

Penten-2-al-(1) (IV).

Das bereits von Goldberg und Linstead¹³⁾ dargestellte Anilid der Pentensäure liefert nach der Umwandlung in das Imidchlorid und Behandlung mit CrCl_2 eine ätherische Flüssigkeit, in der ein Teil der komplexen Cr-Verbindung mit roter Farbe gelöst, ein großer Teil als schokoladenbraune Masse suspendiert ist. Die Aufarbeitung des Aldehyds verlangt wegen seiner Flüchtigkeit mit Äther-Dämpfen ein vorsichtiges Arbeiten. Er geht beim Destillieren, entsprechend den Angaben von Delaby und Allègre (l. c.), einen kleinen Rückstand hinterlassend, als dünne, scharf riechende Flüssigkeit bei $125-128^\circ$ über und wurde durch das gut krystallisierte Semicarbazon vom Schmp. 180° identifiziert. Für das in 50-proz. Essigsäure sich leicht bildende, aus wäßrigem Holzgeist in schönen, goldgelben Blättchen krystallisierende *p*-Nitrophenyl-hydraxon fanden wir gegenüber den französischen Forschern einen höheren Schmp. (123° statt 115°).

0.0245 g Subst.: 4.05 ccm N (20° , 750 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 19.18. Gef. N 19.08.

Die von uns erreichte Ausbeute betrug 30 %; es läßt sich nicht vermeiden, daß viel Aldehyd beim Abäthern seiner ätherischen Lösung sich verflüchtigt.

342. Julius v. Braun und Hans Wittmeyer: Untersuchungen über die Bestandteile des Erdöls, III. Mittel.: Zur Frage der Entstehung der Naphthensäuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 19. September 1934.)

Naphthensäuren werden aus dem Erdöl bekanntlich in der Weise isoliert, daß man es zwecks einer Reinigung der Schwefelsäure-Wäsche unterwirft und dann zur Entfernung der noch zurückgebliebenen Schwefelsäure mit Alkali auszieht: in den alkalischen Auszug gehen dann u. a. die Naphthensäuren über. Ihre relativ geringe Menge, die Tatsache, daß das Ausziehen mit Alkali zum Zwecke der schnelleren Trennung der Schichten in der Regel bei etwas höherer Temperatur (60°) erfolgt, und daß man sich zum Durchmischen der Schichten in den meisten Raffinerien nicht eines Rührers bedient, sondern Luft durchbläst — all dies läßt es möglich erscheinen, daß die Naphthensäuren nicht im Erdöl von vornherein vorhanden sind, sondern auf oxydativem Wege bei der alkalischen Wäsche gebildet werden¹⁾. Wenn dies der Fall ist, dann gewinnt die von uns vor mehreren Jahren in Angriff genommene Klärung der Frage nach der Zusammensetzung und Konstitution der Naphthensäuren ein besonderes Interesse: die Untersuchung greift dann über das Gebiet der carboxyl-haltigen Erdöl-Bestandteile hinaus und berührt das Gebiet der sonst der Erforschung noch unzugänglichen höhermolekularen Erdöl-Kohlenwasserstoffe, als deren oxydativ gebildete Sprengstücke die Naphthensäuren erscheinen.

¹³⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2343.

¹⁾ Daß bei der Schwefelsäure-Wäsche keine Bildung von Naphthensäuren erfolgt, haben — wenigstens für das japanische Erdöl — Tanaka und Nagai (C. 1926, II 1219) gezeigt.

Wir haben bei der Bedeutung der Frage in den letzten Jahren in vielfach wiederholten Anläufen zu entscheiden versucht, ob eine Behandlung des Erdöls mit Alkali in Gegenwart von Luft zur nachweisbaren Bildung von Naphthensäuren führt, konnten aber nicht zu durchsichtigen Resultaten kommen; bei den prozentual sehr geringen Mengen von Naphthensäuren und der sich daraus ergebenden Notwendigkeit, sehr große Mengen Material in Arbeit zu nehmen, war es in Laboratoriums-Versuchen nicht möglich, einwandfrei zu entscheiden, ob mit Alkali schon raffiniertes Erdöl²⁾ bei nochmaligem Ausziehen a) in Gegenwart von Luft, b) unter Luft-Ausschluß unter den Bedingungen a) merklich mehr Säuren an das Alkali abgibt, als unter den Bedingungen b), und noch weniger war es uns mit Hilfe der normalen Laboratoriums-Apparatur möglich, das dicke, zähe, dunkle, nicht raffinierte Rohöl in erfolgreicher Weise der ähnlichen vergleichenden Alkali-Extraktion zu unterwerfen.

Eine Möglichkeit dieser Frage von einer etwas anderen Seite her näher zu treten, bot sich uns durch das Entgegenkommen der Union Oil Co. in Californien und ihres technischen Leiters Hrn. R. E. Haylett. Bekanntlich ist vor einer Reihe von Jahren in vielen Raffinerien die Säure-Alkali-Reinigung des Erdöls durch das Edeleanu-Verfahren ersetzt worden, bei welchem dem Erdöl durch flüssiges SO_2 die aromatischen und ungesättigten Bestandteile entzogen werden³⁾. Es war klar, daß, wenn sich die Naphthensäuren aus den Kohlenwasserstoffen durch Luft-Oxydation in Gegenwart von Alkali bilden, die Alkali-Raffination des SO_2 -Erdöl-Extraktes andere Naphthensäuren als die des SO_2 -Rückstandes ergeben mußte, und daß aus Extrakt und Rückstand Naphthensäuren qualitativ gleicher Art, wenn auch vielleicht in prozentual etwas verschiedener Menge, zu erwarten waren, falls sie im Erdöl von vornherein vorhanden sind.

Auf unsere Bitte hin wurde nun von der Union Oil Co., der wir, ebenso wie Hrn. R. E. Haylett, unseren wärmsten Dank aussprechen möchten, eine größere Menge der durch Destillation von Rohöl gewonnenen Fraktion 180—260° mit SO_2 erschöpfend ausgezogen und Extrakt und Rückstand, die sich der Menge nach wie 1:3 verhielten, getrennt mit Alkali raffiniert. Die aus den Alkali-Extrakten gewonnenen Seifen wurden uns, neben Proben nicht mit SO_2 behandelten Öles, sowie des SO_2 -Extraktes und des SO_2 -Rückstandes und endlich des mit Alkali ausgelaugten SO_2 -Extraktes und -Rückstandes, zur Verfügung gestellt. Um einen Begriff von den Mengen-Verhältnissen zu geben, möchten wir bemerken, daß aus 10000 kg Rohöl vom Sdp. 180—260° im ganzen 21.12 kg Naphthensäuren isoliert werden konnten, davon entfallen 16.56 kg auf den SO_2 -Extrakt und nur 4.56 kg auf den SO_2 -Rückstand; da die beiden sich wie 1:3 verhalten, liefert der Extrakt prozentual rund 12-mal so viel Säuren wie der Rückstand. Dieses große Zahlen-Verhältnis erweckte in uns zunächst das Gefühl, daß es sich beim Extrakt und Rückstand um Säuren verschiedener Art handeln müsse, und die Hypothese ihrer Entstehung aus zwei verschiedenen Gruppen von Kohlenwasserstoffen bei der Alkali-Wäsche gewann an Wahrscheinlichkeit. Sie

²⁾ in welchem sich kleine Reste von Naphthensäuren noch immer vorfinden.

³⁾ In allerletzter Zeit ist man im Begriff, SO_2 durch Phenol, Propan und einige andere Extraktionsmittel von stark differenziertem Verhalten gegenüber Erdöl-Bestandteilen zu ersetzen.

wurde weiter scheinbar gestützt durch die erste oberflächliche Untersuchung des Säure-Materials, bei der sich zeigte, daß die Extrakt- und Rückstand-Säuren in recht verschiedenen Grenzen sieden: die ersteren bei 120–190° (14 mm), die letzteren bei 110–225°, wobei $\frac{1}{3}$ bis 190°, $\frac{2}{3}$ darüber hinaus übergangen.

Trotzdem erwies sich diese Hypothese bei genauerer Untersuchung als nicht haltbar. Insbesondere waren es zwei Feststellungen, die uns zur Annahme nötigten, daß es sich bei den Säuren aus SO₂-Extrakt und -Rückstand zum größeren Teil um Gemische gleicher oder fast gleicher Individuen handelt:

1) Die Löslichkeit von Naphthensäuren in SO₂ nimmt mit steigendem Molekulargewicht ganz allgemein ab⁴⁾. Die Folge davon ist, daß, wenn man die SO₂-Rückstand-Säuren (Sdp. 110–225°) in einen niedrig (bis 190°) und einen höher (über 190°) siedenden Teil zerlegt, der erstere verhältnismäßig leicht, der letztere in viel geringerem Umfang von SO₂ aufgenommen wird.

2) Die Herausarbeitung einzelner Individuen aus den Extrakt- und Rückstand-Säuregemischen und ihr Vergleich miteinander gelingt zwar ebensowenig, wie auch sonst bei den Naphthensäuren. Wenn man aber die Extrakt-Säuren und den ihnen im Siedepunkt entsprechenden Teil der Rückstand-Säuren in das Gemisch der entsprechenden Amine verwandelt, aus beiden die gleich siedende (und natürlich gleich zusammengesetzte) Amin-Fraktion (wir benutzten eine vom Sdp.₁₃ 110–120°) herausgreift und in der früher⁵⁾ ausführlich beschriebenen Weise über die quartären Ammoniumhydroxyde abbaut, so zeigt sich, daß der Abbau der gleiche ist: es wird im gleichen Mengen-Verhältnis tertiäres dimethyliertes Amin und Olefin gebildet. Das letztere, das in beiden Fällen gleiche physikalische Eigenschaften besitzt, liefert beim oxydativen Abbau im gleichen Verhältnis Keton und Säure; beide Abbau-Produkte sind in ihren physikalischen Eigenschaften gleich; die beiden Abbau-Säuren liefern bei nochmaliger Umwandlung in die ihnen entsprechenden Amine die gleichen (gegenüber den Ausgangs-Aminen um zwei C-Atome ärmeren) NH₂-Verbindungen.

Diese Tatsachen beweisen unzweideutig, daß die im SO₂-Extrakt enthaltenen Naphthensäuren auch im SO₂-Rückstand enthalten sein müssen, daß sie also nicht aus zwei verschiedenen Gruppen von Kohlenwasserstoffen oxydativ entstehen. Nur ein Punkt widerspricht scheinbar dieser Schlußfolgerung: man sollte vielleicht erwarten, daß alle in der Erdöl-Fraktion 180–260° enthaltenen, bis 190° (13 mm) siedenden Naphthensäuren in den SO₂-Auszug übergehen. Dieser Widerspruch löst sich, wie wir glauben, durch die Überlegung, daß es sich hier um Verteilungs-Erscheinungen handelt, und daß nach Entfernung des mit SO₂ mischbaren Teils des Öles und zugleich eines großen Teils der niedermolekularen Säuren, der Rest dieser Säuren von SO₂ viel weniger leicht geschluckt wird.

Wir haben im Anschluß an diese Versuche, durch welche die eingangs aufgeworfene Frage im Sinne einer Präexistenz der Naphthensäuren im Erdöl beantwortet wird, an einer Reihe von Naphthensäure-Fractionen verschiedener Herkunft geprüft, ob sich vielleicht mit SO₂ bei Temperaturen

⁴⁾ Genau so verhalten sich auch (vergl. den Versuchs-Teil) die Fettsäuren.

⁵⁾ A. 490, 100 [1931].

von etwa -20° bis -10° Trennungen in Gruppen von konstitutiv einander nahestehenden Individuen durchführen lassen; wir möchten fürs erste auf eine Wiedergabe dieser außerordentlich mühsamen und zeitraubenden Versuche verzichten, weil sich mit ihrer Hilfe unser Ziel leider nicht hat erreichen lassen. Wohl zeigen sich kleine Unterschiede in den Eigenschaften der in SO_2 leicht und schwer löslichen Teile, aber eine einigermaßen saubere Trennung in Gruppen liegt bei dem Vorhandensein eines gemeinsamen Bautypus der Naphthensäuren offenbar leider außerhalb der Möglichkeit.

Beschreibung der Versuche ⁶⁾.

In größerem Maßstabe führten wir unsere Versuche in einer Laboratoriums-Edeleanu-Apparatur aus⁷⁾, die uns in dankenswerter Weise von der Eddeleanu-Gesellschaft in Berlin überlassen wurde. Für kleinere Versuche bedienten wir uns etwa 200–250 ccm fassender, kalibrierter Glasröhren von 3–5 cm Durchmesser, deren unteres Ende in einen Glashahn auslief, während die obere Verschuß-Fläche einen Tubus mit Thermometer und ein trichterförmig erweitertes, kurzes Glasrohr mit Glashahn trug: nach Vorkühlung und Einfüllung von SO_2 und der zu untersuchenden Flüssigkeit durch das Trichterrohr wurde durch ein passendes Kältebad die gewünschte Temperatur hergestellt, kurze Zeit unter gelegentlichem Öffnen des oberen Hahnes geschüttelt und die sich schnell trennende untere Schicht durch das untere Hahnrohr abgelassen.

Die uns von der Union Oil Co. überlassenen Extrakt- und Rückstand-Säuren lagen in Form einer dunklen, noch ein wenig Kohlenwasserstoffe und Phenole enthaltenden Seifenmasse vor; die Reinigung, die — wie schon früher (l. c.) festgestellt — nicht restlos zur Entfernung der Beimengungen führt, wurde durch Veresterung mit Holzgeist, ergiebiges Ausschütteln mit Alkali, Verseifung, ergiebiges Ausschütteln mit Petroläther und Destillation der mit verd. H_2SO_4 in Freiheit gesetzten Säuren durchgeführt.

Extrakt-Säuren: Sdp. der Methylester $80-135^{\circ}$ (14 mm), Sdp. der freien Säuren $120-185^{\circ}$ (14 mm) ohne erkennbaren Haltepunkt. Die Titration ergab (zweifellos dank dem Vorhandensein von noch nicht ganz entfernten Kohlenwasserstoffen) das mit Rücksicht auf den Sdp. zu hohe Durchschnitts-Molekulargewicht etwa 200.

Rückstand-Säuren: Sdp. der Methylester $95-180^{\circ}$ (14 mm), Sdp. der freien Säuren: $120-190^{\circ}$ (33 %) und $190-225^{\circ}$ (66 %). Durchschnitts-Molekulargröße (titrimetrisch bestimmt): etwa 220.

Beide Säure-Gemische stellten schwach gelbliche, nicht übermäßig intensiv riechende Flüssigkeiten dar.

Nach der Behandlung der Extrakt-Säuren mit N_3H in H_2SO_4 wurde in 80 % Ausbeute ein Amin-Gemisch vom Sdp. $65-155^{\circ}$ (14 mm) erhalten, das in 5 Fraktionen (1e–5e) zerlegt wurde:

⁶⁾ Wegen der Einzelheiten des im folgenden nur kurz mitgeteilten Versuchs-Materials, insbesondere wegen der zahlreichen Analysen, vergl. die Dissertation von H. Wittmeyer, Frankfurt a. M. 1934.

⁷⁾ vergl. die Beschreibung: Cattaneo, Ztschr. Eis- u. Kälte-Ind. 21, 121 [1928].

1e:	65—85°	(30.2 %),	Zusammensetzung	$C_9H_{17}.NH_2$ + etwas $C_9H_{19}.NH_2$.
2e:	85—95°	(15.4 %),	„	$C_{10}H_{19}.NH_2$ + etwas $C_{10}H_{21}.NH_2$.
3e:	95—105°	(14.6 %),	„	$C_{10}H_{19}.NH_2$.
4e:	105—120°	(22.0 %),	„	$C_{11}H_{21}.NH_2$.
5e:	120—135° (—155°)	(17.8 %),	„	$C_{11}H_{21}.NH_2$.

Das aus den Rückstand-Säuren mit fast der gleichen Ausbeute erhaltene Amin-Gemisch ging unter 14 mm von 70—190° über und lieferte die Fraktionen 1r bis 8r.

1r:	70—100°	(18.7 %),	Zusammensetzung	$C_9H_{17}.NH_2$ + etwas $C_9H_{19}.NH_2$.
2r:	100—110°	(17 %),	„	$C_9H_{17}.NH_2$ + $C_{10}H_{19}.NH_2$.
3r:	110—120°	(21 %),	„	$C_{11}H_{21}.NH_2$.
4r:	120—125°	(6 %),	„	$C_{11}H_{21}.NH_2$.
5r:	125—140°	(8.2 %),	„	$C_{11}H_{21}.NH_2$ + $C_{12}H_{21}.NH_2$.
6r:	140—150°	(17.7 %),	„	$C_{12}H_{21}.NH_2$.
7r:	150—170°	(8.9 %),	„	$C_{12}H_{21}.NH_2$ + $C_{13}H_{23}.NH_2$.
8r:	170—190°	(2.5 %),	„	$C_{14}H_{25}.NH_2$.

Die den Fraktionen beigelegten Formeln entsprechen recht gut den Analysen-Daten, sind aber natürlich nur als Durchschnitts-Formeln zu bewerten, so daß z. B. in Fraktion 3e neben Aminen $C_{10}H_{19}.NH_2$ noch sicher in kleiner Menge Amine $C_9H_{17}.NH_2$ und $C_{11}H_{21}.NH_2$ enthalten sind. Wie in früheren Fällen zeigt sich, daß die bicyclische Struktur der Säuren erst bei einem Gehalt von 13 C-Atomen auftritt, so daß die Amine erst von C_{12} ab anfangen, wasserstoff-ärmer zu werden. Wir möchten übrigens bei dieser Gelegenheit bemerken, daß die frühere Feststellung, wonach die Grenze zwischen mono- und bicyclischen Säuren scharf zwischen C_{12} und C_{13} und ebenso die Grenze zwischen offenen und monocyclischen Säuren scharf zwischen C_7 und C_8 verläuft, durch neuere, sehr exakte Versuche, über die im anderen Zusammenhang berichtet werden wird, eine kleine Korrektur erfahren hat: bei manchen Naphthensäure-Gemischen greift das monocyclische Gebiet ein ganz klein wenig über die C_{13} -Grenze und das Gebiet der offenen Säuren über die C_8 -Grenze in der Weise hinaus, daß sich z. B. den monocyclischen C_8 -, C_9 -, C_{10} -Säuren in geringem Betrage offene C_8 -, C_9 -, C_{10} -Säuren beimengen. Dadurch ist zu erklären, daß der H-Gehalt der Fraktionen 1e, 2e, 1r ein für monocyclische Amine etwas zu hoch ist.

Für den Vergleich der Extrakt- und Rückstand-Säuren wählten wir die Amin-Fractionen 3e und 3r, die dem Abbau unterworfen wurden⁸⁾.

Abbau von 3e: Die mit Dimethylsulfat dargestellte quartäre Verbindung wurde nach der von J. v. Braun und E. Anton⁹⁾ ausgearbeiteten Vorschrift mit verd. H_2SO_4 in der —O.SO₂.OCH₃-Gruppe verseift, mit Baryt von der H_2SO_4 befreit und die quartäre Base nach Zusatz von Alkali durch Destillation gespalten, wobei mit 37 % tertiäres Amin (Ae) und mit 41 % Olefin (Oe) entstanden.

Ae siedet bei 98—110° (14 mm).

o.1295 g Sbst.: 0.3778 g CO₂, 0.1608 g H₂O. — 0.2041 g Sbst.: 11.65 ccm N (14°, 762 mm).

$C_{14}H_{29}N$. Ber. C 79.54, H 13.84, N 6.63. Gef. C 79.63, H 13.91, N 6.81.

⁸⁾ Auf den Abbau einiger weiterer Amin-Fractionen, der zur Bekräftigung ihrer Zusammensetzung ausgeführt wurde, wollen wir hier, da er für den Hauptgedanken dieser Untersuchungs-Reihe unwesentlich ist, nicht eingehen.

⁹⁾ B. 64, 2865 [1931].

Das angenehm riechende Olefin Oe geht bei 178—215° über.

0.1599 g Sbst.: 0.5057 g CO₂, 0.1949 g H₂O.

C₁₁H₂₀. Ber. C 86.75, H 13.25. Gef. C 86.25, H 13.64.

$d_4^{20} = 0.7961$, $n_D^{20} = 1.4453$.

Seine Ozonisierung und Nachbehandlung des Ozonisats mit Sauerstoff + MnO₂ lieferte mit 26% Ausbeute ein Keton (Ke) und mit 46% eine Säure (Se). Das erstere siedete bei 88—105° (13 mm) und besaß scharfen Geruch:

0.1115 g Sbst.: 0.3133 g CO₂, 0.1207 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.85, H 11.77. Gef. C 76.63, H 12.11,

während die Säure bei 134—142° (14 mm) überging ($d_4^{20} = 0.9424$).

0.1508 g Sbst.: 0.3868 g CO₂, 0.1509 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.53, H 10.66. Gef. C 69.96, H 11.20.

Sie ließ sich mit N₃H wieder zu einer primären Base C₉H₁₇.NH₂ (Be) vom Sdp. 183—203° abbauen.

Abbau von 3r: Aus der Base 3r konnten wir nach der erschöpfenden Methylierung und Spaltung mit 35% dimethylierte tertiäre Base (Ar) und mit 43% Olefin (Or) gewinnen.

Ar zeigt wie Ae den Sdp.₁₅ 100—115°.

0.1717 g Sbst.: 0.5022 g CO₂, 0.2099 g H₂O. — 0.1385 g Sbst.: 7.50 ccm N (16°, 762 mm).

C₁₄H₂₉N. Ber. C 79.54, H 13.84, N 6.63. Gef. C 79.77, H 14.00, N 6.41.

Or schließt sich in Siedepunkt (180—212°), Dichte und Lichtbrechung dem Olefin Oe an:

0.1728 g Sbst.: 0.5489 g CO₂, 0.2132 g H₂O.

C₁₁H₂₀. Ber. C 86.75, H 13.25. Gef. C 86.63, H 13.80.

$d_4^{20} = 0.7952$, $n_D^{20} = 1.4443$,

und gibt nach der Ozonisierung in fast gleichen Beträgen (24% bzw. 43%) Keton (Kr) und Säure (Sr).

Den Sdp. von Kr fanden wir bei 90—108° (14 mm); es besaß den gleichen scharfen Geruch wie Ke und enthielt augenscheinlich die gleiche, sich in der Analyse auswirkende Verunreinigung.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.85, H 12.77. Gef. C 76.85, H 12.13.

Sr war wiederum Se gleich in Siedepunkt (136—144°/14 mm) und Dichte, war gleichfalls etwas H-reicher, als der Formel C₁₀H₁₈O₂ entspricht (Ber. C 70.53, H 10.66. Gef. C 70.15, H 11.30) und ließ sich zu einem Amin C₉H₁₇.NH₂ (Br) abbauen, das mit gleicher Ausbeute (62%) wie Be entstand und gleich siedete (181—205°). Man kann also wohl sagen, daß die von der Extrakt-Säure C₁₂ sich ableitenden Abbau-Produkte 3e, Ae, Oe, Ke, Se, Be sich mit den Abbau-Produkten 3r, Ar, Or, Kr, Sr, Br der Rückstand-Säure C₁₂ völlig decken.

Versuche mit Schwefeldioxyd.

Wir stellten zunächst fest, daß das uns zur Verfügung stehende, mit SO₂ nicht ausgezogene californische Erdöl bei der Behandlung mit SO₂ annähernd 1/4 an dieses abgibt, und daß die Hauptmenge bei der ersten Extraktion mit SO₂ herausgelöst wird: so gaben nicht ganz 400 ccm Öl in der Edelen Apparatur an die ersten 300 ccm SO₂ bei —10° 66 ccm ab; beim zweiten

Waschen mit 350 ccm SO_2 gingen in dieses 13 ccm, dann sank die herausgelöste Menge auf 3 ccm und verminderte sich immer mehr in den weiteren Auszügen.

Die Löslichkeit der Säuren bestimmten wir in der Weise, daß wir zu einer in unserer kleinen Glas-Apparatur abgewogenen Menge SO_2 die Substanz bei der gerade gewünschten Temperatur in kleinen Mengen zufügten, bis die Flüssigkeit eine beginnende, beim Schütteln nicht verschwindende Trübung zeigte. Für die Extrakt-Säuren fanden wir so bei -16° , daß die Löslichkeit zwischen 8.1 % und 8.7 % liegt, während sie für die Rückstand-Säuren zwischen 1.3 % und 1.7 % beträgt. Untersucht man den bei $180-225^\circ$ siedenden Teil für sich, so sinkt diese Zahl auf 0.5—1 %, für den Teil $120-180^\circ$ steigt sie auf 2.5 %: der Unterschied gegenüber der Löslichkeit der Extrakt-Säuren ist offenbar dadurch bedingt, daß diese eben alles am leichtesten Lösliche umfassen, und zwar wird es sich dabei im wesentlichen um den leichtest in SO_2 gehenden Teil der Säuren mit 10 bzw. 11 C-Atomen handeln: aus der Zusammensetzungs-Tabelle der Amine auf S. 1743 ersieht man, wie sehr dieser Teil in den Extrakt-Säuren gegenüber den Rückstand-Säuren überwiegt.

Wie mit steigendem Molekulargewicht die Löslichkeit der Naphthensäuren in SO_2 abnimmt, zeigte uns eine mit den gesamten Rückstand-Säuren ausgeführte Versuchs-Reihe: 25 g davon gaben, 3-mal hintereinander mit je 50 ccm SO_2 bei -12° behandelt, an dieses ab: das erstmal 2.3 g = 9.2 % Säuren vom Sdp.₁₅ $120-150^\circ$, das zweitemal 1.9 g = 7.6 % Säuren vom Sdp. $130-170^\circ$, das drittemal 1.2 g = 4 % Säuren vom Sdp. $130-180^\circ$. In einer zweiten Versuchsreihe fanden wir, daß von 275 g der Fraktion $120-180^\circ$ der Rückstand-Säuren beim Behandeln mit 525 ccm SO_2 bei -14° in dieses 19.8 g einer Säure vom Durchschnitts-Molekulargewicht 156 gingen, beim zweiten Ausziehen bei -10.5° 31.8 g einer Säure vom Mol.-Gewicht 170, beim dritten Ausziehen bei -8.5° 24.6 g einer Säure, deren Mol.-Gewicht noch etwas höher lag, während der nicht in SO_2 gegangene Teil etwa der Mol.-Größe 198 entsprach.

In Übereinstimmung damit befinden sich mit Naphthensäuren anderer Herkunft ausgeführte Versuche, von denen wir nur die auf galizische Säuren (aus Urycz) bezüglichen als Beleg kurz anführen wollen. Dieses im wesentlichen aus monocyclischen Verbindungen bestehende Säure-Gemisch¹⁰⁾ vom Sdp.₁₄ $133-190^\circ$ wurde in die Fraktionen: 1) $134-144^\circ$ (Mol.-Gewicht 178), 2) $140-170^\circ$ (Mol.-Gewicht 194), 3) $170-180^\circ$ (Mol.-Gewicht 209) und 4) $175-190^\circ$ (Mol.-Gewicht 218) zerlegt und die Löslichkeit dieser vier Fraktionen in SO_2 bei -20° ergab sich in sehr charakteristisch absteigender Weise zu 7.2 %, 5.9 %, 4.1 % und 3.4 %. Sehr beachtenswert ist auch, daß bei -17° SO_2 mit 22.5 % Isocaprönsäure noch eine klare Lösung bildet, während 0.5 % Stearinsäure und 0.9 % Ölsäure nicht mehr restlos gelöst werden.

In einer letzten Versuchsreihe konnten wir endlich die bei der technischen Gewinnung der Extrakt- und Rückstand-Säuren ermittelten Zahlen (vergl. S. 1740) reproduzieren: vermischt man naphthensäure-freies, in SO_2 lösliches und ungelöst bleibendes Erdöl im Verhältnis 1 : 3, fügt Extrakt- und Rück-

¹⁰⁾ Die genaue Beschreibung der Säuren und ihrer Abbau-Produkte erfolgt später.

stand-Säuren im richtigen Verhältnis zu und zieht mit SO_2 aus, so gewinnt man sie aus dem SO_2 -Extrakt und -Rückstand recht genau in den erwarteten Mengen wieder.

Wir möchten zum Schluß bemerken, daß es sich beim Stoffpaar Naphthensäure- SO_2 stets um ein System mit einer Mischungs-Lücke handelt: fährt man mit dem Naphthensäure-Zusatz zu einem inhomogenen Säure- SO_2 -Gemisch fort, so wird — und zwar meist bei Säure-Mengen von mehr als 50% — wieder Homogenität erzielt, die bis 100% Säure bestehen bleibt.

343. Roland Scholl und Karl Ziegs: Präparative Aufzeichnungen in der Anthracen-Reihe.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 25. September 1934.)

Die im folgenden beschriebenen Verbindungen sind von uns in den Jahren 1924 und 1925¹⁾ dargestellt worden und sollten der Verfolgung eines hier nicht zu erörternden, weil nicht gelösten Problems dienen. Ausgangs-Substanzen waren das in Anlehnung an das Verfahren von Seer²⁾ zur Bereitung von 2.6-Dimethyl-anthracen aus 2.4.3'-Trimethyl-benzophenon hergestellte 2.7-Dimethyl-anthracen (aus 2.4.4'-Trimethyl-benzophenon) und das aus diesem leicht gewinnbare 2.7-Dimethyl-anthrachinon³⁾. 2.6- und 2.7-Dimethyl-anthracen bzw. -anthrachinon sind später auf demselben Wege von der I.-G. Farbenindustrie A.-G.⁴⁾ und von Morgan und Coulson⁵⁾, auf anderem Wege von Fritz Mayer⁶⁾ und anderen dargestellt worden. Wir fanden den Schmp. des 2.7-Dimethyl-anthracens bei 240°, des 2.7-Dimethyl-anthrachinons bei 168°, in Übereinstimmung mit den Angaben der I.-G. Farbenindustrie A.-G. (240° bzw. 169°), von Diels und Alder⁷⁾ (für Chinon 169°) und von Morgan und Coulson (241° bzw. 170°).

Beschreibung der Versuche.

1.8-Dichlor-2.7-dimethyl-anthrachinon.

Wir haben diese Verbindung zuerst in Anlehnung an die Vorschrift von Ullmann und Bincer⁸⁾ für 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon aus 5 g 2.7-Dimethyl-anthrachinon

1) s. Karl Ziegs, Dissertat. Dresden 1925.

2) Monatsh. Chem. **32**, 57 [1911]; vergl. Elbs, B. **17**, 2848 [1884]; Journ. prakt. Chem. [2] **33**, 185 [1886], **35**, 471 [1887].

3) Dieses Chinon hatten wir schon 1923 (s. Karl Ziegs, Diplom-Arbeit, Dresden 1924) als Hauptprodukt erhalten, als wir AlCl_3 auf 3.4'- oder 4.4'-Dimethyl-diphenylmethan einwirken ließen, um den inneren Verlauf der Bildung von Anthracen aus Diphenylmethan und AlCl_3 (s. Scholl, Neumann, B. **55**, 335 [1922]) aufzuklären, und das nach der Gleichung $2\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3 = 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3 + \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3[\text{CH}]_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_3$ neben Toluol durch Methyl-Wanderung oder verwickelte Stufen-Reaktionen (Ziegs, Dissertat. Dresden 1925, S. 12ff.) entstandene Gemisch von 2.6- und 2.7-Dimethyl-anthracen mit CrO_3 oxydierten.

4) Engl. Pat. 251 270 (C. **1928**, II 1821). Über Umlagerungen bei solchen Synthesen vergl. I. W. Cook, Journ. chem. Soc. London **1931**, 487, **1932**, 1472.

5) Journ. chem. Soc. London **1929**, 2203.

6) B. **63**, 1455 [1930]. 7) B. **62**, 2348 [1929]. 8) B. **49**, 737 [1916].