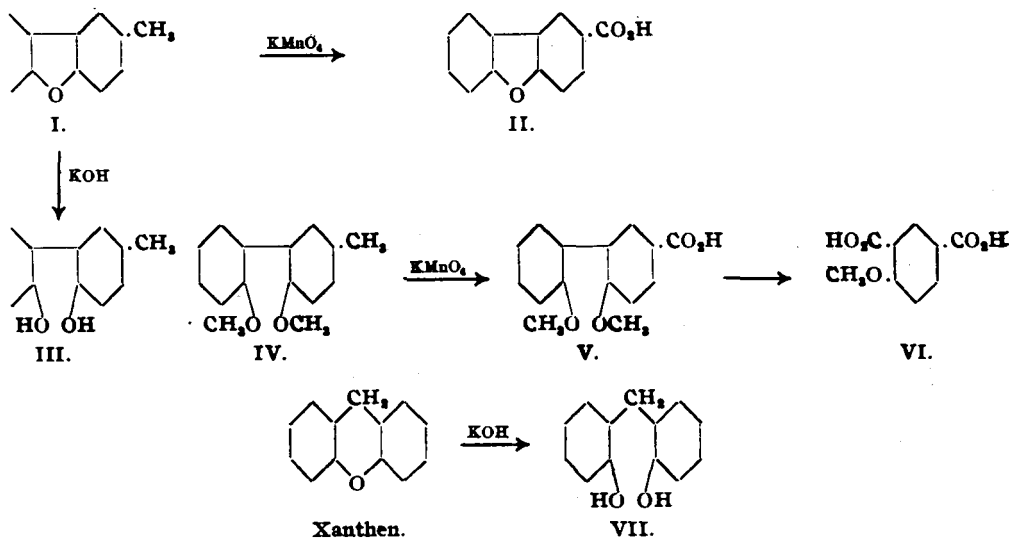


230. Otto Kruber und Heinrich Lauenstein: Über das 3-Methyl-diphenylenoxyd im Steinkohlenteer-Schweröl.

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

(Eingegangen am 5. September 1941.)

Nach der Auffindung von kondensierten Xanthenen im Steinkohlenteerpech¹⁾ mußte die schon früher bearbeitete²⁾ über 300° siedende neutrale Schweröl-Fraktion des Steinkohlenteers noch einmal nach dem bei 306—307° übergehenden Grundstoff der Reihe, dem Xanthen selbst, durchsucht werden. Der Nachweis des Xanthens gelang nicht. Es scheint in der Fraktion nicht vorzukommen. Statt dessen wurde ein ähnlich siedender isomerer Stoff, das synthetisch schon hergestellte³⁾, im Steinkohlenteer aber noch nicht bekannte 3-Methyl-diphenylenoxyd (I) neu aufgefunden, dessen Konstitution durch Oxydation zu der auch synthetisch hergestellten Diphenylenoxyd-carbonsäure-(3) (II), sowie durch Abbau des nach Aufspaltung mit Kali erhaltenen 2,2'-Dioxy-5-methyl-diphenyls (III) über den Dimethyläther (IV) und die 2,2'-Dimethoxy-diphenyl-carbonsäure-(5) (V) zur 4-Methoxy-isophthalsäure (VI) bewiesen wurde. Der Nachweis des Xanthens wurde mittels seines Kalisplaltproduktes, des schön kristallisierenden *o,o'*-Dioxy-diphenylmethans (VII), versucht, welches wesentlich höher siedet als die durch Aufspaltung



der homologen Diphenylenoxyde erhaltenen Diphenole. Auch die Auskühlung der bekanntlich ganz flüssigen, durch sorgfältige Fraktionierung bei vermindertem Druck mit längerer Raschig-Kolonne in enge Fraktionen zerlegten Ausgangsfraktion ergab nur Fluorene im Vor- und Methylfluorene im Nachlauf; in der Mitte wurde das viel tiefer als das Xanthen schmelzende Methylendiphenylenoxyd erhalten.

¹⁾ Siehe die vorangehende Veröffentlichung.

²⁾ O. Kruber, B. **65**, 1382 [1932]; O. Kruber u. A. Marx, B. **71**, 2478 [1938].

³⁾ P. Mayer u. W. Krieger, B. **55**, 1662 [1922].

Beschreibung der Versuche.

1) Aufspaltung von synthet. gewonnenem Xanthen mit Ätzkali.

Aus 10 g in 250 ccm wasserfreiem Alkohol aufgelöstem Xanthon wurden nach Behandlung mit 25 g Natrium 8.7 g reines Xanthen erhalten⁴⁾. Schmp. 100°, Sdp.₇₆₈ 306—307°. Einige Tastversuche mit diesem in mehreren Ansätzen hergestellten reinen Xanthen zeigten, daß es mit konz. Schwefelsäure recht leicht sulfurierbar ist. Es bildet aber gleichzeitig verschiedenartige Sulfonsäuren, welche nur teilweise wieder leicht spaltbar sind. Auch Disulfonsäuren scheinen sich leicht zu bilden. Jedenfalls gelingt es nur, 33—40% einmal sulfurierten Xanthens durch Spaltung mit überhitztem Wasserdampf zurückzugewinnen. Die Sulfurierung der entsprechenden Steinkohlenteer-Fraktion versprach also für den Xanthen-Nachweis nicht viel Erfolg, zumal leicht krystallisierende Sulfonsäuren auch nicht beobachtet werden konnten.

o,o'-Dioxy-diphenylmethan (VII).

38 g reines Xanthen wurden in einer kleinen eisernen Rührblase mit 200 g techn. Ätzkali 2 Stdn. bei 260° verschmolzen. Nach Erkalten wurde die Schmelze in Wasser eingetragen und die Lauge mit Benzol ausgeschüttelt, wobei 5 g Xanthen zurückgewonnen wurden. Das aus der klaren Lauge ausgefällte saure Spaltprodukt wurde in Toluol aufgenommen und bei vermindertem Druck überdestilliert. Ausb. 13.5 g. Sdp.₁₆ 228—230°, Sdp.₇₈₈ 363—365° ohne Zersetzung. Durch Umlösen aus der 1½-fachen Menge Toluol wurden farblose, glänzende Prismen erhalten. Schmp. 118—119°.

34.54 mg Subst.: 98.66 mg CO₂, 18.24 mg H₂O.

C₁₃H₁₀O₂. Ber. C 78.00, H 6.00. Gef. C 77.90, H 5.91.

Der mit Dimethylsulfat hergestellte Dimethyläther krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Prismen, Schmp. 66° (ber. C 78.9, H 7.0; gef. C 79.1, H 6.7).

Die immerhin schlechte Ausbeute an reinem Spaltprodukt bei der Kalischmelze des Xanthens zeigt, daß dieses gegen Ätzkali doch wesentlich empfindlicher ist als das Diphenylenoxyd und seine Homologen. Trotzdem ließ es sich in einer Vergleichsschmelze, bei welcher 18 g synthet. Xanthen, aufgelöst in 200 g neutralem Schweröl der Siedegrenzen 305—309°, mit 200 g Ätzkali in der vorstehend beschriebenen Weise verschmolzen worden waren, als *o,o'*-Dioxy-diphenylmethan leicht nachweisen. In der Annahme, daß das Xanthen bei der früheren Bearbeitung der über 300° siedenden Schweröl-Fraktion²⁾ nur übersehen worden wäre, wurden alle von dieser Arbeit noch herrührenden zähflüssigen Spaltprodukte im Hochvakuum fraktioniert. Hochsiedende und krystallisierende Nachläufe, welche das vorher erwähnte *o,o'*-Dioxy-diphenylmethan hätten enthalten müssen, wurden nicht beobachtet. Auch durch vielfach wiederholte und abgeänderte Kalischmelzen eigens für diese Versuchsreihen hergestellter, eng um 306° siedender neutraler Schweröl-Fractionen konnte niemals ein um 360° siedendes saures Spaltprodukt erhalten werden. Die entsprechenden homologen Diphenole siedeten 25—30° tiefer. Sie sind aus dem sehr zähflüssigen Gemisch nicht zum Krystallisieren zu bringen.

⁴⁾ Heller u. v. Kostanecki, B. 41, 1325 [1908].

2) Abscheidung des 3-Methyl-diphenylenoxyds (I).

Um überhaupt zu krystallisierenden sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche um 306° sieden und Hauptbestandteil dieser Teeröl-Fraktion sind, zu gelangen, mußten weitere Umwege gemacht werden: Das zähflüssige Gemisch der homologen Diphenole wurde bei vermindertem Druck mit Kolonnen-Aufsatz fraktioniert. Nach Abtrennung von Vor- und Nachläufen wurden ähnlich siedende Methyl-diphenol-Fractionen zusammengegeben und, wie früher beschrieben²⁾, mit Chlorzink verschmolzen. Aus den so zurück-erhaltenen homologen Diphenylenoxyden, flüssigen Gemischen, ließen sich durch Auskühlen in einer Ausbeute von 15—20% feste Stoffe gewinnen. Diese ergaben nach 2-maligem Umlösen aus der halben Menge Benzin ein Methyl-diphenylenoxyd von noch unbekannter Konstitution. Es bildet farblose Prismen vom Schmp. 44°. Im Gemisch mit dem bereits beschriebenen 1-Methyl-diphenylenoxyd vom Schmp. 45° entstand bei Raumtemperatur ein Öl. Es trat also eine ganz auffallende Schmelzpunktserniedrigung ein. Das neue Methyl-diphenylenoxyd erwies sich als das 3-Isomere. Sdp.₇₆₀ 305°.

36.28 mg Sbst.: 114.17 mg CO₂, 18.39 mg H₂O.

C₁₂H₁₀O. Ber. C 85.71, H 5.49. Gef. C 85.83, H 5.67.

Das Pikrat bildet aus Alkohol hellgelbe Nadeln. Schmp. 99—100°.

33.92 mg Sbst.: 2.97 ccm N (20.5°, 765 mm).

C₁₀H₁₂O₂N₂. Ber. N 10.22. Gef. N 10.25.

Das 3-Methyl-diphenylenoxyd wurde auch schon durch bloßes Fraktionieren und Auskühlen rein erhalten: Ausgegangen wurde hierbei von 10 kg einer zwischen 300° und 305° siedenden neutralen Schweröl-Fraktion, welche bei 2 mm mittels einer 1-m-Raschig-Kolonnen langsam (200 g je Stunde) fraktioniert wurden. Es wurden insgesamt 34 Fraktionen von 250 bis 300 g abgenommen, welche sodann mit Eiskochsalzmischung gut ausgekühlt wurden. Die ersten Fraktionen ergaben reichliche Mengen Fluoren, die Nachläufe Methylfluorene als feste Ausscheidungen. Aus den höchst-siedenden Fraktionen (30—34) wurden lange Nadeln erhalten (65 g), die 2-mal aus Alkohol umgelöst wurden und dann reines 3-Methyl-diphenylenoxyd lieferten.

Die Abscheidung des tiefschmelzenden und recht leicht löslichen 3-Methyl-diphenylenoxyds aus der Fraktion macht es unwahrscheinlich, daß das ähnlich siedende, aber viel höher schmelzende und auch schwerer lösliche Xanthen in größerer Menge in der Fraktion vorkommt.

3) Konstitutionsbeweis des 3-Methyl-diphenylenoxyds.

Die Diphenylenoxyd-carbonsäure-(3) (II) wurde durch Oxydation mit Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade unter Rühren in guter Ausbeute erhalten. Sie zeigte den richtigen Schmp. 246°. Auch der mit Dimethylsulfat hergestellte Methylester besaß den aus dem Schrifttum⁵⁾ bekannten Schmp. 81°. Die Mischproben mit den synthetisch hergestellten Stoffen⁶⁾ ergaben Übereinstimmung.

⁴⁾ H. Gilman, W. Langham u. H. B. Willis, C. 1940 I, 3654.

⁵⁾ F. Mayer u. W. Krieger, B. 55, 1661 [1922]; Galewsky, A. 264, 191 [1891].

2,2'-Dioxy-5-methyl-diphenyl (III).

50 g des 3-Methyl-diphenylenoxyds wurden in einer eisernen Rührblase mit 200 g techn. Ätzkali 3 Stdn. bei 275—280° verschmolzen. Die Schmelze wurde wie üblich aufgearbeitet. An Unangegriffenem wurden 10 g zurückgewonnen. Das in Benzol aufgenommene Spaltprodukt ging als dickflüssiges Öl bei 12 mm von 200—206° über (30 g). Nach längerem Stehenlassen in Toluol-Lösung schied sich das Diphenol in derben, tafelförmigen Krystallen aus, Schmp. 85—86°.

30.46 mg Sbst.: 87.37 mg CO₂, 16.36 mg H₂O.

C₁₈H₁₄O₂. Ber. C 78.00, H 6.00. Gef. C 78.23, H 6.01.

Der mit Dimethylsulfat hergestellte Dimethyläther (IV) ist ein dickflüssiges Öl, Sdp.₁₈ 190°.

33.60 mg Sbst.: 97.23 mg CO₂, 19.96 mg H₂O.

C₁₈H₁₆O₂. Ber. C 78.95, H 7.02. Gef. C 78.92, H 6.65.

2,2'-Dimethoxy-diphenyl-carbonsäure-(5) (V).

2 g des Äthers wurden unter Rühren in Wasser bei 60—80° langsam mit 3-proz. Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert, von welcher innerhalb 30 Stdn. 190 ccm entfärbt wurden. Nach dem Aufarbeiten und Umlösen aus Alkohol wurden 0.3 g derbe, glänzende Krystalle erhalten. Schmp. 219—220°.

30.96 mg Sbst.: 79.31 mg CO₂, 14.57 mg H₂O.

C₁₈H₁₄O₄. Ber. C 69.77, H 5.43. Gef. C 69.87, H 5.27.

Die aus mehreren Ansätzen erhaltenen weißen amorphen Fällungen aus den Filtraten dieser Carbonsäure wurden weiter unter Kochen mit Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert. Es wurde schließlich 4-Methoxyisophthalsäure (VI) erhalten. Schmp. 260°. Mischprobe mit synthet. hergestellter Säure ergab Übereinstimmung.

231. Wilhelm Sandermann: Studien über Harze, V. Mittell.*): Wichtige physikalisch-chemische Vorgänge beim Harzfluß der Coniferen.

[Aus d. Institut für Pflanzenchemie u. Holzforschung d. Techn. Hochschule Dresden,
Fakultät für Forstwissenschaften Tharandt.]

(Eingegangen am 1. September 1941.)

Der nach Verletzung der Coniferen austretende Harzbalsam ist zunächst von dünnflüssiger, honigartiger Beschaffenheit. Nach kurzer Zeit scheiden sich jedoch die Harzsäuren in einer solchen Menge aus, daß der Balsam zu einem weißen Brei erstarrt.

Diese überraschende Erscheinung hat schon oftmals zu der Vermutung Anlaß gegeben, der Balsam erfahre erst nach dem Austritt durch Luft oder Licht eine chemische Umwandlung, die zur Harzsäure führe. So glaubte J. Köhler¹⁾, im frischen Balsam sei zunächst ein Aldehyd der Terpenreihe

*) Die früheren Mitteilungen werden wie folgt beziffert: Mittell. I.: Bull. Inst. Pin. 1987, 137; Mittell. II: B. 71, 2005 [1938]; Mittell. III: B. 74, 154 [1941]; Mittell. IV: Im Druck (Chemiker-Zeitung).

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 85, 523 [1912].