

312. O. Kruber und W. Schade: Zur Kenntnis der Naphthalin-Homologen des Steinkohlenteers.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Ges. für Teerverwertung m. b. H.
in Duisburg-Meiderich.]
(Eingegangen am 26. Juni 1936.)

Die Schweröl-Fraktion der homologen Naphthaline, welche von etwa 240—270° siedet, ist für alle aus dem Steinkohlenteer stammenden technischen Öle von Bedeutung. Diese Fraktion bewirkt nämlich, daß den Steinkohlenteer-Waschölen, sowie den Treib- und Heizölen usw. ihre ölige Beschaffenheit erhalten bleibt; durch sie werden die reichlich vorhandenen festen Stoffe der Nachbar-Fractionen am Auskrystallisieren gehindert und in Lösung erhalten. In allen Steinkohlenteer-Fractionen sind in erster Linie die Kohlenwasserstoffe als die Hauptbestandteile von Einfluß auf den Aggregatzustand. Man müßte demnach innerhalb der genannten Siedegrenzen 240—270° eine ganze Reihe flüssiger Kohlenwasserstoffe erwarten. Außer dem α -Methylnaphthalin (Sdp. 244°)¹⁾ und dem *m*-Methyl-diphenyl (Sdp. 269°)²⁾ sind aber innerhalb dieses Siedebereiches an wirklichen Ölen nur noch 2 Kohlenwasserstoffe bekannt, nämlich das 1.6- und das 1.2-Dimethylnaphthalin (Sdp. 262 und 266°). Als ein weiterer Verflüssiger des Schweröls hat fortan auch das 1.7-Dimethylnaphthalin zu gelten, welches jetzt von uns im Steinkohlenteer aufgefunden wurde. Es siedet ganz ähnlich wie das 1.6-Homologe und ist wie dieses ein wahres Öl.

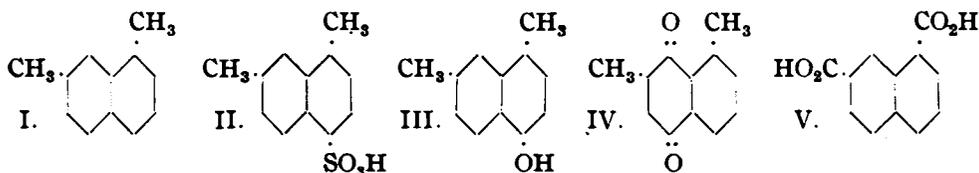
Die zur Gewinnung von 1.6-Dimethylnaphthalin führende Sulfurierung der neutralen um 260° herum siedenden Teeröl-Fraktion ist früher³⁾ eingehend beschrieben worden. Etwa die Hälfte des Ausgangsöls bleibt bei dieser Arbeitsweise, von der Schwefelsäure unangegriffen, übrig. Es enthält an bekannten Stoffen, außer Diphenyl im Vorlauf, reichliche Mengen von 2.6- und 2.7-Dimethylnaphthalin, ferner, neben 1.6-, auch 1.2- und 2.3-Dimethylnaphthalin, welche beide 3—4° höher siedend, und im Nachlauf auch schon Methyl-diphenyle. Durch erneute Fraktionierung, verbunden mit Auskühlung, wurde aus diesem Öl in einer Ausbeute von etwa 35% des ursprünglichen Teeröls das Ausgangsmaterial für die weitere Sulfurierung erhalten, welche jetzt zur Auffindung und Reindarstellung des 1.7-Dimethylnaphthalins (I) über die in Prismen krystallisierende 4-Sulfonsäure (II) führte. Diese Sulfonsäure bildet sich bei der gleichen Temperatur ein wenig schwerer als die entsprechende Sulfonsäure des 1.6-Dimethylnaphthalins, außerdem besitzt sie ein etwas geringeres Krystallisationsvermögen als diese: beide Umstände zusammen ermöglichten die Trennung und Reinigung der beiden ganz ähnlich siedenden und auch in ihrem sonstigen Verhalten sich nur wenig unterscheidenden Kohlenwasserstoffe. Als günstiges Ausgangsmaterial zur Gewinnung des neuen Kohlenwasserstoffes konnte, wie sich aus dem vorstehend Ausgeführten schließen läßt, mit Erfolg auch das Öl benutzt werden, welches durch Spaltung der bei der präparativen Gewinnung von 1.6-Dimethylnaphthalin entfallenden flüssigen Sulfonsäuren gewonnen wurde. Es mußte zuvor nur ebenfalls durch Auskühlung von den festen Isomeren nach Möglichkeit befreit werden. Die präparative Darstellung von 1.7-Dimethylnaphthalin aus der um 260° siedenden Schweröl-Fraktion

1) K. E. Schulze, B. 17, 842 [1884].

2) O. Kruber, B. 65, 1382 [1932].

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

ist durchaus möglich, denn die Ausbeute an reinem Kohlenwasserstoff betrug (nach Aufarbeitung der Sulfonsäure-Mutterlaugen) 5—6% der ursprünglichen Teeröl-Fraktion.



Die Sulfonsäure, welche zur Reinigung des Kohlenwasserstoffes diente, war schon in der Kälte mit Natriumamalgam leicht reduzierbar, enthielt also die Sulfongruppe in α -Stellung. Das aus ihr durch Verschmelzen mit Kali erhaltene Naphthol (III) ergab beim Kuppeln mit Diazo-benzol einen *o*-Oxy-azofarbstoff, die *p*-Stellung zur Oxygruppe war demnach durch den Methylrest besetzt. Die Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Chromsäure führte zu einem *p*-Chinon (IV), dessen Aufspaltung mit Permanganat *o*-Methyl-phthalsäure ergab. Die zweite Methylgruppe des Kohlenwasserstoffes hatte also eine β -Stellung inne, und daraus folgte schon, daß der neue Kohlenwasserstoff nur das 1.7-Dimethyl-naphthalin sein konnte, da ja das 1.6-Isomere, das einzige noch mögliche Dimethyl-naphthalin mit je einer Methylgruppe in α - und β -Stellung in verschiedenen Kernen, bereits bekannt war. Da aber vor einigen Jahren das 1.7-Dimethyl-naphthalin als ein fester Körper beschrieben⁴⁾ worden war, führten wir auch die Oxydation der beiden Methylgruppen zu Carboxylen mit Ferricyan-kalium⁵⁾ durch. Der schön krystallisierende Dimethylester der erhaltenen Dicarbonsäure zeigte denselben Schmp. wie der von I. Ruzicka und J. A. van Melsen⁶⁾ hergestellte Dimethylester der 1.7-Naphthalin-dicarbonsäure (V). Er erwies sich ferner durch Mischprobe als übereinstimmend mit dem von uns synthetisch, ausgehend von der Badischen 2.8-Naphthylamin-sulfonsäure über das 2.8-Dinitril und die Dicarbonsäure hergestellten Dimethylester. Das von Vesely und Medvedeva (a. a. O.) beschriebene feste 2.8-Dimethyl-naphthalin ist daher aus dem Schrifttum zu streichen.

Von den 10 möglichen Dimethyl-naphthalinen sind nunmehr die folgenden 6 im Steinkohlenteer nachgewiesen worden:

	Sdp.	Schmp.	Pikrat-Schmp.
1.6-Dimethyl-naphthalin ⁷⁾	262° 760 mm	—	114°
2.6- „ „ ⁷⁾	261° 762 mm	110°	142—143°
2.7- „ „ ⁷⁾	262° 758 mm	97°	135—136°
2.3- „ „ ⁸⁾	265—266° 767 mm	104°	123—124°
1.2- „ „ ⁸⁾	266—267° 760 mm	—	130°
1.7- „ „	262° 760 mm	—	121°

⁴⁾ V. Vesely u. A. Medvedeva, C. 1931 II, 3473.

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

⁶⁾ Helv. chim. Acta 14, 397 [1931]; C. 1931 I, 3002.

⁷⁾ R. Weißgerber u. O. Kruber, B. 52, 346 [1919].

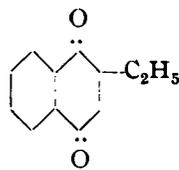
⁸⁾ R. Weißgerber, B. 52, 370 [1919]; O. Kruber, B. 62, 3044 [1929].

⁹⁾ O. Kruber u. W. Schade, B. 68, 11 [1935].

Die Anwesenheit weiterer Isomerer im Steinkohlenteer ist nicht unwahrscheinlich. Auf der Suche nach ihnen fanden wir in einer ein wenig tiefer siedenden Fraktion einen ebenfalls flüssigen Kohlenwasserstoff, dessen Vorkommen im Steinkohlenteer auch theoretisch von Interesse ist, nämlich das β -Äthyl-naphthalin. Wenn er auch in kleinerer Menge als die Methyl- und Dimethyl-naphthaline in der Fraktion enthalten ist, so ist er doch der erste Einzelstoff, welcher aus der noch ganz unbekanntem und immerhin auffallenden, den Monomethyl-naphthalinen unmittelbar folgenden Kohlenwasserstoff-Zwischenfraktion ermittelt wurde. Er ist ferner der erste Kohlenwasserstoff mit längerer Seitenkette, welcher in diesen schon recht hohen Siedegraden (Sdp. 252°) bisher im Kokereiteer überhaupt aufgefunden worden ist. Aromatische Kohlenwasserstoffe mit längerer Seitenkette sind in größerer Anzahl nur im Urteer bekannt¹⁰). Das β -Äthyl-naphthalin im Schweröl des Kokereiteers weist ebenfalls auf die Entstehung dieses Teeres aus jenem Primärteer der Homologen hin. Keine Kokereiteer-Fraktion erinnert ja auch in ihrer Zusammensetzung so sehr an gewisse Urteer-Fractionen, wie die fast ganz aus Homologen bestehende, welche von 240—270° siedet.

α -Äthyl-naphthalin konnte in dieser Fraktion bisher nicht aufgefunden werden, womit aber der Beweis für sein Fehlen im Steinkohlenteer keineswegs erbracht ist. Immerhin besteht die Möglichkeit, daß es schon in der Kokserorte unter 5-Ring-Bildung in Acenaphthen umgewandelt worden ist.

Das β -Äthyl-naphthalin wurde zunächst mittels seines tiefschmelzenden und in Alkohol sehr leicht löslichen Pikrates aus durch wiederholtes Fraktionieren eng um 250° herum siedend erhaltenen Nachläufen von α -Methyl-naphthalin gewonnen. Später konnte es auch aus der durch sorgfältige Fraktionierung bei vermindertem Druck mit längerer Kolonne angereicherten zwischen 250 und 254° siedenden Fraktion mit Hilfe einer einheitlich krystallisierenden Sulfonsäure rein erhalten werden. Es wurde dann ausgehend von Tetrahydro-naphthalin und Äthylbromid nach A. Barbot¹¹) synthetisch hergestellt. Beide Kohlenwasserstoffe, sowohl der synthetisch dargestellte, wie auch der aus der Steinkohlenteer-Fraktion gewonnene, ergaben dasselbe Pikrat und bei der Oxydation mit Chromsäure dasselbe *p*-Chinon(VI). Dieses lieferte beim Aufspalten mit Permanganat Phthalsäure, stellt also 2-Äthyl-naphthochinon-(1.4) dar.



VI.

Beschreibung der Versuche.

I) 1.7-Dimethyl-naphthalin.

1) Vorbereitung des Ausgangsmaterials: Bei der präparativen Herstellung von 1.6-Dimethyl-naphthalin durch Sulfurierung der neutral gewaschenen und mit Schwefelsäure vorgereinigten um 260° siedenden Teeröl-Fraktion mit $\frac{3}{5}$ ihres Gewichtes an konz. Schwefelsäure (96%) bleiben etwa 40—50% des Ausgangsöls von der Schwefelsäure unangegriffen. Die Siedegrenzen dieses nicht sulfurierten Öls sind in der Regel wieder weiter als die des ursprünglichen, aus dem ja ein Hauptbestandteil entfernt wurde, auch zeigt es bei Eiskühlung wieder mehr feste Ausscheidungen als vorher.

¹⁰) O. Kruber, B. 57, 1008 [1924].

¹¹) C. 1931 I, 939.

200 kg dieses Öls wurden über Nacht mit Eis gekühlt und dann geschleudert. Das erhaltene, nachher bei 0° ziemlich satzfrei bleibende Öl wurde aus einer mit längerer Kolonne versehenen Eisenblase bei vermindertem Druck fraktioniert. Nach Abtrennung von Vor- und Nachläufen wurden etwa 150 kg einer recht enge von 258—260° siedenden Fraktion erhalten, welche das eigentliche Ausgangsmaterial für die nachfolgende Sulfurierung darstellten. Ein im großen und ganzen ebenso brauchbares Ausgangsöl wurde durch Abblasen der flüssigen Sulfonsäuren erhalten, welche beim Abnutschen und wiederholten Umkrystallisieren der zuerst noch unreinen 1.6-Dimethyl-naphthalin-4-sulfonsäure in reichlicher Menge entfallen. Auch das so wiedergewonnene Öl, welches aus dem Gemisch der flüssigen und festen Dimethyl-naphthaline bestand, mußte vor der Sulfurierung ausgekühlt und fraktioniert werden.

2) Gewinnung und Reinigung der 1.7-Dimethyl-naphthalin-4-sulfonsäure (II): 10 kg des so erhaltenen Ausgangsmaterials wurden 10-mal hintereinander bei 45° mit je 1 kg allmählich zufließender konz. Schwefelsäure 3—5 Stdn. verrührt. Bei jeder der einzelnen Sulfurierungen entstanden dunkelgefärbte, zähflüssige Gemische von Sulfonsäuren, welche sich nach Verdünnung mit je 250 ccm Wasser leicht von dem jeweils unangegriffen gebliebenen Öle abziehen ließen. Nach 8-tägigem Stehenlassen im Eisschrank hatten alle Sulfurierungsgemische, mit Ausnahme der ersten 2, mehr oder weniger Krystalle ausgeschieden. Am härtesten war der Krystallbrei der Ansätze 5—9. Die festen Sulfonsäuren wurden scharf abgesaugt und einzeln 2—3-mal, je nach dem Aussehen, aus der halben bis gleichen Menge 25-proz. Schwefelsäure umgelöst. Aus den Ansätzen 5—8 wurden so ganz einheitlich aussehende Prismen, die in Rosetten angeordnet waren, erhalten. Die übrigen festen Sulfonsäuren (3—4 und 10) waren unreiner und erforderten häufigeres Umlösen. Kleine Proben der auf Grund ihrer Krystallform für rein gehaltenen einzelnen Sulfonsäuren ergaben alle dasselbe aus heißem Eisessig in glänzenden Prismen krystallisierende Sulfamid, welches in der üblichen Weise aus dem Natriumsalz der Sulfonsäure über das Chlorid hergestellt wurde. Schmp. 204—205° (unkorr.).

0.1803 g Sbst.: 9.4 ccm N (23°, 759 mm). — 0.1308 g Sbst.: 0.1288 g BaSO₄.

C₁₂H₁₂O₂NS. Ber. N 5.95, S 13.62. Gef. N 5.87, S 13.53.

Die ganz reine 4-Sulfonsäure ist kaum hygroskopisch. Ihr Natriumsalz krystallisiert aus verd. wäbr. Lösung in glänzend weißen, in Drusen angeordneten Spießen. Beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade bildet es derbe, spröde Prismen. Die Ausbeute an reiner Sulfonsäure betrug 1.05 kg. Durch Aufarbeitung der Mutterlaugen, welche zweckmäßig durch Spaltung und fraktionierte Neusulfurierung des erhaltenen Öles geschieht, ließ sie sich um fast die Hälfte vergrößern. Zur Abspaltung des Kohlenwasserstoffes wurde das Natriumsalz der Sulfonsäure in Gegenwart von 70-proz. Schwefelsäure mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Schon bei 120—130° geht das 1.7-Dimethyl-naphthalin als farbloses Öl von wenig ausgeprägtem Geruch mit den Wasserdämpfen über. Ausbeute 380 g. Sdp. 261 bis 262° (760 mm). $d_4^{20} = 1.0115$; $n_D^{20} = 1.60831$. Der zur Analyse über Natrium destillierte Kohlenwasserstoff vergilbt etwas beim Stehen am Licht. In Kältemischung bleibt er flüssig, erst beim Kühlen mit fester Kohlensäure erstarrt er.

0.1444 g Sbst.: 0.4881 g CO₂, 0.1002 g H₂O.

C₁₂H₁₂. Ber. 92.25, H 7.75. Gef. C 92.19, H 7.77.

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in citronengelben Nadeln. Schmp. 121°. 0.1100 g Sbst.: 10.7 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{11}H_{11} + C_6H_5O_7N_3$. Ber. N 10.96. Gef. N 11.05.

1.7-Dimethyl-4-naphthol (III).

6 g Natriumsalz der 1.7-Dimethyl-naphthalin-4-sulfonsäure wurden mit 40 g Kali und 10 ccm Wasser im Nickeltiegel verschmolzen. Bei allmählicher Steigerung der Temperatur trat die deutlich erkennbare Naphtholbildung nach kurzem Aufschäumen schnell ein. Nach Auflösen der erkalteten Schmelze in Wasser und Filtrieren der Lauge wurde angesäuert, das weiß und fest ausgefallene Naphthol abgesaugt (2.5 g) und nach Abpressen auf Ton aus 10 ccm Toluol umgelöst. Das nur sehr schwach riechende Naphthol bildet weiße Nadeln. Schmp. 102°.

0.1584 g Sbst.: 0.4819 g CO_2 , 0.0986 g H_2O .

$C_{11}H_{12}O$. Ber. C 83.72, H 6.98. Gef. C 84.00, H 6.97.

Beim Kuppeln mit Diazobenzolchlorid ergibt das Naphthol einen kirschroten Farbstoff, der in kalter verd. Alkalilauge unlöslich ist. Aus Alkohol krystallisiert der Farbstoff in bronze-glänzenden Blättchen, aus Essigester in langen, dunkelroten Nadeln. Schmp. 137°.

0.1243 g Sbst.: 10.7 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{16}H_{16}ON_2$. Ber. N 10.14. Gef. N 9.94.

3) Oxydation des Kohlenwasserstoffes.

a) Über das 1.7-Dimethyl- α -naphthochinon-(5.8) (IV) zur *o*-Methyl-phthalsäure: 2.6 g des Kohlenwasserstoffes, in 30 ccm Eisessig gelöst, wurden unter Rühren innerhalb einer Stunde bei 60° mit einer Lösung von 10 g Chromsäure-anhydrid in 20 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt. Nach Verdünnung mit Wasser wurde ausgeäthert, der Äther verdampft und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Mit den Wasserdämpfen ging ein gelbes, stechend riechendes Öl über, welches in der Vorlage zu gelben Nadeln erstarrte. Diese wurden abgesaugt und auf Ton gepreßt (0.7 g). Nach Umlösen aus 30 ccm Benzin wurden lange, goldgelbe Prismen erhalten. Schmp. 135—136°.

0.1558 g Sbst.: 0.4400 g CO_2 , 0.0734 g H_2O .

$C_{12}H_{10}O_2$. Ber. C 77.42, H 5.38. Gef. C 77.02, H 5.27.

Als Rückstand der Wasserdampf-Destillation wurden 1.5 g eines harten, braunen Harzes erhalten. Die 3-Methyl-1.2-phthalsäure wurde aus dem Chinon in genau derselben Weise gewonnen wie früher¹²⁾ aus dem 1.6-Dimethyl- α -naphthochinon. Die Säure zeigte denselben Schmp. (157°) wie die früher erhaltene und erwies sich durch Mischprobe als mit ihr übereinstimmend.

b) Mit Ferricyanalkalium zur Naphthalin-dicarbonensäure (1.7) (V). Auch diese Oxydation wurde in der gleichen Weise wie früher die des 1.6-Dimethyl-naphthalins¹²⁾ ausgeführt. Auch hier ließ die Ausbeute zu wünschen übrig, sie ließ sich aber, wie kürzlich bei der Oxydation des 1.2-Dimethyl-naphthalins¹³⁾, verbessern durch Voroxydation des Kohlenwasserstoffes zur Monocarbonensäure mit verd. Salpetersäure. Aus 4 g 1.7-Dimethyl-naphthalin wurden 0.5 g rohe Naphthalin-1.7-dicarbonensäure gewonnen. Diese wurde aus 10 ccm Alkohol und nochmals aus 6 ccm Eisessig

¹²⁾ B. 52, 351—352 [1919].

¹³⁾ B. 68, 14 [1935].

umgelöst. Schließlich wurden unter dem Mikroskop erkennbare gelbe Kryställchen erhalten. Schmp. 308° (unt. Schwarzfärbung nach vorherigem Sintern)¹⁴⁾.

Der Dimethylester dieser Dicarbonsäure wurde mit Dimethylsulfat hergestellt. Erst nach langem Schütteln in soda-alkalischer Lösung schied er sich aus. Weiße, glänzende Prismen aus Alkohol. Schmp. 89°.

4) Synthese des 1.7-Naphthalin-dicarbonsäure-dimethylesters (bearbeitet von W. Morneweg).

Diese von der 2.8-Naphthylamin-sulfonsäure ausgehende Synthese wurde ganz in Anlehnung an die frühere¹⁵⁾ Darstellung der 2.5-Naphthalindicarbonsäure durchgeführt. Da sich die 2.8-Naphthonitril-sulfonsäure im Gegensatz zu der 2.5-Isomeren nicht aussalzen ließ, wurde die Säure nur getrocknet, dann mit Cyankalium verrieben und im Stickstoffstrom trocken destilliert. Das 2.8-Naphthalin-dinitril wurde in einer Ausbeute von 28% erhalten. Nach mehrfachem Umlösen aus Alkohol und Eisessig, in beiden Lösungsmitteln ist es schwer löslich, bildete es kurze, gelbliche Nadeln. Schmp. 152—154°.

0.1370 g Sbst.: 0.4064 g CO₂, 0.0450 g H₂O.

C₁₂H₈N₂. Ber. C 80.87, H 3.39. Gef. C 80.90, H 3.68.

Die Verseifung des Dinitrils mit 40-proz. Kalilauge unter Alkohol-Zusatz lieferte in guter Ausbeute die, wie oben beschrieben, durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes erhaltene 1.7-Naphthalin-dicarbonsäure vom Schmp. 308°. Daraus wurde mit Dimethylsulfat, wie eine Mischprobe zeigte, derselbe bei 89° schmelzende Dimethylester erhalten.

II) β-Äthyl-naphthalin.

1) Nachweis und Gewinnung: α-Methyl-naphthalin wird bekanntlich schon seit längerer Zeit aus der Steinkohlenteer-Fraktion rein hergestellt. Bei der dazu erforderlichen Destillation des von sauren und basischen Anteilen befreiten und mit konz. Schwefelsäure zur Entfernung der ungesättigten Stoffe vorgewaschenen Rohöls entfielen regelmäßig noch ziemlich weit um 250° herum siedende Nachläufe. Diese wurden durch Auskühlung und Ausschleudern von den festen Kohlenwasserstoffen dieses Siedebereiches nach Möglichkeit befreit, dann erneut bei vermindertem Druck mit Kolonne fraktioniert. In einer allerdings nicht bedeutenden Menge (2—3% der angewandten Roh-Schweröl-Fraktion) wurde so eine recht enge von 250—254° siedende Fraktion erhalten, welche auch bei längerer Kühlung in Kältemischung satzfrei blieb. Bei der Pikrierung ergab diese Fraktion zunächst das Pikrat des 1-Methyl-naphthalins, was bei dem mengenmäßigen Überwiegen dieses Kohlenwasserstoffes in der zwischen 240 und 250° siedenden Schweröl-Fraktion und der Schwerlöslichkeit seines hochschmelzenden Pikrates zu erwarten war. Die fraktionierte Aufarbeitung der Filtrate dieses Pikrates ergab aber, verbunden mit erneutem Pikrieren des daraus wieder abgeblasenen Öles, ein unzweifelhaft reines, in schönen Nadeln krystallisierendes orangefarbenes Pikrat vom Schmp. 72°, das β-Äthyl-naphthalin-Pikrat. Der

¹⁴⁾ Der Schmp. liegt damit noch etwas höher, als bisher angegeben, vergl. K. F. M. Hansen, B. 64, 70, Fußn. 20 [1931].

¹⁵⁾ B. 52, 354 [1919].

daraus abgeblasene Kohlenwasserstoff siedete bei 252° (760 mm) und erwies sich als völlig gleich mit später synthetisch hergestelltem β -Äthyl-naphthalin. Auf diesem recht umständlichen Wege der Pikratfällung konnten nur sehr kleine Mengen des Kohlenwasserstoffes gewonnen werden. Seine Herstellung aus dem Steinkohlenteeröl wird zwar wegen der vorher angedeuteten langwierigen Vorbereitung der Ausgangsfraction, ebenso wegen des nicht bedeutenden Umfanges derselben, immer schwierig bleiben, jedenfalls läßt sie sich aber viel besser als über die Pikrate auf dem Wege der Eigenart der Öl-Fraction angepaßten auswählenden Sulfurierung durchführen: 3 kg der von 250—254° siedenden Schweröl-Fraction wurden 5-mal hintereinander bei 40—45° mit je 600 g 96-proz. Schwefelsäure verrührt. Die Säure tropfte in 2 Stdn. zu, hernach wurde noch 3 Stdn. lang bei gleicher Temperatur weiter gerührt. Die bei jeder Sulfurierung entstandenen zähflüssigen Gemische wurden mit je 150 ccm Wasser versetzt, dann vom noch unangegriffenen Öle abgetrennt und zur Krystallisation in den Eisschrank gestellt. Nach 8—10 Tagen war die Ausscheidung der festen Sulfonsäuren der Ansätze 2—4 zu Ende, 1 und 5 blieben flüssig. Die festen Sulfonsäuren 2—4 wurden getrennt abgesaugt und 3-mal, zuerst aus der halben, dann aus der gleichen und $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge 25-proz. Schwefelsäure umgelöst. Aus den Sulfurierungen 2 und 3 wurde dieselbe in einheitlichen Blättchen krystallisierende Sulfonsäure erhalten, während die festen Ausscheidungen des 4. Ansatzes auch durch häufigeres Umlösen nicht in einheitliche Form gebracht werden konnten. Die reine Sulfonsäure wurde zwecks Entfernung von in den Krystallen noch eingeschlossenen Ölsuren in das Natriumsalz umgewandelt. Dieses wurde in Gegenwart von 70-proz. Schwefelsäure mit Wasserdampf behandelt. Schon bei 110—120° wurde der Kohlenwasserstoff abgespalten, Sdp. 252° (760 mm), Ausbeute 60 g. Durch Aufarbeitung der flüssigen Sulfonsäure-Filtrate wurden noch weitere 20 g des reinen Kohlenwasserstoffes gewonnen. Die feste Sulfonsäure, über welche die Reinigung des β -Äthyl-naphthalins erfolgte, dürfte entsprechend dem Verhalten des 2.6-Dimethyl-naphthalins¹⁶⁾ und des β -Methyl-naphthalins¹⁷⁾ bei der Sulfurierung bei 40—50° als die 8-Sulfonsäure zu bezeichnen sein. Das aus ihr in üblicher Weise hergestellte Sulfamid krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln. Schmp. 163°.

0.1372 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 748 mm). --- 0.1244 g Sbst.: 0.1222 g BaSO₄.

C₁₂H₁₈O₂NS. Ber. N 5.96, S 13.62. Gef. N 6.06, S 13.50.

2) Konstitutions-Beweis durch Oxydation und Synthese: 3 g des Kohlenwasserstoffes wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und unter Rühren bei 60° allmählich mit einer Lösung von 6 g Chromsäure-anhydrid in 15 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt. Das grün gefärbte Gemisch wurde dann noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade stehen gelassen, hierauf mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Unter Hinterlassung eines beträchtlichen harzartigen Rückstandes ging das entstandene Chinon mit den Wasserdämpfen als stechend riechender Stoff über, der sich schon im Kühler in langen, gelben Nadeln ausschied. Diese wurden abgesaugt (0.9 g) und aus 6 ccm

¹⁶⁾ R. Weißgerber u. O. Kruber, B. 52, 358 [1919].

¹⁷⁾ G. T. Morgan u. E. A. Coulson, C. 1934 II, 172.

Alkohol umgelöst. Das 2-Äthyl-naphthochinon-(1.4) (VI) krystallisierte dabei in glänzenden, gelben Prismen. Schmp. 88°.

0.1198 g Sbst.: 0.3390 g CO₂, 0.0584 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₂. Ber. C 77.42, H 5.38. Gef. C 77.17, H 5.46.

Bei der Aufspaltung mit Permanganat ergab das Chinon Phthalsäure. Die Synthese des β-Äthyl-naphthalins wurde nach der von A. Barbot (a. a. O.) gegebenen Vorschrift ausgeführt: Herstellung von 2-Äthyl-tetrahydro-naphthalin aus Äthylbromid und Tetrahydro-naphthalin mit Aluminiumbromid, Dehydrierung des erhaltenen Kondensationsproduktes mit Schwefel. Der synthetisch gewonnene Kohlenwasserstoff lieferte dasselbe Pikrat und bei der Oxydation mit Chromsäure auch das gleiche α-Chinon wie der aus dem Steinkohlenteer dargestellte. Mischproben der genannten Stoffe erwiesen ihre Übereinstimmung,

313. H. Staudinger und E. Dreher: Über hochpolymere Verbindungen, 142. Mitteil.¹⁾: Über das Lignin²⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg/Brsg.]

(Eingegangen am 16. Mai 1936.)

Ist das Lignin hochmolekular?

Als Lignin bezeichnet man einen Bestandteil des Holzes, der 60—65% C, 5—6% H, 12—16% Methoxyl enthält³⁾; er ist in verschiedenen Holzsorten zu etwa 22—30% enthalten. Die Hauptbestandteile des Lignins sind aromatischer Natur⁴⁾. R. S. Hilpert⁵⁾ hat in den letzten Jahren darauf hingewiesen, daß aus einer Reihe von Zuckern, wie Fructose und Arabinose durch Behandeln mit Mineralsäuren unlösliche, tieffarbige Produkte entstehen, die im Aussehen den Säure-Ligninen gleichen; es ist aber noch nicht nachgewiesen, ob diese aromatischen Charakter besitzen. Natürlich ist nicht ausgeschlossen, daß die unlöslichen Säure-Lignine solche huminhaltigen Stoffe beigemischt enthalten.

Von dem aromatischen Bestandteil des Lignins entwarf nun in den letzten Jahren K. Freudenberg auf Grund einer genauen analytischen Untersuchung Formeln, die eine Verknüpfung der aromatischen Reste, die sich vom Coniferylalkohol ableiten, wiedergeben⁶⁾. Er nimmt dabei

¹⁾ 141. Mitteil. erscheint gleichzeitig in der Ztschr. physikal. Chem.; 140. Mitteil. vergl. B. 69, 1168 [1936].

²⁾ vergl. auch die Diskussion über die Konstitution des Lignins bei der Tagung der südwestdeutschen Chemiedozenten in Darmstadt, Angew. Chem. 49, 324 [1936].

³⁾ Für besonders gereinigtes Lignin gibt K. Freudenberg (A. 518, 67 [1935]) folgende Analysenwerte an: C 66—67%; H 6.1%; Methoxyl 16.8%.

⁴⁾ vergl. die Zusammenstellung von W. Fuchs: Chemie des Lignins (Verlag Springer, Berlin 1926); E. Hägglund: Holzchemie, Leipzig 1928; K. Freudenberg: Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933.

⁵⁾ vergl. R. S. Hilpert u. E. Littmann, B. 67, 1551 [1934]; R. S. Hilpert u. R. Wagner, B. 68, 371 [1935]; Angew. Chem. 48, 473 [1935]; Cellulosechem. 16, 92 [1935].

⁶⁾ vergl. K. Freudenberg, F. Sohns u. A. Janson, A. 518, 62 [1935]; Angew. Chem. 48, 474 [1935]; 49, 140 [1936].