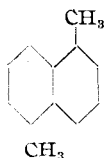


333. Otto Kruber und Alfred Marx: Über das 1.5-Dimethyl-naphthalin im Steinkohlenteer.

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

(Eingegangen am 16. Oktober 1939.)

Während der letzten 20 Jahre sind im hiesigen Laboratorium in der von 260—270° siedenden Fraktion des Steinkohlenteer-Schweröls 6 Dimethyl-naphthaline aufgefunden worden, und zwar das 1.6-, 2.6-, 2.7-¹⁾, 2.3-²⁾, 1.2-³⁾ und das 1.7-Dimethyl-naphthalin⁴⁾. Nunmehr konnten wir in derselben Fraktion als siebentes von den 10 möglichen Isomeren auch das 1.5-Dimethyl-naphthalin nachweisen. Dieser Kohlenwasserstoff ist ein ständiger Begleiter des 2.3-Dimethyl-naphthalins, welchem er sehr ähnelt und bei dessen präparativer Herstellung er auch beobachtet wurde. Das 2.3-Dimethyl-naphthalin wird bekanntlich⁵⁾ durch Tiefkühlung geeigneter Fraktionen gewonnen. Einige dieser gut ausgekühlten ganz flüssigen Fraktionen wurden fraktioniert sulfuriert. Aus den hierbei entstandenen ersten und mittleren Sulfonsäuren wurden noch beträchtliche Mengen des 1.6- und 1.7-Isomeren ausgeschieden. Die letzten Sulfonsäuren, welche sich nicht mehr zur Krystallisation bringen ließen, wurden mit Chlorkaliumlösung ausgesalzen, und die ausgeschiedenen Kalisalze nach Reinigung durch Umlösen aus Wasser mit überhitztem Wasserdampf gespalten. Dabei ließ sich das 1.5-Dimethyl-naphthalin als verhältnismäßig hochschmelzender und aus der Sulfonsäure erst bei höherer Temperatur abspaltbarer Körper rein gewinnen. Die Ausbeute an 1.5-Dimethyl-naphthalin betrug, bezogen auf die eingesetzte Menge Öl, vor allem deswegen nur 0.2—0.3%, weil der Kohlenwasserstoff sich in allen seinen Eigenschaften gar zu wenig von seinen Begleitern unterscheidet. Sein Siedepunkt liegt nach Vergleichsversuchen nur 0.5° tiefer als der des 2.3-Dimethyl-naphthalins. Die Sulfonsäuren der beiden Kohlenwasserstoffe sowie auch die des ebenso siedenden 1.2-Dimethyl-naphthalins sind leicht aussalzbar, dabei zeigt das sulfonsaure Kaliumsalz des 2.3-Dimethyl-naphthalins noch eine weit bessere Krystallisationsfähigkeit. Die Darstellung des 1.5-Dimethyl-naphthalins gelang deswegen auch nur aus ganz engen Fraktionen, die vorher wiederholt durch Ausfrieren von 2.3-Dimethyl-naphthalin weitgehend befreit waren. Wenn ihr selbst somit auch keine technische Bedeutung beizumessen ist, so ist die Auffindung des 1.5-Dimethyl-naphthalins, vom technischen Standpunkt aus gesehen, doch von Wichtigkeit, weil sie wieder zeigt, wie außerordentlich vielseitig diese flüssigste Fraktion des Steinkohlenteers zusammengesetzt ist. Die wertvolle ölige Beschaffenheit wird allein durch das Nebeneinander-Vorkommen der zahlreichen Isomeren erhalten.



Gekennzeichnet wurde der neue Teer-Kohlenwasserstoff durch Vergleich mit synthetisch nach den Angaben von A. R. Anderson und W. F. Short⁶⁾ hergestelltem 1.5-Dimethyl-naphthalin.

¹⁾ R. Weißgerber u. O. Kruber, B. **52**, 348 [1919].

²⁾ R. Weißgerber, B. **52**, 370 [1919]; O. Kruber, B. **62**, 3044 [1929].

³⁾ O. Kruber u. W. Schade, B. **68**, 11 [1935].

⁴⁾ O. Kruber u. W. Schade, B. **69**, 1722 [1936].

⁵⁾ B. **62**, 3046 [1929].

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **1933**, 485; C. **1933** II, 872.

Beschreibung der Versuche.

7 kg einer neutralen Fraktion, Siedegrenzen 265—268°, die durch wiederholtes Fraktionieren und Auskühlen weitgehend von 2.3-Dimethylnaphthalin befreit war, wurden zur Entfernung des in dem Öl gelösten Acenaphthens mit 1 kg 92-proz. Schwefelsäure vorgewaschen. Das unangegriffene Öl wurde hernach fraktioniert mit je 1 kg Monohydrat bei 45° sulfuriert. Die z. Tl. festen Sulfonsäuren wurden nach dem Abtrennen von dem nicht angegriffenen Öl abgenutscht. Nach einmaligem Umlösen aus 30-proz. Schwefelsäure wurden die für die 1.6-Dimethylnaphthalin-sulfonsäure-(4) typischen langen farblosen Nadeln erhalten¹⁾. Das Filtrat der festen Sulfonsäure wurde mit gesättigter Chlorkaliumlösung versetzt. Die ausgeschiedenen Kalisalze wurden durch mehrmaliges Umlösen aus heißem Wasser gereinigt. Nach Wegsulfurierung der Hälfte des Öles entstanden nur noch flüssige Sulfonsäuren, welche ebenfalls ausgesalzen wurden. Die pulverig aussehenden gereinigten sulfonsauren Kalisalze wurden nun nach dem Versetzen mit der doppelten Menge 70-proz. Schwefelsäure mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Bei 140° begann ein Öl überzugehen, das alsbald erstarrte. Erst bei 180° ging die Hauptmenge des festen Kohlenwasserstoffes über.

Neben dem festen Kohlenwasserstoff konnte noch ein Öl erhalten werden, das durch Mischschmelzpunkt der Pikrate als 1.2-Dimethylnaphthalin gekennzeichnet werden konnte. Nach 2-maligem Umlösen des festen Kohlenwasserstoffes krystallisierten aus Alkohol wasserklare, glänzende Tafeln vom Schmp. 82° (25 g). Sdp.₇₆₁ 265—265.5°. (Das 2.3-Dimethylnaphthalin siedet unter gleichen Verhältnissen bei 265.5—266°.)

0.1307 g Sbst.: 0.4427 g CO₂, 0.0892 g H₂O.

C₁₂H₁₂. Ber. C 92.31, H 7.69. Gef. C 92.38, H 7.64.

Das Pikrat krystallisierte aus Alkohol in goldgelben Nadeln. Schmp. 140°.

Der Kohlenwasserstoff sowie sein Pikrat zeigten im Gemisch mit synthetisch nach den Angaben von A. R. Anderson und W. F. Short²⁾ dargestelltem 1.5-Dimethylnaphthalin bzw. Pikrat keine Schmelzpunktserniedrigung.

Nichtsulfurierbares Öl.

Bei der fraktionierten Sulfurierung blieb schließlich ein Rest Öl unangegriffen, der auch Oleum (15% freies SO₃) gegenüber beständig war. Die Menge betrug bis zu 4% des Gesamtöls.

Das Öl hatte einen ausgesprochenen Paraffin-Geruch. Ein einheitlicher Körper wurde daraus nicht isoliert. Auffallend waren die stark nach oben verschobenen Siedegrenzen: 284—287° (Ausgangsol 265—268°). d₁₅ 0.836. n_D²⁰ 1.46702. Die Analyse ergab 86.15% C, 13.93% H.

Das Öl dürfte ein Gemisch von zum größeren Teil Paraffin-Kohlenwasserstoffen und zum kleineren Teil hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen sein.

¹⁾ Schmp. des Kohlenwasserstoffes 80—80.5°; nach V. Vesely u. F. Stursa, C. 1931 II, 3473, Schmp. des Kohlenwasserstoffes 77—78°.