

Fraktion 100—110⁰ und 110—120⁰ (12 mm): Die beiden Neutralöl-Fractionen wurden vor dem Ausschütteln mit Ferrocyanwasserstoffsäure vereinigt. 8 g Öl, die bei der Zersetzung der Ferrocyanate erhalten wurden, lieferten 0.25 g reines Semicarbazon vom Schmp. 226⁰, das sich als identisch erwies mit dem aus der Fraktion 80—100⁰ (12 mm) erhaltenen Semicarbazon, da der Misch-Schmp. keine Depression ergab.

2.295 mg Sbst.: 0.495 ccm N (22⁰, 766 mm).

$C_8H_{13}ON_3$. Ber. N 25.15. Gef. N 25.15.

156. J. Herzenberg und E. v. Winterfeld: Über die aromatischen und hydro-aromatischen Verbindungen des Braunkohlen-Teers (II. Mitteil.)¹⁾. (Untersuchungen über den Braunkohlen-Teer, IV. Mitteil.)

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

(Eingegangen am 26. Februar 1931.)

Über den Gehalt der Braunkohlen-Benzine an aromatischen Kohlenwasserstoffen liegen nur ältere Arbeiten von Heusler²⁾, Rosenthal³⁾ und Oehler⁴⁾ vor, denen zufolge die Benzine und Teeröle, insbesondere in ihren niedrig siedenden Anteilen, außerordentlich reich an Benzol-Kohlenwasserstoffen sein sollen. So gibt Heusler für ein aus mitteldeutscher Braunkohle gewonnenes Leichtöl einen Gehalt von 34% an Benzol für die Fraktion 80—93, einen Toluol-Gehalt von sogar 45% und auch für die Xylol-Fraktion noch einen Gehalt von ca. 30% *m*-Xylol an. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangen Rosenthal und Krey, wobei letzterer in einem mit Paraffinöl ausgewaschenen Schwelgas-Benzin sogar 50% Benzole feststellt und die Verwendbarkeit der Braunkohlen-Benzine als Benzol-Ersatz erörtert.

Ohne die so erhaltenen Ergebnisse anzweifeln zu wollen, müssen wir sie doch als nicht mehr maßgebend für unsere heutigen Verhältnisse ansehen, da sich inzwischen die Gewinnungsweise der Benzine und Teeröle aus Braunkohle, insbesondere aber die bei der Entstehung und Abführung der Teerdämpfe angewandten Temperaturen, grundlegend geändert haben. Während der Schwelteer zu jener Zeit noch in den alten Rolle-Öfen mit Maximaltemperaturen von 700—900⁰ hergestellt wurde, haben wir bei den modernen Systemen, dem Generator-Verfahren, dem Verfahren der Kohleveredlungs-A.-G. und selbst bei neueren Rolle-Öfen mit weit niedrigeren Temperaturen zu rechnen, die bei vorsichtiger Schwelung 450—500⁰ nicht übersteigen. Der in den älteren Untersuchungen angegebene hohe Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen erklärt sich somit durch die thermische Zersetzung des Primärteeres, wobei zunächst die hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe zu Aromaten dehydriert werden, ferner aber auch durch Acetylen-Kondensation aus ungesättigten Spaltstücken unter dem katalytischen Einfluß des Koks und seiner Asche-Bestandteile, wodurch aromatische Kohlenwasserstoffe neu gebildet werden, da selbst die Summe von aromatischen und hydro-

¹⁾ I. Mitteil.: B. 60, 889 [1927].

²⁾ B. 25, 1672 [1892].

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 1893, 108.

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 1899, 561.

aromatischen Kohlenwasserstoffen in dem von uns untersuchten Generator-Gasbenzin nicht ausreichen würde, um einen so hohen Gehalt an Benzol-Kohlenwasserstoffen zu erklären.

Mit der wachsenden technischen Bedeutung der Braunkohlen-Benzine gewann die Frage nach ihrem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen im Zusammenhang mit ihrer ungewöhnlich hohen Klopffestigkeit an Bedeutung, da auf Grund der älteren Angaben und technischer Analysen, insbesondere der Löslichkeit in Dimethylsulfat, rund 50% aromatische Kohlenwasserstoffe darin angenommen wurden⁵⁾. Obwohl F. Frank⁶⁾ auf das Versagen der an sich anfechtbaren Valentaschen Reaktion bei Braunkohlen-Benzinen hinwies und Mallison⁷⁾ auf die in weiten Grenzen schwankenden Ergebnisse der technischen Benzin-Analyse, die in diesem Falle Schlußfolgerungen nicht zuläßt, ging der Glaube an den aromatischen Charakter der Braunkohlen-Benzine soweit, diese als „Braunkohlen-Benzole“ zu bezeichnen. Es war daher wünschenswert, durch eine eingehende Untersuchung den wahren Gehalt der nach modernen Verfahren gewonnenen Braunkohlen-Benzine an Benzol-Kohlenwasserstoffen und ihr Verhältnis zu der Menge an Hydro-aromaten festzulegen. Das Ergebnis ist insofern überraschend, als weit niedrigere Prozentgehalte an Benzolen, als bisher angenommen, darin gefunden wurden, so daß man die sehr große Kompressions-Festigkeit dieser Benzine, die nach F. Frank und Schneider⁸⁾ nahezu an die des Benzols heranreicht, auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zurückführen muß, die nach Rubemann⁹⁾ den wesentlichsten Bestandteil dieser Benzine ausmachen. Die Tabelle auf S. 1038 gibt einen Überblick über die erhaltenen Ergebnisse.

Das Mengenverhältnis der aromatischen zu den hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde an der Naphthalin-Fraktion näher untersucht und fiel sehr zuungunsten der letzteren aus, da neben 8% Naphthalin nur 2.5% hydrierte Naphthaline gefunden wurden, die sämtlich ungesättigt waren, da nach dem Entfernen aller ungesättigten Verbindungen durch konz. Schwefelsäure Dekahydro-naphthalin durch katalytische Dehydrierung nicht mehr nachweisbar war.

Während somit die aromatischen Kohlenwasserstoffe in der homologen Reihe mit steigendem Siedepunkt der Fraktion abnehmen, was in Anbetracht der größeren Thermo-labilität der polysubstituierten Benzole durchaus verständlich ist, scheint bei den hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen das Umgekehrte der Fall zu sein, wie auch frühere Untersuchungen zeigten.

Auffallend ist unter den aromatischen Kohlenwasserstoffen das Vorherrschen der *meta*-Derivate, was sowohl bei den Benzolen als auch bei den substituierten Naphthalinen¹⁰⁾ festgestellt werden konnte, und was angesichts der niedrigen Schmelztemperaturen, weder auf pyrogene Vorgänge bei der Bildung, noch auf die angewandte Abscheidungsmethode zurückzuführen ist. So konnte unter den Xylole nur das *m*-Xylol aufgefunden werden, und bei den Trimethyl-benzolen überwog das Mesitylen, neben welchem nur geringe Mengen *ps*-Cumol festgestellt wurden, während nach

⁵⁾ K. Bube, Braunkohle 27, 725 [1928].

⁶⁾ Braunkohle 26, 877 [1927].

⁷⁾ Ztschr. angew. Chem. 42, 427 [1929].

⁸⁾ a. a. O.

⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. 44, 75 [1931].

¹⁰⁾ siehe 1. Mitteil. B. 60, 880 [1927].

Fraktion	Menge der Fraktion	Aromat. Kohlenwasserstoffe abgeschieden als	Menge	Aromatische K.-W. in %
76—90°	84 g	Benzol-Komplexverb. Ni(CN) ₂ .NH ₃ .C ₆ H ₆	6.4 g	7.2
90—100°	82 g		8.6 g	10.0
100—110°	133 g		6.6 g	4.6
115—117°	20 g	<i>p</i> -Nitro-benzoesäure	0.4 g	—
140—150°	100 g	Trinitro- <i>m</i> -xylol	3.6 g	1.6
50—52.5° (11 mm)	100 g	Trinitro- <i>m</i> -xylol „ -mesitylen „ - <i>m</i> -xylol „ -mesitylen	3.0 g	1.4
55—57.5° „	100 g		0.33 g	—
	100 g		2.3 g	1.1
			0.45 g	—
65—67.5° (11 mm)	110 g	Trinitro-mesitylen Dinitro- <i>ps</i> -cumol	2.1 g 0.3 g	1.0 —
75—80° (11 mm)	139 g	Naphthalin-Pikrat „ „ „ „	4.7 g	1.2
80—85° „	83 g		8.9 g	4.0
77—99° „	143 g		32.0 g	8.4

Weger¹¹⁾ beim Koksofen-Teer das Umgekehrte der Fall ist. Auch bei den Phenolen des Braunkohlen-Teers konnte Ähnliches beobachtet werden, da Avenarius¹²⁾ nur *m*-Kresol darin nachweisen konnte (während in der Folge auch sehr geringe Mengen von *o*-Kresol aufgefunden wurden). Diese Bevorzugung der *meta*-Stellung dürfte vielmehr mit der Konstitution der Teerbildner der Braunkohle in Zusammenhang stehen, unter denen für die Bildung der aromatischen Verbindungen die Harze des Bitumens A und Bitumens B in erster Linie in Frage kommen. Hierfür spricht auch die interessante Analogie, die zwischen den Produkten der trocknen Destillation der Braunkohle und des Kolophonium-Harzes in dieser Hinsicht vorhanden ist, wobei im letzteren Falle Renard¹³⁾ unter den aromatischen Kohlenwasserstoffen nur Toluol, *m*-Xylol, Cumol, *m*-Cymol und einen Kohlenwasserstoff C₁₁H₁₆ fand, der bei der Oxydation Isophthalsäure lieferte und wahrscheinlich *m*-Äthyl-propyl-benzol darstellt.

Für die Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus den Harzen der Braunkohlen-Bitumina spricht auch das Auftreten substituierter Naphthaline¹⁴⁾, unter denen im Kohlenwasserstoff C₁₃H₁₄ auf Grund der Ergebnisse der Oxydation ein α -Isopropyl-naphthalin vermutet worden war. Die Synthese des α -Isopropyl-naphthalins, welche vom 1-Methyl-

¹¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **22**, 340 [1909].

¹²⁾ Ztschr. angew. Chem. **36**, 165 [1923].

¹³⁾ Ann. Chim. [6] **1**, 223.

¹⁴⁾ Herzenberg u. Ruhemann, B. **60**, 889 [1927].

naphthalin-Keton ausgehend über das α -Oxyisopropyl-naphthalin und das α -Isopropenyl-naphthalin zum gesuchten Kohlenwasserstoff führte, zeigte vor allem im Schmelzpunkt des Pikrates, daß eine Identität mit dem Teer-Kohlenwasserstoff nicht in Frage kam. Derselbe dürfte vielmehr identisch sein mit dem von K. A. Vesterberg und F. Nydahl¹⁵⁾ aus einem Sesquiterpen des Birken-Teeröles durch Dehydrierung erhaltenen Trimethylnaphthalin (Schmp. des Pikrates 127°, während unser Pikrat bei 123–124°, uncorr., schmolz), welches in der Folge von Ruzicka und van Veen¹⁶⁾ in vielen Naturprodukten von Sesqui- bzw. Triterpen-Charakter, wie Amyrin, Betulin und verschiedenen Sapogeninen, aufgefunden wurde und dem die Verfasser daher den Namen Sapotalin beileigten.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von W. Pasch.)

Für die möglichst quantitative Erfassung des Benzols und seiner Homologen diente das gleiche Braunkohlen-Gasbenzin, das zur Untersuchung der Ketone gedient hatte¹⁷⁾, und das auf die gleiche Weise raffiniert und fraktioniert worden war, während für die Abscheidung der Naphthaline die neutralen Anteile eines Braunkohlen-Generatorteeröles Verwendung fanden, das bereits in der ersten Mitteilung¹⁸⁾ näher beschrieben worden ist.

Untersuchung des Gas-Benzins.

Die quantitative Bestimmung des Benzols erfolgte in den zwischen 76–115° siedenden Neutralöl-Fractionen in Form der von K. A. Hofmann und Höchtlen¹⁹⁾ aufgefundenen Nickel-ammoniak-cyanür-Komplexverbindung, $\text{Ni}(\text{CN})_2, \text{NH}_3, \text{C}_6\text{H}_6$, wobei das Benzol von seinen Homologen vollständig abgetrennt werden kann, da es als einziges Glied der Reihe zur Komplexsalz-Bildung befähigt ist. Die Fractionen wurden mehrere Male mit der frisch bereiteten, ammoniakalischen Nickelcyanür-Lösung geschüttelt, die erhaltenen Niederschläge mit verd. Ammoniak, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Die nachstehende Zusammenstellung gibt die erhaltenen Mengen an Komplexsalz an:

Fraktion		Ausbeute an Komplexsalz	Menge C_6H_6	Daraus berechneter Benzol-Gehalt	Wahrer Benzol-Gehalt %
Siedegrenzen	Menge				
76–85°	42 g	2.4 g	0.9 g	2.2 %	ca. 5.5 %
85–90°	42 g	4.0 g	1.5 g	3.6 %	„ 9 %
90–95°	37 g	4.4 g	1.7 g	4.5 %	„ 11.2 %
95–100°	45 g	4.2 g	1.6 g	3.5 %	„ 8.7 %
100–105°	71 g	3.0 g	1.1 g	1.6 %	„ 4.0 %
105–110°	62 g	3.6 g	1.4 g	2.2 %	„ 5.5 %
110–115°	96 g	3.0 g	1.1 g	1.2 %	„ 3.0 %

¹⁵⁾ C. 1927, I 894, II 1103.

¹⁶⁾ Ztschr. physiol. Chem. 184, 69 [1929].

¹⁷⁾ s. die voranstehende Abhandlung.

¹⁸⁾ B. 60, 889 [1927].

¹⁹⁾ B. 36, 1140 [1902].

Um darüber Klarheit zu gewinnen, wie weitgehend unter ähnlichen Verhältnissen die Ausfällung des Benzols ist, wurden 2 g Benzol, gelöst in 50 ccm Normalbenzin (Kahlbaum), erschöpfend mit Nickelcyanür-Lösung geschüttelt. Die Ausbeute an Komplexverbindung betrug 2.1 g, was nur 0.8 g Benzol entspricht oder ca. 40% des wahren Benzol-Gehaltes. Es beträgt somit der wirkliche Benzol-Gehalt jeder Fraktion, wie die letzte Spalte angibt, das ca. $2^{1/2}$ -fache des experimentell ermittelten.

Die Identifizierung der Komplexverbindung²⁰⁾ konnte nicht durch die Elementaranalyse erfolgen, da schon beim Trocknen im Vakuum Benzol sich verflüchtigte; sie geschah daher durch In-Freiheit-Setzen des Kohlenwasserstoffes aus dem Komplexsalz mittels NH_3 , Nitrierung zu Nitro-benzol und Reduktion des letzteren zu Anilin.

Für die Abtrennung der Benzol-Homologen aus den höhersiedenden Fraktionen wurde die Nitrierung angewandt; hierbei war bei der Toluol-Fraktion eine direkte Nitrierung, trotz der reichlich vorhandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe noch möglich, wenn man sich mit der ersten Nitrierungsstufe begnügte.

20 g der Fraktion 115–117° wurden unter Kühlung in 40 g HNO_3 (68-proz.) eingetropft und unter Schütteln 60 g konz. H_2SO_4 zugesetzt. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das Produkt in Wasser gegossen, das ausfallende Öl mit Äther aufgenommen und bei 13 mm fraktioniert. Es wurden 3 Fraktionen 100–104°, 104–108° und 108–125°, insgesamt 3.8 g, erhalten. Fraktion 100–108° (1.6 g) ergab bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine bei 235–236° schmelzende Säure in einer Menge von 0.4 g, die dem Schmelzpunkt und auch der Analyse zufolge *p*-Nitro-benzoesäure war. Da synthetisch aus 2 g *p*-Nitro-toluol 0.85 g Säure erhalten wurden, würde sich, unter Zugrundelegung dieser Ausbeute, für die bei der Nitrierung erhaltenen 3.8 g *p*-Nitro-toluol für die untersuchte Fraktion ein Toluol-Gehalt von ca. 5% berechnen.

Aber schon bei der höhersiedenden Fraktion 40–42.5° (11 mm) ließ sich die direkte Nitrierung nicht mehr mit Erfolg durchführen, da das leicht zersetzliche Nitroprodukt nach der Wasserdampf-Destillation und Oxydation mit alkalischer KMnO_4 -Lösung (neben einer harzigen, stickstoff-haltigen Säure) nur in sehr geringer Menge eine krystallinische Säure ergab, die nach 3-maligem Resublimieren im CO_2 -Strom bei 230–231° schmolz, und deren Analyse die Werte lieferte:

3.750 mg Subst.: 7.140 mg CO_2 , 1.21 mg H_2O . Gef. C 51.94, H 3.60.

Es wurden daher in der Folge aus den Benzin-Fractionen vor der Nitrierung die störend wirkenden, ungesättigten Kohlenwasserstoffe ziemlich weitgehend entfernt. Die zuerst versuchte Entfernung derselben durch Oxydation mit sehr verd. Kaliumpermanganat-Lösung in der Kälte verlief, abgesehen von der umständlichen Handhabung der großen Flüssigkeitsmengen, wenig befriedigend, da die Jodzahl von 116 auf nur 87 sank. Es wurde daher dazu übergegangen, die ungesättigten und teilweise auch die Sauerstoff- und Schwefelverbindungen durch sukzessives Ausschütteln der Benzine mit Schwefelsäure steigender Konzentration (48–85-proz. H_2SO_4) zu beseitigen, was auch zu einer Verminderung der Jodzahl bis auf 27 gelang, ohne daß erkennbare Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe sulfuriert worden wären.

²⁰⁾ Thiophen gibt eine ähnliche Fällung.

Nach beendeter Einwirkung der Schwefelsäure wurden die unangegriffenen Benzin-Anteile durch Wasserdampf-Destillation von den gebildeten Polymerisaten und den labilen Schwefelsäure-estern abgetrennt.

Auf diese Weise wurden aus 100 g Gasbenzin der Fraktion 145–150° 30 g Wasserdampf-Destillat erhalten, das nach 2-maliger, erschöpfender Nitrierung 3.6 g eines Trinitro-xylois ergab, das seinem Schmp. 180–181° und der Analyse zufolge sich als 2.4.6-Trinitro-1.3-dimethyl-benzol (Trinitro-*m*-xylois) erwies. In ähnlicher Weise lieferten 100 g der Fraktion 50–52.5° (11 mm) bei der ersten Nitrierung 0.33 g eines kristallisierten Nitroproduktes vom Schmp. 230–233°, das sich als Trinitro-mesitylen erwies, während die Hauptmenge (3 g) der noch öligen Nitroprodukte erst bei der zweiten Nitrierung kristallisierte und aus Trinitro-*m*-xylois vom Schmp. 180–181° bestand. Das *m*-Xylois ist in relativ so überwiegender Menge vorhanden, daß es sogar noch in der Fraktion 55–57.5° (11 mm) überwog, aus der neben 2.3 g reinem Trinitro-*m*-xylois nur 0.45 g Trinitro-mesitylen bei der Nitrierung erhalten wurden.

Erst in der Fraktion 65–67.5° (11 mm) trat ein anderes Homologes auf. 110 g dieser Benzin-Fraktion ergaben nach 2-maliger Nitrierung 2.5 g eines kristallisierten Nitroproduktes, das nach mehrmaligem Umlösen aus einer Benzol-Alkohol-Mischung konstant bei 170–172° schmolz; doch lag hier keine einheitliche Substanz vor, wie die Analyse zeigte:

0.1307 g Sbst.: 0.2052 g CO₂, 0.0469 g H₂O. — 6.505 mg Sbst.: 0.921 ccm N (15.5°, 769 mm).

C₉H₉O₆N₃ (Trinitro-trimethyl-benzol). Ber. C 42.35, H 3.53, N 16.47.

Gef. „ 42.82, „ 3.99, „ 16.9.

Die Hauptmenge bestand somit aus einem Trinitroprodukt, das auch durch weiteres Umkristallisieren der Substanz aus Alkohol allein als Trinitro-mesitylen vom Schmp. 231–232° isoliert werden konnte, während aus den alkohol. Mutterlaugen ein bei 171–172° schmelzendes Nitroderivat erhalten wurde, das sich als 3.5-Dinitro-*ps*-cumol erwies.

5.867 mg Sbst.: 0.680 ccm N (20°, 754 mm).

C₉H₁₀O₄N₂. Ber. N 13.33. Gef. N 13.40.

Höhere Homologe des Benzols konnten im Gasbenzin nicht aufgefunden werden, da die folgenden Fraktionen, von denen die von 72–87.5° (11 mm) siedenden eingehend untersucht wurden, bereits nicht unbeträchtliche Mengen von Naphthalin enthielten, das infolge seines hohen Sublimationsdruckes auch in Fraktionen auftritt, die unterhalb seines Siedepunktes liegen. Die mit alkohol. Pikrinsäure-Lösung gefällten Fraktionen zeigten folgende Ausbeuten an Naphthalin-Pikrat (Schmp. 149°)

Fraktion		Ausbeute an gereinigten Pikraten	Naphthalin ber. in g	Naphthalin in % der Fraktion
Siedegrenzen (11 mm)	Menge			
72–75°	—	2.8 g	1.0 g	—
75–77.5°	82 g	2.2 g	0.79 g	1.0%
77.5–80°	57 g	2.5 g	0.90 g	1.6%
80–82.5°	32 g	4.5 g	1.6 g	5.0%
82.5–85°	51 g	4.4 g	1.58 g	3.1%
85–87.5°	21 g	4.5 g	1.60 g	7.6%

Infolge der Unvollständigkeit der Fällung und der unvermeidlichen Verluste beim Fällen und Umkrystallisieren der Pikrate dürfte der wahre Naphthalin-Gehalt auf das $1\frac{1}{2}$ -fache anzusetzen sein.

Hydrierte Naphthaline konnten in diesen Fraktionen nicht nachgewiesen werden, und zwar weder durch katalytische Dehydrierung über einen Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysator, noch durch Dehydrierung mit Schwefel; ein wenig überraschendes Resultat, da infolge ihres Siedepunktes einigermaßen erhebliche Mengen auch nicht zu erwarten waren.

Untersuchung des Generator-Teeröles.

Auch die eigentlichen Naphthalin-Fraktionen des Teeröles, Sdp. 77—99° (11 mm), wiesen im Durchschnitt den gleichen Naphthalin-Gehalt wie die letzte Gasbenzin-Fraktion auf, obwohl das Teeröl anderer Provenienz war. So wurden aus 143 g dieser Fraktion 32 g reines Naphthalin-Pikrat (Schmp. 149°) gewonnen, was einem Gehalt von 8% der Fraktion an Naphthalin entspricht. Auch im rohen Pikrat kann die Naphthalin-Bestimmung durch Zersetzung mit verd. NH_3 und Überdestillieren des Naphthalins mit Wasserdampf quantitativ erfolgen.

Um die Menge der hydrierten Naphthaline und das Verhältnis zwischen aromatischen und hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen zu bestimmen, wurde das von der Fällung mit Pikrinsäure zurückbleibende Öl der Fraktion 77—89° (11 mm) mit verd. Ammoniak auf dem Wasserbade erwärmt, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und im Vakuum fraktioniert. 30 g des zwischen 72—96° (11 mm) siedenden Restöles wurden mit 10 g Schwefel bei 180—200° dehydriert (bis zur Beendigung der H_2S -Entwicklung) und 12 g zwischen 88—92° (11 mm) siedendes dehydriertes Produkt erhalten, das ein bei 148° schmelzendes Pikrat ergab. Umgerechnet auf die angewandte Ölmenge, würde dies einem Gehalt von 2.5% Naphthalin entsprechen. Diese Fraktion enthält neben 8% Naphthalin nur ca. 2.5% Hydro-naphthaline: diese treten somit in den niedrigsiedenden Fraktionen gegenüber den aromatischen Kohlenwasserstoffen zurück, während bei den höheren Homologen das Umgekehrte der Fall ist²¹⁾.

Ein Vergleich zwischen den beiden angewandten Dehydrierungs-Methoden: der Dehydrierung mit Schwefel und durch Überleiten der Dämpfe über einen Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysator bei 360—380° wurde an der Fraktion 100—104° (nach erfolgter Ausfällung des Naphthalins als Pikrat) vorgenommen und fiel zugunsten der letzteren aus, da diese eine um ca. 20% höhere Ausbeute an dehydriertem Kohlenwasserstoff ergab als die Schwefel-Dehydrierung (2.7% Naphthalin gegenüber 2.3%). Doch ist dieses Ergebnis nur mit einem frischen Katalysator und bei Anwendung geringer Ölmengen zu erzielen, da die Wirksamkeit desselben infolge Vergiftung durch die Schwefelverbindungen des Teeröles rasch nachläßt²²⁾.

Die Frage nach der Art der Hydro-naphthaline ist dahin zu beantworten, daß es sich nur um partiell hydrierte Naphthaline handeln kann, da Dekahydro-naphthalin trotz sorgfältiger Untersuchung nicht nachgewiesen werden konnte.

²¹⁾ siehe B. 60, 889 [1927].

²²⁾ s. a. Fürth u. Jännicke, Ztschr. angew. Chem. 38, 166 [1925].

70 g Neutralöl der Fraktion 76—90° (11 mm) wurden mit Schwefelsäure von allmählich steigender Konzentration und schließlich mit 7% Anhydrid enthaltender H_2SO_4 geschüttelt, bis keine erhebliche Erwärmung und Volumverminderung des Öles mehr eintrat. Nach dem Waschen und Trocknen destillierte das Restöl zwischen 88—102° (11 mm); doch bewirkte das Überleiten der Dämpfe desselben über einen Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysator bei 380° keine Änderung des Öles (n_D^{16} vor dem Überleiten 1.4273 und nachher 1.4291). Auch ergab Pikrinsäure im übergeleiteten Restöl keine Fällung, so daß auf das Fehlen von Dekahydro-naphthalin geschlossen werden kann.

Aus der höhersiedenden Fraktion 130—135° (11 mm) konnte das Naphthalin-Homologe $C_{13}H_{14}$ in Form seines Pikrates²³⁾ wiedergewonnen und der Schmp. 123—124° desselben erneut festgelegt werden. Die Frage nach der Konstitution dieses Naphthalin-Homologen konnte seinerzeit nicht völlig geklärt werden, da zwar die Oxydation des Kohlenwasserstoffes Phthalonsäure ergeben hatte, woraus hervorgeht, daß alle Substituenten an einem Ringe saßen, die Oxydation des *p*-Chinons jedoch zu einer Benzol-carbonsäure führte, die infolge zu geringer Menge nicht sicher identifiziert werden konnte, in der wir aber Hemi-mellitsäure vermuteten. Dies würde für das Vorhandensein von 1-Isopropyl-naphthalin sprechen, da α -Propyl-naphthalin infolge des Schmelzpunktes des Pikrates nicht in Frage kam.

Der einwandfreie Nachweis der Isopropylgruppe wäre aber von prinzipieller Bedeutung, da wir in diesen Naphthalin-Abkömmlingen Abbauprodukte von Sesquiterpenen vermuteten und ein direkter Nachweis derselben oder von Terpenen weder im Braunkohlen-Teeröl, noch im Erdöl gelungen war²⁴⁾, obwohl das Vorhandensein von Azulen („blaues Öl“) und die Neubildung desselben im Braunkohlen-Teeröl²⁵⁾ auf die Gegenwart von Sesquiterpenen hinwies. Wir gingen daher dazu über, α -Isopropyl-naphthalin synthetisch darzustellen und das noch unbekannte Pikrat mit dem hier vorliegenden vom Schmp. 123—124° zu vergleichen.

Die Synthese des 1-Isopropyl-naphthalins

wurde zunächst ausgehend vom 1-Methyl-naphthyl-ke-ton durchgeführt, indem das Keton mit Methyl-magnesiumjodid nach Grignard zu 1-Naphthyl-dimethyl-carbinol umgesetzt wurde.

Die Darstellung des Ketons erfolgt nach der Synthese von Friedel und Crafts²⁶⁾ aus Naphthalin und Acetylchlorid; für gewöhnlich entstehen nur schwierig trennbare Gemische von α - und β -Ketonen, doch fanden wir, daß beim Arbeiten in Schwefelkohlenstoff, somit bei niedrigerer Temperatur, nur das α -Keton, wenn auch in schlechter Ausbeute, sich bildet. So wurden aus 78 g Naphthalin und 70 g Acetylchlorid nur 18 g zwischen 158—165° (14 mm) übergehendes Keton erhalten (20 g Naphthalin konnten wiedergewonnen werden), das fast reines α -Keton war und sofort weiter umgesetzt wurde.

Die Umsetzung des α -Ketons mit Methyl-magnesiumjodid nach Grignard erfolgte in üblicher Weise in absolut-ätherischer Lösung; erhalten wurde aus 30 g Keton 10 g α -Oxyisopropyl-naphthalin vom Schmp. 96°, das in seinen Eigenschaften mit dem von Rousset²⁷⁾ dargestellten übereinstimmte.

Zu dem gleichen Carbinol gelangten wir später auf bequemere Weise, ausgehend vom α -Naphthoesäure-äthylester, welcher nach Grignard mit Methyl-

²³⁾ s. B. 60, 889 [1927].

²⁴⁾ s. Heusler, B. 25, 1672 [1892], ferner Koetschau, Brennstoff-Chemie 8, 273 [1927]. ²⁵⁾ s. Herzenberg u. Ruhemann, B. 58, 2249 [1925].

²⁶⁾ s. Pampel u. Schmidt, B. 19, 2898 [1886]; Schweizer, B. 24, 546. [1891].

²⁷⁾ Bull. Soc. chim. France 15, 58.

magnesiumjodid umgesetzt wurde, eine Arbeitsweise, welche gleichzeitig von Ruzicka und Capato²⁸⁾ für die Synthese des β -Isopropyl-naphthalins angewandt worden war.

Die Abspaltung von Wasser aus dem Carbinol wurde mit Essigsäure-anhydrid vorgenommen und das gebildete α -Isopropenyl-naphthalin mit Natrium und Alkohol reduziert.

10 g α -Naphthyl-dimethyl-carbinol wurden mit der doppelten Menge Essigsäure-anhydrid 2 Tage auf dem Wasserbade und schließlich, da die Reaktion noch nicht beendet war, 6 Stdn. auf 150° erwärmt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen, das Anhydrid mit Na_2CO_3 zersetzt und das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers ging es zwischen 130—132° (15 mm) über. $n_D^{16} = 1.6040$. Die Ausbeute betrug 7.0 g.

5 g des so gewonnenen α -Isopropenyl-naphthalins wurden nach der Destillation über Natrium in 50 ccm absol. Alkohol gelöst und das am Rückfluß kochende Produkt allmählich mit 5 g Natrium reduziert. Nach dem Eingießen in Wasser und Aufnehmen mit Äther wurde, zur Entfernung noch vorhandenen ungesättigten Produktes, die ätherische Lösung mit KMnO_4 -Lösung geschüttelt. Das hydrierte Produkt ging als farbloses Öl bei 124—126° (12 mm) über.

Um festzustellen, wie weit die Reduktion des Ringes erfolgt war, wurde das Öl analysiert:

0.1229 g Sbst.: 0.4030 g CO_2 , 0.1099 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}$. Ber. C 90.63, H 9.37. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}$. Ber. C 88.33, H 10.42.

Gef. C 89.43, H 10.00.

Es liegt somit ein Gemisch von Di- und Tetrahydro-1-isopropenyl-naphthalin vor. Dieses Gemisch wurde ohne weitere Reinigung katalytisch dehydriert, und zwar durch Überleiten der Dämpfe über einen Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysator bei 360° in der bereits beschriebenen Apparatur²⁹⁾. Von den bei der Fraktionierung des dehydrierten Produktes erhaltenen 2 Fraktionen ging die erste zwischen 132—135° (10 mm) über, zeigte die Brechung $n_D^{15} = 1.5756$ und ergab für 1-Isopropyl-naphthalin stimmende Analysen-Werte:

0.0904 g Sbst.: 0.3035 g CO_2 , 0.0667 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}$. Ber. C 91.71, H 8.29. Gef. C 91.56, H 8.25.

Das daraus hergestellte Pikrat krystallisierte in gelben Nadeln und schmolz bei 85—86°; trotz mehrfachen Umlösens aus Alkohol ließ sich eine kleine, bei obiger Temperatur noch nicht schmelzende Verunreinigung, nicht entfernen, was auch in den Analysen-Werten zum Ausdruck kam. Da zu vermuten war, daß diese Verunreinigung durch die hohe Dehydrierungs-Temperatur (360°) entstanden war, wurde nun die Dehydrierung durch 7-stdg. Erwärmen mit Schwefel bei 180—220° (Ölbad-Temperatur) durchgeführt. Von dem über Natrium destillierten Reaktionsprodukt wurde die mittlere Fraktion, welche wie oben zwischen 132—134° (10 mm) überging und $n_D^{15} = 1.5728$ besaß, in das Pikrat übergeführt, welches bei 85—86° vollständig schmolz und nun für das Pikrat des α -Isopropyl-naphthalins entsprechende Analysen-Werte ergab:

0.1474 g Sbst.: 0.2985 g CO_2 , 0.0593 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_7$. Ber. C 57.15, H 4.29. Gef. C 56.90, H 4.50.

Da das Pikrat des aus dem Braunkohlen-Teeröl gewonnenen Naphthalin-Homologen $\text{C}_{13}\text{H}_{14}$ bei 123—124° schmolz, kann es sich bei letzterem nur um ein Methyl-äthyl- bzw. ein Trimethyl-naphthalin handeln, wobei wir die letztere Möglichkeit für wahrscheinlicher halten.

²⁸⁾ A. 453, 62.

²⁹⁾ Herzenberg u. Ruhemann, B. 58, 2249 [1925].