

Das *d,l*-Fenchyl-naphthyl-urethan wird durch Erwärmen der berechneten Mengen Fenchol und Naphthylisocyanat, gelöst in etwas Ligroin, im zugeschmolzenen Röhrchen auf dem Wasserbade erhalten. Aus Benzol oder Methanol seidenglänzende, farblose Nadeln. Schmp. 148.5—149.5°.

0.0398, 0.0446 g Sbst.: 1.25, 1.37 ccm n_{D}^{20} -H₂SO₄ (Kjeldahl-Abderhalden).
C₂₁H₂₅ON. Ber. N 4.6. Gef. N 4.4, 4.3.

Ein krystallisiertes Cinnamat konnte nicht erhalten werden. Mehrstündiges Erhitzen von Fenchol mit Cinnamoylchlorid auf 140—170° gab ein zähflüssiges Öl, das bei 204° (8 mm) siedete und merkwürdigerweise kein Brom addierte.

Unter Berücksichtigung der Erfahrungen von Kenyon und Priston²⁾ bei der Trennung der stereoisomeren Formen des aktiven *l*-Fenchols haben wir versucht, den stereoisomeren *d,l*-Fenchylalkohol aus technischen Produkten, sowie aus Reduktionsprodukten des *d,l*-Fenchons zu isolieren, bis jetzt jedoch ohne Erfolg.

Der Schimmel & Co. A.-G. in Leipzig-Miltitz sind wir für die Übersendung von Vergleichs-Präparaten und für die Nachprüfung unserer Substanzen zu großem Dank verpflichtet.

5. O. Kruber und W. Schade: Über das 1.2-Dimethyl-naphthalin im Steinkohlenteer.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Gesellsch. für Teerverwertung m. b. H.,
Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 1. Dezember 1934.)

Im Steinkohlenteer sind bisher 4 Dimethyl-naphthaline bekannt, welche sämtlich schon vor einer Reihe von Jahren im hiesigen Laboratorium aufgefunden und seitdem hier auch präparativ dargestellt worden sind, nämlich das 1.6-, 2.6-, 2.7-¹⁾ und das 2.3-Dimethyl-naphthalin²⁾. Alle diese, mit Ausnahme des 1.6-Dimethyl-naphthalins, festen Isomeren wurden mit Hilfe von besonders gut krystallisierenden oder schwer löslichen Sulfonsäuren zur Abscheidung gebracht, soweit sie sich nicht schon durch bloßes Auskühlen und Umkrystallisieren reinigen ließen. Es war auffallend, daß weitere Isomere in der immer wieder bearbeiteten Fraktion nicht ermittelt werden konnten.

Nunmehr gelang es uns, als 5. Kohlenwasserstoff der Reihe das 1.2-Dimethyl-naphthalin (I) aufzufinden. Die Abscheidung und Reindarstellung des Kohlenwasserstoffes geschah mittels des Pikrates. Dieser bei Bearbeitung von Teeröl-Fractionen im allgemeinen nicht viel versprechende Weg konnte hier einmal mit Erfolg beschritten werden, weil das Pikrat des 1.2-Dimethyl-naphthalins sich von seinen Begleitern durch besondere Schwerlöslichkeit auszeichnet, außerdem konnte der als *o*-Körper höhersiedende Kohlenwasserstoff vorher durch eingehende Fraktionierung von den einige Grade tiefer siedenden Isomeren abgetrennt und als Öl durch mehrfach wiederholtes Auskühlen von dem gleichsiedenden, aber hochschmelzenden 2.3-Dimethyl-naphthalin abgesondert werden. Das bei der Pikrierung eben-

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **127**, 1472 [1925].

²⁾ R. Weißgerber u. O. Kruber, B. **52**, 348 [1919].

³⁾ R. Weißgerber, B. **52**, 370 [1919]; O. Kruber, B. **62**, 3044 [1929].

falls störende, zwar etwas höher siedende, aber in der Fraktion auch schon vorkommende Acenaphthen ließ sich auf Grund seiner leichten Sulfurierbarkeit durch Vorwaschen mit wenig konz. Schwefelsäure völlig entfernen. Die so vorbehandelte Fraktion ergab bei der Behandlung mit Pikrinsäure in alkohol. Lösung ein schön krystallisierendes Pikrat, welches schon nach 1—2-maligem Umlösen rein war. Die Ausbeute an reinem Kohlenwasserstoff betrug bei der Pikrat-Fällung der engeren Fraktion 266—270^o rund 23%, woraus zu erkennen ist, daß das 1.2-Dimethyl-naphthalin in verhältnismäßig beträchtlicher Menge im Steinkohlenteer-Schweröl enthalten ist.

Vergebens wurde unter verschiedentlich Abänderung der Arbeitsbedingungen versucht, den neuen Kohlenwasserstoff mittels einer Sulfonsäure aus der betreffenden Fraktion abzuscheiden. Der Kohlenwasserstoff ist außerordentlich leicht sulfurierbar, schon mit 90-proz. Schwefelsäure bilden sich bei 15—20^o mehrere Sulfonsäuren nebeneinander, welche aber alle nur schlecht krystallisieren, ganz im Gegensatz zu den Sulfonsäuren der oben genannten 4 Isomeren. Ausgehend von reinem 1.2-Dimethyl-naphthalin gelang es immerhin, zu einer festen, einheitlichen Sulfonsäure zu gelangen, welche sich mit Natrium-Amalgam leicht reduzieren ließ. Das aus ihr hergestellte Naphthol (II) lieferte beim Kuppeln mit Diazo-benzol einen *o*-Oxy-azofarbstoff. Der Sulfonsäure-Rest befindet sich daher, ganz analog wie beim 1.6-Dimethyl-naphthalin, in der 4-Stellung.

Um die Konstitution des neugefundenen Kohlenwasserstoffes zu beweisen, wurde zunächst 1.2-Dimethyl-naphthalin nach der von F. Mayer und A. Sieglitz³⁾ angegebenen Methode hergestellt. Alle Eigenschaften (Sdp., Brechungsindex und spez. Gew.)⁴⁾ des aus dem Steinkohlenteeröl stammenden Kohlenwasserstoffes stimmten mit denen des synthetisch gewonnenen überein, auch die Pikrate und ihr Gemisch zeigten den gleichen Schmp. Die Aufspaltung des mit Chromsäure erhaltenen α -Chinons (III) des Teer-Kohlenwasserstoffes mit Permanganat ergab 1.2.3.4-Benzol-tetracarbonsäure. Die Oxydation der beiden Methylgruppen des Kohlenwasserstoffes unter Erhaltung des Naphthalin-Ringes machte große Schwierigkeiten. Auch bei vorsichtigster Anwendung des hier allein in Betracht kommenden Oxydationsmittels⁵⁾ (Ferricyankalium in alkalischer Lösung), welches auch kürzlich⁶⁾ noch in glatter Weise die Oxydation von 4.5-Benzo-indan zur 1.2-Dicarbonsäure ermöglicht hatte, trat bereits Zerstörung des Kerns ein. Erst nach Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit verd. Salpetersäure zur Monocarbonsäure konnte, wie bereits früher beschrieben⁶⁾, die Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) (IV) erhalten werden. Der Dimethylester dieser Säure stimmte mit dem bereits früher⁶⁾ synthetisch hergestellten überein.

Auch in technischer Hinsicht ist die Auffindung des 1.2-Dimethyl-naphthalins im Steinkohlenteer immerhin von Interesse, denn der Kohlenwasserstoff stellt eins von den wenigen wahren Ölen des Steinkohlenteer-Schweröls dar. In der als besonders kälte-beständig bekannten, von etwa

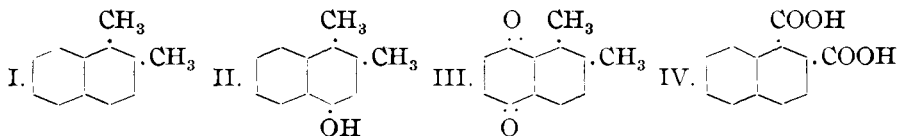
³⁾ B. 55, 1853 [1922].

⁴⁾ G. Schroeter, L. Lichtenstadt, D. Irineu, B. 51, 1601 [1918]; F. Mayer, A. Sieglitz, a. a. O.; K. Fries, A. Küster, A. 470, 35 [1929].

⁵⁾ R. Weißgerber u. O. Kruber, B. 52, 350 [1919].

⁶⁾ O. Kruber, B. 65, 1389 [1932].

240—270° siedenden Schweröl-Fraktion sind neben zahlreichen festen, und zwar teilweise recht hoch schmelzenden, Bestandteilen nun erst 4 wirklich flüssige Kohlenwasserstoffe bekannt⁷⁾, nämlich das α -Methyl-, das 1.6- und das 1.2-Dimethyl-naphthalin und das *m*-Methyl-diphenyl.



Beschreibung der Versuche.

1) Abscheidung des Kohlenwasserstoffes aus der Teeröl-Fraktion.

Als Ausgangsmaterial diente eine neutrale, d. h. von sauren und basischen Bestandteilen befreite Schweröl-Fraktion der ungefähren Siedegrenzen 266—270°. Sie wurde durch wiederholtes Auskühlen und nachfolgendes Abschleudern soweit möglich von festen Anteilen befreit, hierauf zwecks Entfernung immer noch vorhandenen Acenaphthens und verharzender Bestandteile je 1-mal mit 5% 90- und 96-proz Schwefelsäure unter tüchtigem Rühren gewaschen. Das dann erneut destillierte und dabei von Vor- und Nachläufen befreite Öl, welches die vorher angegebenen Siedegrenzen zeigte, wurde der Pikrierung unterworfen. 150 g der Fraktion wurden einer Lösung von 115 g Pikrinsäure in 600 ccm Alkohol in der Wärme zugesetzt. Bei langsamem Erkalten schied sich ein nadelförmiges, orangefarbiges Pikrat ab, welches nach 2-maligem Umlösen scharf bei 129° schmolz.

0.1198 g Sbst.: 11.5 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{12}H_{12} + C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 10.96. Gef. N 10.75.

Das Pikrat wurde mit Ammoniak in der Wärme zerlegt. Der ausgeschiedene ölige Kohlenwasserstoff, welcher mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig ist, wurde mit Äther aufgenommen und nach Trocknen über Natrium destilliert. Ausbeute: 35 g. Er siedet unzeretzt bei 266—267° (760 mm); $d_4^{20} = 1.015$; $n_D^{20} = 1.6135$; farbloses, schwach aromatisch riechendes Öl, das auch bei längerer Abkühlung in einer Kälte-Mischung nicht erstarrt.

0.1395 g Sbst.: 0.4727 g CO_2 , 0.0944 g H_2O .

$C_{12}H_{12}$. Ber. C 92.25, H 7.75. Gef. C 92.42, H 7.57.

2) Synthese des 1.2-Dimethyl-naphthalins.

Zum Vergleich wurde das 1.2-Dimethyl-naphthalin nach der von F. Mayer und A. Sieglitz (a. a. O.) angegebenen Methode synthetisch dargestellt. 2-Methyl-naphthalin wurde bromiert und das 1-Brom-2-methyl-naphthalin nach wiederholter Fraktionierung mit Magnesium und nachfolgend mit Dimethylsulfat zur Umsetzung gebracht. Das rohe Kohlenwasserstoff-Gemisch wurde nochmals fraktioniert und die Fraktion 264—267° zur Entfernung von halogen-haltigen Nebenprodukten mit Natrium gekocht. Der Siedepunkt des reinen synthetischen 1.2-Dimethyl-naphthalins wurde zu 265—266° (752 mm) ermittelt; er stimmte somit mit demjenigen des neuen Kohlenwasserstoffes überein.

⁷⁾ s. A. Spilker, Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle (5. Aufl., Halle a. S., 1933), S. 191/192.

Das von dem synthetischen 1.2-Dimethyl-naphthalin dargestellte Pikrat krystallisierte nach Umlösen aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln und schmolz bei 129°. Der Misch-Schmp. mit dem Pikrat des neuen Kohlenwasserstoffes gab keine Depression.

3) Oxydation des Kohlenwasserstoffes.

a) Über das 1.2-Dimethyl- α -naphthochinon-(5.8) zur 1.2.3.4-Benzol-tetracarbonsäure: 6.0 g Kohlenwasserstoff wurden in 60 ccm Eisessig gelöst. Im Verlaufe von 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. wurde unter gutem Rühren bei 60° eine Lösung von 23 g Chromsäure-anhydrid in 40 ccm 50-proz. Essigsäure zugetropft. Bei gleicher Temperatur wurde dann noch eine Zeitlang weitergerührt, bis die Farbe der Lösung rein grün war. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert und der nach Verdampfen des Äthers verbleibende ölige Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Nach Abtrennen einer geringen Menge öligen Vorlaufs schied sich das hellgelb gefärbte, stechend riechende Chinon im Kühler und in der Vorlage in feinen Nadeln ab. Es wurde abgesaugt und 2-mal aus Essigester umgelöst; hellgelbe Krystallnadeln vom Schmp 125° (unkorr.). Ausbeute 1.2 g.

0.1290 g Subst.: 0.3656 g CO₂, 0.0638 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₂. Ber. C 77.42, H 5.38. Gef. C 77.30, H 5.54.

1.0 g des Chinons wurden mit einer Lösung von 9.5 g Permanganat in 250 ccm Wasser bis zur Entfärbung am Rückfluß-Kühler gekocht. Das stark eingeeengte Braunstein-Filtrat wurde nach dem Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt. Der nach Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wurde nochmals in Soda aufgenommen, nach dem Filtrieren wieder ausgefällt und die rohe Säure 2-mal aus Wasser umgelöst, worin sie leicht löslich ist. Schmp. der Säure (in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur): 238°.

b) Über die Mono- zur Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2): Trotz verschiedenster Änderung der Versuchs-Bedingungen gelang es nicht, den Kohlenwasserstoff direkt zur Dicarbonsäure zu oxydieren. Es war Voroxydation zur Monocarbonsäure erforderlich, welche dann in rohem Zustande in die Dicarbonsäure übergeführt wurde: 20 g 1.2-Dimethyl-naphthalin wurden mit 50 ccm Salpetersäure ($d = 1.4$) und 800 ccm Wasser 50 Stdn. am Rückfluß-Kühler gelinde gekocht. Beim Erkalten schied sich ein Teil der gebildeten Säure in gelblichen Flocken aus, die abgesaugt wurden, während die Hauptmenge als brauner Kuchen am Boden des Gefäßes lag. Dieser wurde in Äther gelöst und der ätherischen Lösung die Säure mit verd. Sodalösung entzogen. Die Sodalösung wurde zur Entfernung stickstoff-haltiger Nebenprodukte mit frischem Äther noch mehrmals gut durchgeschüttelt. Beim Ansäuern mit verd. Salzsäure fiel die Säure in gelblichen Flocken aus, die abgesaugt wurden (8 g). Nach nochmaliger Umfällung aus Sodalösung wurde die dann fast weiße, rohe Monocarbonsäure weiter oxydiert.

6 g Methyl-naphthoesäure wurden mit einer Lösung von 250 g Ferricyankalium und 43 g Ätzkali in 900 ccm Wasser bei 60° 30 Stdn. verrührt. Das Reaktionsgemisch wurde zur Abtrennung einer geringen Menge Eisenoxyds filtriert und dann mit verd. Salzsäure neutralisiert. Die ausgeschiedene Säure wurde abgesaugt (1.5 g), dann ohne weitere Reinigung in Sodalösung mit Dimethylsulfat verestert. Der Ester wurde aus Alkohol umgelöst; schwach gelb gefärbte Krystalle vom Schmp. 85°. Der Dimethylester erwies sich durch Schmp. und Mischprobe als übereinstimmend mit dem

bereits früher⁸⁾ erhaltenen Dimethylester der Naphthalin-dicarbon-säure-(1.2).

4) Sulfurierung des 1.2-Dimethyl-naphthalins.

Während die Sulfurierungen von reinem, mittels der Pikrinsäure-Verbindung dargestelltem 1.2-Dimethyl-naphthalin mit Schwefelsäure von 98 bis 100% selbst bei unter 0° liegenden Temperaturen Sulfonsäure-Gemische ergaben, die auch nach sehr langem Stehen keine festen Ausscheidungen zeigten, konnte bei der Sulfurierung mit 90-proz. Schwefelsäure eine feste Sulfonsäure, wenn auch in ziemlich kleiner Ausbeute, erhalten werden. Durch mehrmaliges Umlösen aus 30-proz. Schwefelsäure wurde die Säure gereinigt und dann in gut ausgebildeten Krystallen erhalten.

50 g 1.2-Dimethyl-naphthalin wurden unter gutem Rühren bei einer Temperatur von 50° mit 50 g Schwefelsäure von 90% sulfuriert. Die Säure tropfte in 2 Stdn. zu, darauf wurde noch 5 Stdn. weiter gerührt. Nach Zugabe von 12 ccm Wasser wurde die gebildete Sulfonsäure von der Untersäure und dem unangegriffenen Kohlenwasserstoff (8 g) getrennt und zur Krystallisation in den Eis-Schrank gestellt. Nach mehrtägigem Stehen war das Gemisch zum Teil fest geworden. Die festen Anteile wurden abgesaugt (28 g) und mehrmals, zunächst aus der halben, dann aus der gleichen Gewichtsmenge 30-proz. Schwefelsäure umgelöst. Nach 4-maligem Umlösen wurde die Sulfonsäure in Form einheitlicher kleiner Blättchen erhalten. Die Hauptmenge des Sulfonsäure-Gemisches (etwa 50 g) zeigte auch bei weiterem Stehen keine Neigung zur Krystallisation. Es ist daher die Annahme berechtigt, daß auch bei Einwirkung von 90-proz. Schwefelsäure bereits mehrere Sulfonsäuren nebeneinander gebildet werden, von denen nur eine, und zwar die 4-Sulfonsäure, leichter fest wird.

Schüttelt man die wäßrige Lösung der Sulfonsäure mit Natrium-Amalgam, so tritt schon in der Kälte, schneller noch bei schwachem Erwärmen, Abspaltung des Kohlenwasserstoffes ein.

Die Sulfonsäure wurde in ihr Natriumsalz verwandelt und daraus mittels Phosphorpentachlorids das Chlorid dargestellt, das in bekannter Weise mit Ammoniak zum Sulfamid umgesetzt wurde. Es krystallisiert aus verd. Alkohol, in welchem es in der Kälte schwer löslich ist, in farblosen Blättchen, die bei 183° (unkorr.) schmelzen.

0.1372 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 748 mm). — 0.1244 g Sbst.: 0.1222 g BaSO₄.
C₁₂H₁₃O₂NS. Ber. N 5.95, S 13.62. Gef. N 6.06, S 13.50.

Versuche, die krystallisierende Sulfonsäure auch aus der rohen Fraktion in gleicher Weise zu erhalten, führten zu keinem Ergebnis. Die aus dieser Fraktion erhaltenen Sulfonsäure-Gemische ergaben auch bei längerem Stehen keine festen Abscheidungen.

1.2-Dimethyl-4-naphthol.

6 g des Natriumsalzes der festen Sulfonsäure des 1.2-Dimethyl-naphthalins wurden mit 40 g Kali und 8 ccm Wasser im Nickel-Tiegel verschmolzen. Bei allmählicher Steigerung der Temperatur trat nach kurzem Aufschäumen die Umsetzung des sulfonsauren Salzes zum Naphthol sehr schnell ein. Die erkaltete Schmelze wurde dann in Wasser gelöst, die Lauge filtriert und angesäuert. Das anfangs klebrig und gelb-braun ausgefallene

⁸⁾ B. 65, 1388 [1932].

Dimethyl-naphthol wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und nach Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Bei 205—210° (15 mm) ging ein farbloses, zähflüssiges Öl über, welches nach mehrstündigem Stehen im Exsiccator fest wurde. Ausbeute an rohem Naphthol: 1.2 g. Nach Abpressen auf Ton und Umlösen aus Benzin wurden helle, glänzende Blättchen erhalten. Das Naphthol ist in den üblichen Lösemitteln sehr leicht löslich. An der Luft färbt es sich schnell rötlich. Schmp. 114—115°.

0.1324 g Sbst.: 0.4064 g CO₂, 0.0826 g H₂O.

C₁₂H₁₂O. Ber. C 83.72, H 6.98. Gef. C 83.71, H 6.98.

Beim Kuppeln mit Diazobenzolchlorid liefert das Naphthol einen anfangs hellroten, dann schnell nachdunkelnden Farbstoff, der zuerst schleimig ausfällt, beim Verreiben mit Essigester aber fest wird. Aus letzterem kristallisiert er nach 2-maligem Umlösen in bronzeglänzenden Nadeln. Schmp. 112°. Der Farbstoff ist in kalter Alkalilauge unlöslich, daher zweifellos ein *o*-Oxy-azofarbstoff.

0.1047 g Sbst.: 9.2 ccm N (20°, 758 mm).

C₁₈H₁₆ON₂. Ber. N 10.14. Gef. N 10.01.

6. R. S. Hilpert und E. Littmann: Über Lignin-Bestimmung bei tiefen Temperaturen und die vollständige Hydrolyse des Strohes.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 24. November 1934.)

Kürzlich berichteten wir über die Einwirkung von Schwefelsäure auf gelöste Zucker¹⁾. Es hatte sich gezeigt, daß unter den Bedingungen, unter denen häufig Lignin-Bestimmungen vorgenommen werden, auch aus Zuckern Niederschläge entstehen, welche einen Lignin-Gehalt vortäuschen können. Wir haben bei der Fortsetzung der Beobachtungen festgestellt, daß der Einfluß der Temperatur sehr groß ist. Die in der ersten Mitteilung angegebenen Zahlen für die Menge des Reaktionsproduktes entsprachen der Wärme des Sommers. Sie nahmen mit sinkender Versuchstemperatur rasch ab und waren bei + 6° ganz gering (vergl. Tabelle 1).

Tabelle 1.

Temperatur	Fructose	Xylose	Natron-Zellstoff	Stroh
+ 60°	29.40	48.94	19.42	41.66 %
35—40°	25.44	49.25	13.13	33.10 %
+ 20°	18.30	13.14	1.85	17.64 %
	17.10	12.66	2.00	17.19 %
+ 6°	0.26	0.01	0.01	*) 17.74 %
Eis-Kochsalz-	0.00	0.00	0.00	2.45 %
Gemisch				3.33 %
(— 12° bis — 15°)				2.89 %

*) Die Fällung war eine hellbraune Substanz, zum größten Teil noch bestehend aus Kohlehydraten.

¹⁾ R. S. Hilpert u. E. Littmann, B. 67, 1551 [1934].