben, die Oxydation mit Kaliumpermanganat besonders wertvolle Dienste leistete. Bis auf den aus der letzten Fraktion 160—170<sup>0</sup> (10 mm) isolierten festen Kohlenwasserstoff, dessen Menge zu gering war, um eine Konstitutions-Ermittlung zu ermöglichen, ergaben alle anderen Naphthalin-Homologen bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung Phthalonsäure, die durch ihr Phenyl-hydrason, der bei 214<sup>0</sup> schmelzenden z-Phenyl-phthalazon-1-carbonsäure-(4), 
$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{C}(\text{COOH})\text{:N} \\ \text{CO} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$$
 leicht identifiziert werden konnte. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß sich in den untersuchten Naphthalin-Homologen die Substituenten an einem Benzolring befanden.

Die weitere Erkenntnis der Art und Stellung dieser Substituenten wurde aus der Oxydation der Kohlenwasserstoffe mittels Chromsäure zu Chinonen und der aus den *p*-Chinonen durch Aufspaltung mittels Kaliumpermanganat erhaltenen Benzol-polycarbonsäuren gewonnen, sowie auch aus der Aboxydation der Seitenketten durch verd. Salpetersäure. Hierbei wurde die oxydative Aufspaltung der  $\alpha$ -Naphthochinone durch Kaliumpermanganat bei Siedetemperatur vorgenommen, da in diesem Falle die wohlbekannteren und leicht zu identifizierenden Benzol-polycarbonsäuren<sup>12)</sup> entstehen, während nach Weißgerber<sup>13)</sup> bei der Oxydation mit Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur unter Erhaltung der Seitenketten die noch wenig erforschten substituierten Phthalsäuren sich bilden.

Der aus der Fraktion 110—116<sup>0</sup> (10 mm) des Neutralöles isolierte, bei 108—109<sup>0</sup> (10 mm) siedende Kohlenwasserstoff, erwies sich als  $\alpha$ -Methylnaphthalin. Obgleich sich seine Konstitution aus den Konstanten des Öles, sowie aus denen seines Pikrates einwandfrei ergab, wurde auch hier die Oxydation mit den verschiedenen Oxydationsmitteln vorgenommen, um das Verhalten der Seitenkette zu verfolgen. Während die Oxydation mit alkalischer Permanganat-Lösung Phthalonsäure ergab, führte die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig zu einem noch unbekanntem, bei 102—103<sup>0</sup> schmelzenden Homologen des  $\alpha$ -Naphthochinons, dessen Konstitution aus der oxydativen Aufspaltung mittels siedender Permanganat-Lösung zu Hemimellitsäure, als die eines 5-Methyl-( $\alpha$ )-naphthochinons-1.4 erkannt wurde.

In gleicher Weise lieferte auch der aus der Fraktion 132—138<sup>0</sup> (10 mm) isolierte, mit Wasserdampf leicht flüchtige Kohlenwasserstoff bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Phthalonsäure, die durch ihr Phenyl-hydrason leicht identifiziert werden konnte; es mußten somit sämtliche Substituenten dieses Naphthalin-Homologen an einem Benzolring desselben, und zwar an dem aboxydierten, sich befinden. Weiteren Aufschluß ergab die Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Chromsäure, die zu einem wasserdampf-flüchtigen, bei 98<sup>0</sup> schmelzenden Chinon führte. Sprach schon alle Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich auch in diesem  $\alpha$ -Naphthochinon die Substituenten an dem nicht oxydierten Benzolring befanden, so wurde dies zur Gewißheit durch das Verhalten desselben bei der weiteren Oxydation mit kochender Kaliumpermanganat-Lösung, welche auch hier zu Hemimellitsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3^{1.2.3}$ , führte. Es konnte somit nur ein mono-

<sup>12)</sup> Baeyer und Villiger, B. 32, 2445 [1899].    <sup>13)</sup> a. a. O.

substituiertes Naphthalin vorliegen, dessen Substituent sich in  $\alpha$ -Stellung befand. Der aus der Analyse sich ergebenden Summenformel  $C_{13}H_{14}$  zufolge, mußte der hier vorliegende Kohlenwasserstoff  $\alpha$ -Propyl- oder  $\alpha$ -Isopropyl-naphthalin sein, von welchen beiden Isomeren nur das  $\alpha$ -Propyl-naphthalin<sup>14)</sup> bekannt ist. Da die Konstanten, sowohl des Kohlenwasserstoffes, als auch seines Pikrates erheblich von denen des  $\alpha$ -*n*-Propyl-naphthalins abwichen, mußte der aus dieser Fraktion isolierte, bei 132–134° (10 mm) siedende Kohlenwasserstoff, aller Wahrscheinlichkeit nach,  $\alpha$ -Isopropyl-naphthalin sein. Versuche zur Synthese desselben sind im Gange, nachdem Bemühungen zur Darstellung aus  $\alpha$ -Brom-naphthalin nach der Fittigschen Synthese, infolge zu geringer Ausbeute, gescheitert waren.

Schwieriger gestaltete sich die Aufklärung der Konstitution des aus der Fraktion 120–126° (10 mm) des Neutralöles isolierten, bei 124–126° (10 mm) siedenden Kohlenwasserstoffes  $C_{14}H_{16}$ , und sie gelang auch nur zum Teil. Auch hier ergab die Oxydation mit alkalischer Permanganat-Lösung Phthalonsäure, woraus zu schließen ist, daß sich auch bei diesem Naphthalin-Derivat die Substituenten an einem Benzolring befinden, obgleich in diesem Falle die aus der Analyse sich ergebende Summenformel  $C_{14}H_{16}$  das Vorhandensein mehrerer Seitenketten wahrscheinlich macht. Näheren Aufschluß ergab auch hier die Bildung eines wasserdampf-flüchtigen Chinons der Formel  $C_{14}H_{14}O_2$  bei der Oxydation mit Chromsäure. Diesem Chinon vom Schmp. 68° kommt wahrscheinlich die Konstitution eines 5(6)-Methyl-7(8)-*i*-propyl-naphthochinons-1.4 zu, denn bei der oxydativen Aufspaltung mit siedend heißer Permanganat-Lösung ergab es, wie aus der Titration mit  $n/_{10}$ -Kalilauge hervorging, eine Benzol-tetracarbonsäure, die ihrem Schmelzpunkt, ihrer Krystallform und ihrer Löslichkeit zufolge Benzol-tetracarbonsäure-1.2.3.5, sog. Mellophansäure, darstellte. Dafür sprach vor allem auch das Verhalten einer wäßrigen Lösung der Säure gegen Barytwasser, wodurch in der Kälte eine Trübung gebildet wurde, die sich beim Erwärmen zu flachen, abgestumpften Krystallnadeln zusammenballte — eine Reaktion, die Baeyer<sup>15)</sup> als charakteristisch für die Mellophansäure ansieht.

Die Bildung von Mellophansäure bei der Oxydation des Chinons weist darauf hin, daß in diesem Naphthalin-Homologen nur zwei Substituenten vorhanden sind, die in *meta*-Stellung zueinander stehen; es muß sich somit um ein 1.3-disubstituiertes Naphthalin handeln. Daß der eine dieser Substituenten eine Methylgruppe ist, läßt sich aus dem Ergebnis der Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit verd. Salpetersäure in der Siedehitze vermuten. Hierbei wurden neben viel harzigen Produkten sehr geringe Mengen einer Säure erhalten, die auch nach mehrmaligem Umlösen aus Wasser amorph blieb, gegen 160° zu sintern begann, bei ca. 215° unt. Zers. schmolz und bei der Titration mit  $n/_{10}$ -Kalilauge einen auf eine Methyl-naphthoesäure stimmenden Wert ergab. Die Menge des uns zur Verfügung stehenden Kohlenwasserstoffes war zu gering, und die Ausbeuten bei den vorgenommenen Oxydationen waren ziemlich schlecht, so daß wir vorläufig nicht in der Lage waren, die Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffes bis zur völligen Aufklärung der Konstitution fortzuführen; doch glauben wir, insbesondere im

<sup>14)</sup> Barcellini und Melacini, Atti R. Accad. Lincei [5] **17**, II 29; Gazz. chim. Ital. **38**, II 570.   <sup>15)</sup> A. **166**, 335 [1851].

Hinblick auf die wahrscheinliche Bildung dieser Kohlenwasserstoffe aus ursprünglichen Sesquiterpen- bzw. Polyterpen-Körpern des Bitumens, die Vermutung aussprechen zu dürfen, daß der zweite Substituent dieses Naphthalin-Homologen nicht die Propyl-, sondern die Isopropylgruppe ist, und somit der Kohlenwasserstoff aus der Fraktion 120—126° (10 mm) vermutlich 1.3- oder 2.4-Methyl-isopropyl-naphthalin darstellt.

Aus den gleichen Gründen — zu geringe Mengen der uns zur Verfügung stehenden reinen Kohlenwasserstoffe — konnte auch die Konstitution der beiden, aus der höher siedenden Fraktion 160—170° (10 mm) des Neutralöles gewonnenen Kohlenwasserstoffe, die ihrer Analyse und der ihrer Derivate zufolge ebenfalls Naphthalin-Homologe sein können, nicht aufgeklärt werden. Von dem, nur in geringen Mengen (ca. 1%) in dieser Fraktion enthaltenen festen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 115°, der in farb- und geruchlosen, langen Nadeln krystallisierte und seiner Summenformel  $C_{14}H_{16}$  nach isomer mit dem aus der Fraktion 120—126° (10 mm) isolierten Kohlenwasserstoff ist, konnte ein in gelbbraunen Blättchen vom Schmp. 102—103° krystallisierendes Mononitro-Derivat der Formel  $C_{14}H_{15}(NO_2)$  erhalten werden. Der aus der gleichen Fraktion in größeren Mengen (ca. 8%) abgeschiedene isomere, flüssige Kohlenwasserstoff vom Sdp.<sub>10</sub> 148—150° konnte dagegen eingehender untersucht werden. Er ergab, ebenso wie alle bisher isolierten Naphthalin-Homologen, bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung Phthalonsäure, die durch Überführung in die Phenyl-phthalazon-carbonsäure leicht identifiziert werden konnte. Hingegen lieferte die Oxydation dieses Kohlenwasserstoffes mit Chromsäure und Eisessig zwei Chinone: ein mit Wasserdampf flüchtiges, in gelben, dicken Nadeln krystallisierendes, das in nur sehr geringer, zur Analyse unzureichender Menge gewonnen wurde, und ein in etwas besserer Ausbeute erhaltenes, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges, aus Benzol in braunen, geruchlosen Blättchen vom Schmp. 186° krystallisierendes Chinon, dessen Analyse auf die Formel  $C_{14}H_{14}O_2$  stimmende Werte ergab, und das vielleicht das  $\beta$ -Chinon eines Naphthalin-Homologen  $C_{14}H_{16}$  darstellt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll auch auf die leichten und schweren Fraktionen des Braunkohlen-Teeröles ausgedehnt werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Herstellung des Neutralöles und seine Aufarbeitung.

Als Ausgangsmaterial diente für die Untersuchung ein Generator-Teer, der uns von der Firma Schott & Gen. zur Verfügung gestellt und durch Vergasung einer Mischung von mitteldeutscher Rohbraunkohle und daraus gepreßter Briketts in einer Drehrost-Generatoren-Anlage — Bauart: Brennstoff-Vergasungs-Aktiengesellschaft Berlin — gewonnen worden war.

Der Teer wurde zunächst der Vakuum-Destillation unterworfen; sie erfolgte in der technischen Hochvakuum-Destillationsanlage des Instituts bei einem Druck von 20—30 mm aus einer schmiedeeisernen Blase von etwa 500 kg Fassungsvermögen und wurde nur soweit getrieben, bis die Temperatur des Dampfes etwa 200° erreichte. Darauf folgte die sukzessive Behandlung der übergegangenen Teer-Anteile mit 10-proz. Schwefelsäure und 10-proz. Natronlauge zwecks Gewinnung des Neutralöles. Sie wurde in großen eisernen Agitatoren mit Flügelrührern durchgeführt.

Das so erhaltene Neutralöl wurde im Vakuum fraktioniert destilliert und in von 10 zu 10° siedende Trennstücke zerlegt; von ihnen wurden zu-

nächst nur die zwischen 110—180° (12 mm) übergehenden Ölanteile für die Untersuchung ausgewählt.

Die in Frage kommenden Ölanteile wurden im Dampfstrom destilliert und die Dampfdestillate mit Ferrocyanwasserstoffsäure-Lösung behandelt<sup>16)</sup>. Die Fraktion 160—180° (12 mm) gab jedoch so wenig mit Dampf flüchtige Anteile, daß sie direkt weiterverarbeitet werden mußte. Durch die Behandlung mit Ferrocyanwasserstoffsäure wurde ein Teil der Sauerstoff- und Schwefel-Verbindungen des Neutralöles entfernt. Dies geht aus folgenden Analysen der Fraktionen 120—130° und 130—140° (12 mm) hervor.

Vor dem Schütteln mit H <sub>4</sub> (CN) <sub>6</sub> Fe:			
C	H	O	S <sup>17)</sup>
I. 86.29 %	9.25 %	2.93 %	1.53 %
II. 86.21 %	9.34 %	2.88 %	1.57 %

Nach dem Schütteln mit H <sub>4</sub> (CN) <sub>6</sub> Fe:			
C	H	O	S <sup>17)</sup>
I. 87.36 %	10.41 %	1.00 %	1.23 %
II. 87.39 %	10.37 %	1.01 %	1.23 %

Die Öle wurden nun 3-mal über Natrium destilliert und dabei in von 2 zu 2° siedende Trennstücke zerlegt. Durch die Einwirkung des Natriums wurden die Sauerstoff-Verbindungen gänzlich entfernt, und der Schwefel-Gehalt nahm um etwa 30 % des Gesamtschwefels ab.

Zur weiteren Untersuchung gelangten die Öle, die nach allen diesen Operationen zwischen 110—140° und zwischen 160° und 170° (10 mm) siedeten, während die außerhalb dieser Grenzen siedenden Anteile zur Abscheidung und Untersuchung des darin enthaltenen „blauen Öles“ dienten<sup>18)</sup>. Die Öle waren sämtlich optisch aktiv; sie zeigten eine kleine Rechtsdrehung, die zwischen +0.5° und +0.8° (10-cm-Rohr) schwankte; die spez. Gewichte lagen um  $d^{15} = 0.91-0.93$ , die Brechungen um  $n_D^{15} = 1.51-1.52$ .

## 2. Dehydrierung und Untersuchung der Fraktion 110—116° (10 mm) des Neutralöles.

50 g der Fraktion 110—116° (10 mm) des vorbehandelten Neutralöles wurden mit 20 g Schwefelblumen in einem schräg gestellten Claisen-Kolben mit Luftkühler 6 Stdn. erhitzt. Die Temperatur wurde zunächst auf 180° (im Ölbad) gehalten, bis die heftige Reaktion vorüber war, und dann langsam auf 240° gesteigert. Als die Schwefelwasserstoff-Entwicklung nachgelassen hatte, wurde vom Schwefel abdestilliert. Das übergehende gelbe Öl wurde zur Entfernung des Schwefels 3-mal über Natrium destilliert und siedete schließlich zwischen 105° und 130° (12 mm). Die kleine Rechtsdrehung, die es vor der Dehydrierung zeigte, war verschwunden. Die Menge des Öles betrug 22 g. Das dehydrierte Öl wurde mit heißgesättigter, alkoholischer Pikrinsäure-Lösung versetzt; dabei trat sofort unter Dunkelrot-Färbung Lösung ein. Beim Abkühlen erstarrte die Masse zu einem gelben Krystallbrei, der abgesaugt und auf Ton abgepreßt wurde. Nach 4-maligem Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt des Körpers, der roh bei 109° schmolz, bei 116°.

<sup>16)</sup> Ruhemann und Benthin, „Braunkohle“ **23**, 765 [1925].

<sup>17)</sup> Durch Verbrennung zu SO<sub>2</sub> in der calorimetrischen Bombe bestimmt.

<sup>18)</sup> B. **58**, 2249 [1925].

und die Krystalle, die aus gelben Nadeln bestanden, erwiesen sich unter dem Mikroskop als einheitlich. Es wurden 18 g reines Pikrat erhalten; seine Analysen stimmten auf ein Methyl-naphthalin-Pikrat  $C_{11}H_{10}, C_6H_2(NO_2)_3.OH$ .

0.1122 g Sbst.: 0.2268 g  $CO_2$ , 0.0356 g  $H_2O$ . — 0.1202 g Sbst.: 0.2419 g  $CO_2$ , 0.0379 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{13}O_7N_3$ . Ber. C 54.98, H 3.50. Gef. C 55.13, 54.80, H 3.52, 3.50.

15 g des Pikrats wurden mit verd. Ammoniak  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit wiederholt ausgeäthert, der ätherische Auszug mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Kohlenwasserstoff siedete bei  $108-109^0$  (10 mm); er besaß das spez. Gew.  $d_4^{17} = 1.0234$  und die Brechung  $n_D^{17} = 1.6175$ , also die Konstanten des  $\alpha$ -Methyl-naphthalins.

0.1200 g Sbst.: 0.4096 g  $CO_2$ , 0.0754 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{10}$ . Ber. C 92.96, H 7.04. Gef. C 93.08, H 6.98.

2.5 g des aus dem Neutralöl gewonnenen  $\alpha$ -Methyl-naphthalins wurden mit einer Lösung von 20 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser bis zur Entfärbung gekocht. Die Flüssigkeit wurde darauf vom Braunstein abfiltriert, das Filtrat eingengt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende stark saure, hellbraune, sirup-artige Rückstand erstarrte auch nach längerem Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator nicht. Er wurde in Wasser gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit salzsaurem Phenyl-hydrazin versetzt. Beim Umrühren trat nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag auf, der nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol in Form weißer Nadeln, die bei  $214^0$  schmolzen, erhalten wurde. Die Substanz stellte, wie aus ihrem Schmelzpunkt und aus dem der Mischprobe hervorging, 2-Phenyl-phthalazon-1-carbonsäure-4 (s. S. 893) dar.

5 g  $\alpha$ -Methyl-naphthalin, in 40 ccm Eisessig gelöst, wurden unter Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbade tropfenweise mit einer Lösung von 20 g Chromsäure, in 40 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt. Nach beendetem Eintropfen wurde noch so lange gerührt, bis die Farbe des Reaktionsgemisches rein grün war. Darauf wurde in Wasser gegossen und die wäßrige Flüssigkeit wiederholt ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde das zurückgebliebene dunkelgelbe Öl im Dampfstrom destilliert. Das Destillat erstarrte nach Abtrennung eines kleinen öligen Vorlaufs vollständig zu gelben Krystallen, welche filtriert, auf Ton abgepreßt und aus Petroläther umgelöst wurden. Sie schieden sich aus diesem Lösungsmittel in Form hellgelber, bei  $102-103^0$  schmelzender Nadelchen ab. Die Ausbeute betrug etwa 1 g. Das Chinon ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und besitzt einen charakteristischen, stechenden Geruch; seine Analyse wies auf das noch unbekanntere 5-Methyl-( $\alpha$ -)naphthochinon-1.4 hin.

0.1045 g Sbst.: 0.2944 g  $CO_2$ , 0.0457 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_8O_2$ . Ber. C 76.74, H 4.65. Gef. C 76.83, H 4.85.

0.4 g des Chinons wurden mit einer Lösung von 2 g Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser 5 Stdn. gekocht. Das unverbrauchte Permanganat wurde sodann durch einige Tropfen Alkohol reduziert, der abgeschiedene Braunstein filtriert und mit heißem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wurde eingengt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mehrmals mit

Äther ausgeschüttelt. Die nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende Säure schied sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser in Prismen ab, die zunächst bei  $190^{\circ}$ , nach dem Erstarren bei  $195^{\circ}$  schmolzen, also den für Hemimellitsäure typischen Schmelzpunkt zeigten.

Zur Analyse wurde bei  $110^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.0954 g Stbst. verbrauchten 13.5 ccm  $n/_{10}$ -KOH. —  $C_9H_8O_8$ . Ber. 13.6 ccm KOH.

### 3. Untersuchung der Fraktion 120—126<sup>0</sup> (10 mm) des Neutralöles.

50 g der Fraktion 120—126<sup>0</sup> (10 mm) des Neutralöles wurden durch Erhitzen mit 20 g Schwefelblumen dehydriert. Das Reaktionsprodukt siedete nach 3-maligem Destillieren bei 120—135<sup>0</sup> (12 mm); seine Menge betrug 20 g.

Aus dem dehydrierten Öl schied sich beim Versetzen mit gesättigter alkoholischer Pikrinsäure-Lösung ein in gelbroten Nadeln krystallisierendes Pikrat aus, das nach 2-maligem Umlösen bei 112<sup>0</sup> schmolz, und dessen Analyse auf ein Naphthalin-Derivat  $C_{14}H_{16}$ ,  $C_6H_2(NO_2)_3.OH$  stimmende Werte ergab. Die Ausbeute betrug 14 g.

0.1272 g Stbst.: 0.2719 g  $CO_2$ , 0.0526 g  $H_2O$ . — 0.1236 g Stbst.: 0.2658 g  $CO_2$ , 0.0500 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{19}O_7N_3$ . Ber. C 58.11, H 4.60. Gef. C 58.30, 58.0, H 4.59, 4.49.

Der aus diesem Pikrat isolierte Kohlenwasserstoff siedete bei 124<sup>0</sup> bis 126<sup>0</sup> (10 mm) und bei 248—250<sup>0</sup> unter gewöhnlichem Druck; er besaß ein spez. Gew. von  $d^{15} = 1.01997$  und die Brechung  $n_D^{15} = 1.6130$ .

2 g dieses Kohlenwasserstoffes wurden mit 20 g Kaliumpermanganat, gelöst in 500 ccm Wasser, oxydiert. Die erhaltene Säure ließ sich nicht zum Krystallisieren bringen, wurde jedoch als Phthalonsäure dadurch erkannt, daß sie mit salzsaurem Phenyl-hydrazin eine bei 214<sup>0</sup>, dem Schmelzpunkt der Phenyl-phthalazon-carbonsäure, schmelzende Verbindung ergab.

9 g des Naphthalin-Kohlenwasserstoffes  $C_{14}H_{16}$  wurden mit 36 g Chromsäure, gelöst in 50 ccm 50-proz. Essigsäure, oxydiert. Hierbei entstand ein wasserdampf-flüchtiges, stechend riechendes, gelbes Chinon, das aus Petroläther in hellgelben, bei 68<sup>0</sup> schmelzenden Nadelchen in einer Menge von 0.5 g erhalten wurde. Die Analyse der in den üblichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslichen Substanz ergab Werte, die auf ein Homologes des Naphthochinons von der Formel  $C_{14}H_{14}O_2$  stimmten.

0.1029 g Stbst.: 0.2969 g  $CO_2$ , 0.0585 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{14}O_2$ . Ber. C 78.50, H 6.54. Gef. C 78.69, H 6.31.

0.2 g dieses Chinons wurden mit einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 30 ccm Wasser gekocht. Aus der vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrierten Flüssigkeit ließ sich eine Säure isolieren, die in Wasser sehr leicht löslich war, auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure jedoch daraus in prismatischen Krystallen ausfiel. Sie weist keinen scharfen Schmelzpunkt auf, sondern verflüssigt sich zwischen 236—239<sup>0</sup>. Bei der Titration mit  $n/_{10}$ -KOH wurden auf eine vierbasische Säure stimmende Werte erhalten:

0.0602 g Stbst. verbrauchten 9.60 ccm  $n/_{10}$ -KOH; für  $C_{10}H_6O_8$  ber. 9.48 ccm  $n/_{10}$ -KOH.

Eine wäßrige Lösung der Säure gab mit Barytwasser in der Kälte eine leichte Trübung, die sich beim Erwärmen zu abgeplatteten Krystallnadeln

zusammenballte. Die Säure stellte also, wie auch aus dem Schmelzpunkt hervorgeht, Mellophansäure dar. Das homologe Naphthochinon  $C_{14}H_{14}O_2$ , sowie der diesem entsprechende Naphthalin-Kohlenwasserstoff sind somit in 1.3-Stellung substituiert.

3 g des Naphthalin-Homologen  $C_{14}H_{16}$  wurden mit 24 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.40 und 240 ccm Wasser mehrere Tage unter Rückfluß gekocht. Der Kohlenwasserstoff verwandelte sich in ein dickflüssiges, rotbraunes Öl, das beim Abkühlen zu einem Harzkuchen erstarrte; die Flüssigkeit war von hellgelben Flocken erfüllt. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und in 5-proz. Sodalösung aufgenommen. Beim Ansäuern der Sodalösung schied sich die organische Säure wieder in schwach gelben Flocken ab; sie blieb auch nach mehrmaligem Umlösen aus heißem Wasser, in dem sie ziemlich leicht löslich war, amorph. Die mehrfach umgelöste Säure begann bei  $160^{\circ}$  zu sintern und war bei  $215^{\circ}$  unt. Zers. völlig geschmolzen. Der Harzkuchen löste sich nur zu einem kleinen Teile in der Sodalösung. Aus derselben fiel nach dem Ausschütteln mit Äther und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure noch eine geringe Menge der oben erwähnten Säure aus.

Die Titration der Säure, die in Menge von 0.2 g erhalten wurde, ergab auf eine Methyl-naphthoesäure,  $C_{10}H_6(CH_3).COOH$ , stimmende Analysenwerte:

0.1860 g Sbst. verbrauchten 9.60 ccm  $n/_{10}$ -KOH; für  $C_{12}H_{10}O_2$  ber. 10.0 ccm  $n/_{10}$ -KOH.

Aus diesem Befund geht hervor, daß der eine Substituent des Naphthalin-Kohlenwasserstoffes  $C_{14}H_{16}$  aus Fraktion 120—126<sup>0</sup> (10 mm) des Neutralöles die Methylgruppe ist.

### 3. Untersuchung der Fraktion 132—138<sup>0</sup> (10 mm) des Neutralöles.

50 g der Fraktion 132—138<sup>0</sup> (10 mm) des Neutralöles wurden mit 20 g Schwefel dehydriert und das dehydrierte Produkt durch 3-malige Destillation über Natrium gereinigt. Es siedete sodann bei 130—155<sup>0</sup> (12 mm); seine Menge betrug ca. 20 g.

Das Destillat ergab mit Pikrinsäure-Lösung eine in orangefarbenen Nadeln krystallisierende Verbindung, die nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 123—124<sup>0</sup> schmolz. Die Analysen der im Vakuum getrockneten Krystalle wiesen auf ein Pikrat der Zusammensetzung  $C_{13}H_{14}$ ,  $C_6H_2(NO_2)_3.OH$  hin. Die Ausbeute betrug 13 g.

0.1072 g Sbst.: 0.2246 g  $CO_2$ , 0.0397 g  $H_2O$ . — 0.1012 g Sbst.: 0.2131 g  $CO_2$ , 0.0382 g  $H_2O$ . — 0.0995 g Sbst.: 9.0 ccm N (13<sup>0</sup>, 754 mm).

$C_{19}H_{17}O_3N_3$ . Ber. C 57.15, H 4.26, N 10.52. Gef. C 57.14, 57.43, H 4.11, 4.20, N 10.75.

Der Naphthalin-Kohlenwasserstoff  $C_{13}H_{14}$  wurde mit Ammoniak aus dem Pikrat frei gemacht. Er siedete bei 132—134<sup>0</sup> (10 mm) und besaß das spez. Gew.  $d_4^{15} = 0.90075$  und die Brechung  $n_D^{15} = 1.5775$ .

0.1120 g Sbst.: 0.3763 g  $CO_2$ , 0.0834 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{14}$ . Ber. C 91.76, H 8.24. Gef. C 91.63, H 8.27.

2 g dieses Kohlenwasserstoffes wurden mit einer Lösung von 20 g Kaliumpermanganat bei Siedehitze oxydiert. Die gebildete Säure konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Ihre wäßrige Lösung gab jedoch mit salzsaurem Phenylhydrazin einen krystallinischen Niederschlag, der

nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei  $214^{\circ}$  schmolz und Phenylphthalazon-carbonsäure darstellte. Die Substituenten des Naphthalin-Kohlenwasserstoffes sind nach diesem Befund nur an einen der beiden Benzolringe gekettet.

5 g des Naphthalin-Kohlenwasserstoffes  $C_{13}H_{14}$  wurden mit 20 g Chromsäure, gelöst in 40 ccm 50-proz. Essigsäure, unter Erwärmen auf  $50-60^{\circ}$  oxydiert. Es entstand ein wasserdampf-flüchtiges Produkt, das aus Petroläther in hellgelben Nadelchen krystallisierte. Die bei  $98^{\circ}$  schmelzende Substanz erwies sich als ein Homologes des  $\alpha$ -Naphthochinons von der Formel  $C_{13}H_{12}O_2$ . Die Ausbeute betrug 0.3 g.

0.0658 g Sbst.: 0.1877 g  $CO_2$ , 0.0357 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{12}O_2$ . Ber. C 78.0, H 6.0. Gef. C 77.80, H 6.03.

0.1 g des Chinons  $C_{13}H_{12}O_2$  wurden mit einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 30 ccm Wasser gekocht. Beim Eindampfen des Äther-Extraktes blieben geringe Mengen einer Säure zurück, die roh bei  $190^{\circ}$  schmolz und deren Misch-Schmelzpunkt mit Hemimellitsäure keine Schmelzpunkt-Erniedrigung ergab. Die Säure erwies sich somit als Hemimellitsäure; ihre Bildung weist darauf hin, daß sowohl das Chinon  $C_{13}H_{12}O_2$ , als auch der diesem entsprechende Naphthalin-Kohlenwasserstoff in  $\alpha$ -Stellung substituiert sein muß.

#### 4. Untersuchung der Fraktion 160—170<sup>0</sup> (10 mm) des Neutralöles.

150 g der Fraktion 160—170<sup>0</sup> (10 mm) des Neutralöles wurden durch Erhitzen mit 60 g Schwefel auf  $250^{\circ}$  dehydriert. Das 3-mal über Natrium destillierte Reaktionsprodukt siedete zwischen  $150-170^{\circ}$  (12 mm); seine Menge betrug etwa 70 g.

In dem auf  $100^{\circ}$  erhitzten Öl wurden 40 g Pikrinsäure aufgelöst; beim Abkühlen entstand eine in braunroten Nadeln krystallisierende Pikrinsäure-Verbindung, die auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte.

##### a) Isolierung des festen Kohlenwasserstoffes $C_{14}H_{16}$ .

Das aus dem Pikrat durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Öl wurde in drei, von  $155-160^{\circ}$ ,  $160-165^{\circ}$  und  $165-170^{\circ}$  (10 mm) siedende Fraktionen zerlegt. Sie erstarrten nach Abkühlung in einer Eis-Kochsalz-Mischung zu einem weichen Krystallbrei, der sich beim Filtrieren auf der Nutsche zum größten Teil wieder verflüssigte unter Hinterlassung einer kleinen Menge höherschmelzender Krystalle. Diese schieden sich aus ihrer alkoholischen Lösung in langen schneeweißen, bei  $115^{\circ}$  schmelzenden Nadeln in einer Menge von 1.5 g ab. Ihre Analyse entsprach einem Naphthalin-Homologen der Formel  $C_{14}H_{16}$ .

0.0944 g Sbst.: 0.3155 g  $CO_2$ , 0.0750 g  $H_2O$ . — 0.1008 g Sbst.: 0.3371 g  $CO_2$ , 0.0794 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{16}$ . Ber. C 91.30, H 8.70. Gef. C 91.15, 91.20, H 8.89, 8.75.

Dieser Kohlenwasserstoff ist in Alkohol und Eisessig schwer, in Benzol und Äther leicht löslich. Mit Wasserdampf verflüchtigt er sich schon bei Wasserdampf-Temperatur. Zum Unterschiede von den anderen, im Verlauf dieser Arbeit isolierten Naphthalin-Homologen ist er vollkommen geruchlos.

Seine Pikrinsäure-Verbindung krystallisierte aus Alkohol in schön ziegelroten Nadeln, die bei  $152^{\circ}$  schmolzen. Die Analyse des Pikrates ergab folgende Werte:

0.1284 g Subst.: 0.2744 g CO<sub>2</sub>, 0.0532 g H<sub>2</sub>O. — 0.0951 g Subst.: 8.1 ccm N (14.5°, 778 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 58.11, H 4.60, N 10.18. Gef. C 58.28, H 4.68, N 10.35.

Wie schon (S. 892) erwähnt, konnte Oehler aus einem Rolle-Ofen-Teer denselben Kohlenwasserstoff isolieren, berechnete aber für ihn die Zusammensetzung C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>. Daß man auf Grund der Analyse des Kohlenwasserstoffs nicht zwischen einer Verbindung C<sub>14</sub>H<sub>16</sub> und C<sub>16</sub>H<sub>18</sub> entscheiden kann, zeigt folgende Gegenüberstellung der Analysenzahlen:

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 91.42, H 8.65. — C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 91.30, H 8.70.

Erst bei der C- und H-Bestimmung der Pikrate ergeben sich größere Unterschiede im Prozentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, nämlich:

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.OH. Ber. C 60.13, H 4.79.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.OH. „ „ 58.11, „ 4.60.

0.3 g des festen Kohlenwasserstoffes der Formel C<sub>14</sub>H<sub>16</sub> wurden in Eisessig gelöst und mit überschüssiger Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 versetzt. Nach mehrstündigem Aufbewahren wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen; der hierbei sich abscheidende braune, harzige Niederschlag ergab nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, in einer Ausbeute von 0.08 g, gelbbraune Blättchen, die bei 102—103° schmolzen.

Die Mikroanalyse dieser Substanz nach Pregl lieferte einen auf ein Mononitroprodukt C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>(NO<sub>2</sub>) stimmenden Stickstoffwert:

5.110 mg Subst.: 0.29 ccm N (20°, 719 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>(NO<sub>2</sub>). Ber. N 6.11. Gef. N 6.25.

## b) Untersuchung des flüssigen, isomeren Naphthalin-Homologen C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>.

Die nach der Filtration des festen Kohlenwasserstoffes C<sub>14</sub>H<sub>16</sub> hinterbleibenden flüssigen Anteile, deren Menge 12 g betrug, ließen nach dem Versetzen mit gesättigter, alkoholischer Pikrinsäure-Lösung braunrote Krystallnadeln ausfallen, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 138° lag. Ihre Analyse wies auf ein alkyliertes Naphthalin-Pikrat C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.OH hin. Es wurden 22 g reines Pikrat erhalten.

0.1000 g Subst.: 0.2350 g CO<sub>2</sub>, 0.0435 g H<sub>2</sub>O. — 0.1220 g Subst.: 0.2601 g CO<sub>2</sub>, 0.0505 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 58.11, H 4.60. Gef. C 58.26, 58.14, H 4.39, 4.59.

20 g des Pikrates wurden durch Erwärmen mit verd. Ammoniak zerlegt und das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Der nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Kohlenwasserstoff siedete bei 148—150° (10 mm); er roch schwach nach Naphthalin und besaß ein spez. Gew. von  $d_4^{15} = 1.00140$  und die Brechung  $n_D^{15} = 1.5991$ .

2 g dieses flüssigen Kohlenwasserstoffes der Formel C<sub>14</sub>H<sub>16</sub> wurden mit 20 g Kaliumpermanganat, in 500 ccm Wasser gelöst, wie vorher beschrieben, oxydiert. Aus der Äther-Lösung ließ sich auch hier nur eine sirupartige Masse gewinnen, deren wäßrige Lösung jedoch mit Phenylhydrazin-Chlorhydrat einen krystallinischen Niederschlag ergab, der, umkrystallisiert, bei 214° schmolz und sich mit Phenyl-phthalazon-carbonsäure als identisch erwies.

In die Lösung von 7 g des flüssigen Kohlenwasserstoffes C<sub>14</sub>H<sub>16</sub> in 50 ccm Eisessig ließ man unter Erwärmen 30 g Chromsäure, in verd. Essigsäure gelöst, eintropfen. Nach beendeter Einwirkung wurde mit Äther ausge-

schüttelt, und der nach Verdampfen des Äthers zurückbleibende, braungelbe Rückstand mit Wasserdampf destilliert; es ging eine geringe Menge eines hellgelben Öles über, das nach einiger Zeit in der Vorlage erstarrte und nach dem Filtrieren und Abpressen auf Ton roh bei 45° schmolz.

Im Kolben blieben ein braunes Harz und eine gelbbraune, flockige Ausscheidung zurück, die nach dem Filtrieren und Abpressen auf Ton in Benzol gelöst wurde. Beim Einengen der benzolischen Lösung schied sich ein braunes Krystallpulver in einer Menge von 0.5 g ab, das nach weiterem Umlösen aus Benzol bei 186° unt. Zers. schmolz. Die Analyse des Körpers, der in Benzol und Alkohol ziemlich leicht, in Äther schwerer löslich ist, ergab folgende, auf ein alkyliertes Naphthochinon  $C_{14}H_{14}O_2$  stimmende Werte:

0.0648 g Sbst.: 0.1867 g  $CO_2$ , 0.0384 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{14}O_2$ . Ber. C 78.50, H 6.54. Gef. C 78.57, H 6.58.

### 155. M. Kerschbaum: Über Lactone mit großen Ringen — die Träger des vegetabilischen Moschus-Duftes.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Firma Haarmann & Reimer zu Holzminden.]

(Eingegangen am 25. Februar 1927.)

Die Untersuchung des Moschuskörner-Öles hatte zunächst zur Isolierung des Farnesols<sup>1)</sup> geführt. Zugleich wurde festgestellt, daß dieser aliphatische Sesquiterpenalkohol mit dem moschus-artigen Duft der Droge nichts zu tun hat. Im weiteren Verlauf der Untersuchung ist es nun gelungen, den Träger des Moschus-Duftes zu erfassen und ihn als ein Lacton mit 17 Ringgliedern zu charakterisieren. Es konnte weiterhin nachgewiesen werden, daß auch im Angelica-Öl Lactone mit großen Ringen vorhanden sind, die den moschus-artigen Duft der höheren Fraktionen dieses Öles bedingen. Diese Beobachtung großer heterocyclischer Ringsysteme in vegetabilischen Drogen ist insofern von besonderem Interesse, als durch die schönen Untersuchungen Ruzickas und seiner Mitarbeiter<sup>2)</sup> ähnliche Ringe jedoch carbocyclischer Natur festgestellt wurden. Es hat somit das von diesem Forscher mit der Konstitutions-Aufklärung des Zibetons erschlossene Gebiet der großen Ringsysteme eine wesentliche Erweiterung erfahren. In beiden Reihen handelt es sich um Moschuskörper<sup>3)</sup>, und zwar bei den großen carbocyclischen Ringen (Ketone) um solche tierischer, bei den großen heterocyclischen Ringen (Lactone) um solche pflanzlicher Herkunft.

Lactone mit mehr als 7 Ringgliedern sind bisher nicht beobachtet worden. Mit der Feststellung von Lactonen mit 16 und 17 Gliedern werden in Bezug auf die Spannungstheorie von Baeyer Probleme aufgerollt, mit denen sich Ruzicka und seine Mitarbeiter<sup>4)</sup> schon in eingehender Weise auseinandergesetzt haben, und die an dieser Stelle nicht erörtert werden sollen.

Das Angelicawurzel-Öl (von *Archangelica officinalis*) ist schon mehrfach bearbeitet<sup>5)</sup> worden, ohne daß ein Zusammenhang zwischen dem

<sup>1)</sup> Kerschbaum, B. **46**, 1732 [1913].

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta **9**, 230, 249; C. **1926**, I 3029 ff.

<sup>3)</sup> In der Nuance des Moschus-Duftes unterscheiden sich die beiden Reihen nicht unerheblich insofern, als die Lactone frischer und blumiger duften als die Ketone.

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta **9**, 499; C. **1926**, II 186.

<sup>5)</sup> Böker und Hahn, Journ. prakt. Chem. [2] **83**, 243.