

Beschreibung der Versuche.

In eine Lösung von 5.95 g (0.05 Mol) Phenylazid in 40 ccm Schwefelkohlenstoff, die 15 Stdn. über Chlorcalcium getrocknet worden war, wurden 7 g gepulvertes Aluminiumchlorid bei Raumtemperatur anteilsweise eingetragen. Nach jedem Zusatz entwickelte sich lebhaft Gas, das Gemisch färbte sich dunkel und schied ein schwarzes Harz ab. Es wurde 3 Stdn. sich selbst überlassen, darauf mit Eis und Salzsäure versetzt und nach dem Abtreiben des Schwefelkohlenstoffs mit Wasserdampf destilliert. Er nahm ein farbloses Öl (1.5—2.5 g) mit, das sich durch seinen Geruch, seinen Siedepunkt und sein Verhalten gegen Anilin als Phenylsenföl zu erkennen gab. Das zurückgebliebene Harz wurde mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht. Der Auszug schied nach starkem Einengen und Verdünnen mit Methanol lange gelbe Nadeln von „Phenylsenföl-sulfid“ vom bleibenden Schmelzpunkt 155° ab. Ausb. 0.7—1.2 g.

12.5 mg Sbst.: 25.6 mg CO₂, 3.9 mg H₂O.

C₁₄H₁₀N₂S₃. Ber. C 55.63, H 3.31. Gef. C 55.85, H 3.44.

181. Egon Kahles: Das 4-Oxy-hydrinden im Steinkohlen-Schwelteer.

[Aus d. Laborat. f. Brennstoffchemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1942.)

Die bisher im Steinkohlen-Schwelteer gefundenen Phenole gehören fast alle zu den unterhalb 235° siedenden Gliedern. Von den höher siedenden Phenolen wurden nur die drei isomeren Dioxybenzole, Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon sowie die beiden Naphthole, α -Naphthol und β -Naphthol im Steinkohlen-Schwelteer nachgewiesen bzw. rein isoliert. Die Identifizierung der zwischen 240—270° siedenden Schwelteerphenole ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Aus dem Steinkohlen-Hochtemperaturteer (Schweröl) jedoch war es O. Kruber und W. Schmieden¹⁾ und O. Kruber und A. Marx²⁾ gelungen, mehrere Vertreter dieser Siedelage aufzufinden und rein darzustellen. Sie isolierten das 4-Oxy-hydrinden und das 7-Oxy-cumaron, ferner das *symm.* Hemellitenol (3.4.5-Trimethyl-phenol) und das 5-Oxy-hydrinden sowie das Durenol (1.2.4.5-Tetramethyl-3-oxy-benzol)³⁾. Mittels fraktionierter Auslaugung mit 4- bis 5-proz. Natronlauge konnten sie die obigen Phenole so anreichern, daß diese dann aus den am stärksten sauren Auszügen durch Auskühlung fest ausgeschieden wurden.

Von diesen fünf Phenolen konnte nur das 4-Oxy-hydrinden im Schwelteer nachgewiesen werden. Zur Isolierung dieser Verbindung wurde das schon obenerwähnte Verfahren der fraktionierten Auslaugung angewandt. Die zu untersuchende Phenolfraktion (120—125°/13 mm) wurde unter vermindertem Druck wiederholt fraktioniert und durch Ausschütteln mit verd. Natronlauge

1) B. **72**, 653 [1939].

2) B. **73**, 1175 [1940].

3) O. Kruber u. A. Schmitt, B. **64**, 2270 [1931].

an stärker sauren Phenolen angereichert. Das gesuchte Phenol war jedoch in vorliegendem Schwelteer nicht so reichlich vorhanden, daß es schon in den am stärksten sauren Auszügen auskristallisierte, wie dies bei den Schweröphenolen, die von O. Kruber und W. Schmieden¹⁾ untersucht wurden, der Fall war.

Um die Isolierung einzelner Verbindungen zu erreichen, wurden die so angereicherten Phenole in alkalischer Lösung benzoiliert, in der Annahme, daß die Benzoate der in dieser Fraktion u. U. vorhandenen Phenole bessere Krystallisationsfähigkeiten wie diese selbst besitzen⁴⁾. Jedoch waren diese Versuche ohne Erfolg.

Da sich die Phenylurethane der Phenole durch gute Krystallisierbarkeit auszeichnen, wurde versucht, diese darzustellen. Dazu wurde nach F. Weehuizen⁵⁾ das zu untersuchende Phenol mit einem geringen Überschuß von Phenylisocyanat in Benzin zur Reaktion gebracht. Außerdem wurde die von H. Tesmer⁶⁾ angegebene Methode benutzt, bei der die beiden Komponenten in molekularem Verhältnis ohne Lösungsmittel erhitzt werden.

Auf diese Weise konnte das 4-Oxy-hydrinden in sämtlichen sechs Auslaugungen der Fraktion 120—125°/13 mm festgestellt werden. Jedoch war die Ausbeute der sechsten Portion wesentlich schlechter als die bei der ersten Portion. Auch in den nachfolgenden Fraktionen 125—127°/13 mm, 127—129°/13 mm und 129—132°/13 mm ist das 4-Oxy-hydrinden als Phenylurethan nachgewiesen worden.

Ferner gelang es, das 4-Oxy-hydrinden durch Kondensation mit Monochloressigsäure in Gegenwart von Alkali in der Fraktion 120—125°/13 mm als Phenoxyessigsäure nachzuweisen.

Für die Unterstützung der Arbeit danke ich Hrn. Prof. Dr. Agde. Ferner danke ich Hrn. Direktor Dr. Müller der Krupp A.-G. in Essen für die Überlassung des Schwelteers, der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich und der I. G. Farbenindustrie A.-G. Werk Leverkusen für die Überlassung der Vergleichspräparate.

Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial dienten 160 kg Schwelteer, aus dem durch Auslaugen 22.46 kg Rohphenole (noch durch Neutralöle verunreinigt) gewonnen wurden. Nach Entfernung der Neutralöle wurde durch fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck mit einer 1 m langen Widmer-Kolonne eine Fraktion vom Sdp.₁₃ 120—125° (287 g) herausgeschnitten.

In dieser Phenolfraktion wurden durch fraktioniertes Auslaugen die am stärksten sauren Phenole angereichert.

143 g Phenole der Fraktion 120—125°/13 mm wurden mit 75 ccm Benzo verdünnt und dann mit 250 ccm 4.5-proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Die abgetrennte Phenolatlauge wurde nochmals mit der gleichen Menge an verd. Phenolen ausgeschüttelt. Aus der geklärten Lauge wurden durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure die Phenole ausgefällt. Diese wurden in Äther auf-

¹⁾ O. Kruber u. A. Schmitt, B. **64**, 2272 [1931].

⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **37**, 266, 355 [1918].

⁶⁾ B. **18**, 969 [1885].

genommen, die Ätherlösung durch Ausschütteln mit Wasser von der Schwefelsäure befreit. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert. Die rückständigen Phenole wurden im Vak. mit Widmer-Kolonnen destilliert.

Das Ausschütteln mit 4.5-proz. Natronlauge ergab insgesamt 6 Portionen. Die Aufarbeitung derselben erfolgte wie oben. Zum Nachweis des 4-Oxyhydrindens wurden alle sechs Auslaugungen benzoiliert.

2 g der ersten Auslaugung wurden in 50 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und mit 50 ccm Benzoylchlorid so lange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war; dann wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit Natriumbicarbonatlösung, verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert. Das rückständige Öl wurde bei vermindertem Druck im Kugelrohr destilliert (Sdp.₁₂ 187—189°, Badtemperatur). Es konnten 3.3 g an benzoiliertem Produkt erhalten werden. Das dünnflüssige Öl war nicht zur Krystallisation zu bringen. Auch bei den anderen Auslaugungen waren nur Öle, die nicht krystallisierten, erhalten worden.

Durch Umsetzung der Phenole mit Phenylisocyanat war es gelungen, krystallisierte Produkte zu erhalten.

1 g Phenol der ersten Auslaugung wurde in 3 ccm absol. Benzin vom Sdp. 120—130° gelöst und nach Zugabe von 1 g Phenylisocyanat wurde unter Feuchtigkeitsschluß $\frac{1}{2}$ Stde. auf freier Flamme zum Sieden erhitzt. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und aus Tetrachlorkohlenstoff umgelöst. Die Rohausbeute betrug 0.45 g vom Schmp. 112—135°. Aus diesem Gemisch konnten durch mehrmaliges Umkrystallisieren 0.09 g vom konstanten Schmp. 156° erhalten werden. Sie erwiesen sich als Phenylurethan des 4-Oxyhydrindens (Mischprobe).

Eine Reinigung und Trennung des Phenylurethangemisches durch Vakuumdestillation war nicht möglich, weil dabei Zersetzung eintrat. Ein weiterer Versuch zeigte, daß auch in den weniger sauren Auslaugungen das 4-Oxyhydrinden, wenn auch in geringerer Menge, vorhanden war.

1 g Phenol der 6. Auslaugung wurde mit 1 g Phenylisocyanat zusammengegeben und rasch zum Sieden erhitzt. Dann wurde noch 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad unter Feuchtigkeitsschluß erwärmt. Nach mehrtägigem Stehenlassen schieden sich 0.5 g Krystalle ab; nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff: 0.04 g Reinprodukt vom Schmp. 156°. Mischschmelzpunkt ohne Schmelzpunktserniedrigung.

Auch die Phenoxyessigsäure des 4-Oxyhydrindens konnte aus dem Phenolgemisch durch Kondensation mit Monochloressigsäure in Gegenwart von Alkali erhalten werden.

3 g Phenol der ersten Auslaugung wurden mit 3 g Monochloressigsäure und 4 g Ätznatron in 7 ccm Wasser im Ölbad unter Rückfluß 6 Stdn. auf 120—130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt in Wasser aufgenommen und mit verd. Salzsäure kongosauer gemacht. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und aus wäbr. Alkohol bis zum konstanten Schmp. 182° umkrystallisiert. Mischschmelzpunkt mit dem Vergleichspräparat ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.