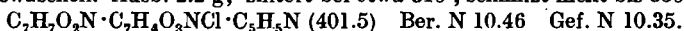


4-Amino-benzoesäure + 4-Nitro-benzoylchlorid + Pyridin: 1.4 g *p*-Amino-benzoesäure werden in 20 ccm Pyridin gelöst und 1.9 g *p*-Nitro-benzoylchlorid zugegeben. Es entsteht sofort ein weißer Niederschlag. Dieser wird kurz zum Sieden erhitzt, dann nach dem Stehenlassen über Nacht in 200 ccm Wasser eingerührt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 2.2 g; sintert bei etwa 310°, schmilzt nicht bis 350°.



### 34. Otto Kruber: Zur Kenntnis der Phenole des Steinkohlenteer-schweröls, III. Mitteilung\*).

(Mitbearbeitet von Heinrich Lauenstein.)

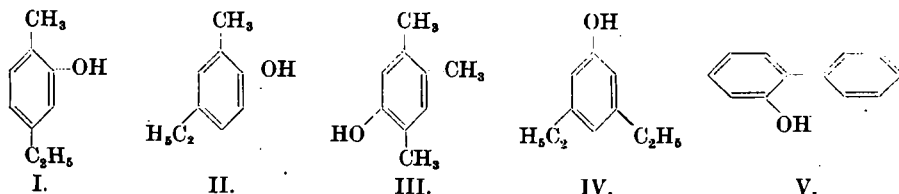
[Aus dem Wissenschaftl. Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 10. November 1947.)

Im Steinkohlenteer wurden 5 neue Phenole aufgefunden und rein dargestellt; ferner wurden schwefelhaltige Phenole als Begleiter der Naphthole nachgewiesen.

Die Erforschung der Phenole des Steinkohlenteers steht immer noch am Anfang; bis jetzt sind nur recht wenige Einzelstoffe bekannt. Schon in der ihrer Menge nach bedeutenden Xylenol-Fraktion weist der flüssige Zustand des über 220° siedenden Nachlaufs auf das Vorkommen von noch unbekanntem Stoffen hin.

Nach völliger Entfernung der hochsiedenden Xylenole, des 1.3.5- und des 1.2.4-Isomeren, durch Sulfurieren, Auskühlen und nachfolgendes Fraktionieren wurden flüssige Fraktionen erhalten, welche bei auswählender Sulfurierung, Trennung und Spaltung der erhaltenen Sulfonsäuren bzw. ihrer Salze zwei neue Phenole ergaben, das 2-Oxy-1-methyl-4-äthyl-benzol (I) und das 2-Oxy-1-methyl-5-äthyl-benzol (II). In den Mutterlagen des schon vor einer Reihe von Jahren aufgefundenen<sup>1)</sup>, etwas höher siedenden Isopseudocumenols wurde nun auch das ein wenig tiefer siedende Pseudocumenol, das 5-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (III) festgestellt. In der um 250° siedenden, ihrer Menge nach spärlichen Phenol-Fraktion — hier sind im Öl nur etwa 2% „saure Öle“ vorhanden — konnten wir nach gründlicher Fraktionierung und Vorsulfurierung des Ausgangsmaterials durch Anwendung des früher beschriebenen Verfahrens der stufenweisen Auslaugung das 3.5-Diäthyl-phenol (IV) auffinden und rein erhalten. Die Äthylgruppe ist demnach eine bei den Steinkohlenteer-



Phenolen recht häufig vorkommende Seitenkette. In den noch höher, bis 280° und darüber, siedenden Fraktionen des Steinkohlenteer-Schweröls nimmt die

\* Die vorliegende Untersuchung wurde bereits im Jahre 1944 beendet. II. Mittel.: O. Kruber u. A. Marx, B. 73, 1175 [1940].

<sup>1)</sup> O. Kruber u. A. Schmitt, B. 64, 2270 [1931].

Menge der „sauren Öle“ wieder etwas, bis auf 4 — 5%, zu. Als Begleiter der hier vorkommenden Naphthole wurde, ebenfalls durch stufenweises Auslaugen, das 2-Oxy-diphenyl (V) aufgefunden. Das hochschmelzende *p*-Isomere wurde früher<sup>2)</sup> schon im Anthracenöl nachgewiesen. Das 2-Oxy-diphenyl findet bekanntlich vielfach Verwendung als Desinfizienz in der Textilindustrie. Es läßt sich durch Aufspaltung von Diphenylenoxyd leicht darstellen.

Die meist zähflüssigen Filtrate der Phenole der Siedelage 280—290° zeigen einen auffallend hohen Schwefelgehalt von 1.5 bis über 4%, welcher sich durch stufenweises Auslaugen oder Ausziehen mit Lösungsmitteln bis auf etwa 15% erhöhen ließ. Es gelang noch nicht, reine schwefelhaltige Einzelphenole zu gewinnen, welche sehr wahrscheinlich der Gruppe der Oxythionaphthene angehören. Sie begleiten die Naphthole ebenso wie das Thionaphthen das Naphthalin. Es ist möglich, daß auch diese hochsiedenden, schwefelhaltigen Phenole für die Anfrassungen von Teerblasen bei der Destillation des Steinkohlenteers verantwortlich zu machen sind.

### Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der beiden Methyl-äthyl-phenole dienten 55 kg eines durch wiederholtes Auskühlen von den Hauptbestandteilen, dem 3.5-Dimethyl- und dem 3.4-Dimethyl-phenol, weitgehend befreiten flüssigen Xylenol-Nachlaufs der Siedegrenzen 222.5—225.5°. Da das 1.2.4-Xylenol eine schön kristallisierende und schwer lösliche Sulfonsäure bildet, wurde das Öl mit der gleichen Menge konz. Schwefelsäure mehrere Stunden bei 45° verrührt, worauf 22 l Wasser zugesetzt wurden. Nach längerem Stehenlassen unter Kühlung wurde die ausgeschiedene feste Sulfonsäure des 3.4-Dimethylphenols abgenutscht und das flüssige Filtrat mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Nach Abtrennung des Wassers wurden dabei 10.2 kg Öl erhalten, welches i. Vak. sorgfältig mit einer Raschig-Kolonne fraktioniert wurde. Nach Abtrennung von Vor- und Nachlauf wurden 6.2 kg eines sehr nahe bei 223° siedenden Öls herausfraktioniert, welches, wie vorher, mit der gleichen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure bei 45° sulfuriert wurde. Es wurden 1.5 kg einer nach dem Umlösen aus verd. Schwefelsäure in schönen Blättchen kristallisierenden Sulfonsäure erhalten (Schmp. 97°), welche bei der Spaltung mit überhitztem Wasserdampf und 70-proz. Schwefelsäure 610 g eines zunächst flüssigen, nicht unangenehm riechenden Phenols ergaben (Aufarbeitung der flüssigen Filtrate dieser festen Sulfonsäure s. u.). Nach der Destillation zeigte es den Erstp. 14° und den Sdp.<sub>760</sub> 222° (unkorr.). Es erwies sich als das bereits bekannte<sup>3)</sup> 2-Oxy-1-methyl-4-äthyl-benzol (I).

$C_9H_{12}O$  (136.2) Ber. C 79.41 H 8.83 Gef. C 79.40 H 8.68.

Phenylurethan: Aus Alkohol derbe Prismen vom Schmp. 110—111°.

$C_{16}H_{17}O_2N$  (255.3) Ber. N 5.49 Gef. N 5.49.

*p*-Nitro-benzoat: Aus Alkohol blaßgelbliche Platten vom Schmp. 50—51°.

$C_{16}H_{15}O_4N$  (285.3) Ber. N 4.91 Gef. N 5.0.

Phenoxyessigsäure: Aus Benzin lange weiße Nadeln vom Schmp. 100°.

$C_{11}H_{14}O_3$  (194.2) Ber. C 68.01 H 7.21 Gef. C 68.04 H 7.08.

Methyläther: Wasserhelles Öl von schwachem Geruch; Sdp.<sub>16</sub> 96°.

$C_{10}H_{14}O$  (150.2) Ber. C 80.00 H 9.33 Gef. C 79.88 H 9.22.

Die Oxydation des Methyläthers mit 3-proz. Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad ergab Methoxy-terephthalsäure vom Schmp. u. Misch-Schmp. 280—282°. Die Synthese des Phenols wurde entsprechend den Angaben von G. T. Morgan und A. E. S. Pettet<sup>3)</sup> durchgeführt und ergab die gleiche Verbindung.

Das 2-Oxy-1-methyl-5-äthyl-benzol (II) wurde bei der Aufarbeitung der flüssigen Filtrate der festen Sulfonsäure des 2-Oxy-1-methyl-4-äthyl-benzols (I) erhalten. Diese wurden mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, mit Benzol ausgeschüttelt und dann mit überschüss. Natriumchlorid-Lösung versetzt. Die alsbald ausgefallenen Natriumsalze wurden abgesaugt und aus Wasser umgelöst. Es wurden große, perlmutterglänzende Blättchen erhalten (1.600 kg), welche bei der Spaltung mit überhitztem Wasserdampf 860 g reines Phenol ergaben; wasserhelles Öl von typischem Phenolgeruch und dem Sdp.<sub>760</sub> 222°.

$C_9H_{12}O$  (136.2) Ber. C 79.41 H 8.83 Gef. C 79.50 H 8.77.

<sup>2)</sup> O. Kruber, B. 69, 107 [1936].

<sup>3)</sup> G. T. Morgan und A. E. S. Pettet, Journ. chem. Soc. London 1934, 418.

Phenylurethan: Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 104°.

$C_{16}H_{17}O_2N$  (255.3) Ber. N 5.49 Gef. N 5.57.

*p*-Nitro-benzoat: Aus Alkohol blaßgelbliche Blättchen vom Schmp. 70°.

$C_{16}H_{15}O_4N$  (285.3) Ber. N 4.91 Gef. N 5.02.

Phenoxyessigsäure: Lange weiße Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 125—126°.

$C_{11}H_{14}O_3$  (194.2) Ber. C 68.01 H 7.21 Gef. C 67.52 H 7.06.

Methyläther: Angenehm riechendes, wasserhelles Öl vom Sdp.<sub>16</sub> 94°.

$C_{10}H_{14}O$  (150.2) Ber. C 80.00 H 9.33 Gef. C 80.07 H 9.19.

Die Oxydation des Äthers mit Kaliumpermanganat ergab Methoxy-isophthalsäure.

Die Synthese des Phenols erfolgte gemäß den Angaben des Schrifttums<sup>4)</sup> und ergab eine Übereinstimmung des synthet. Präparats mit dem aus dem Steinkohlenteer isolierten.

Pseudocumenol (5-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, III): Dicses dem Schrifttum nach am besten bekannte Trimethylphenol kommt im Steinkohlenteer nur in kleiner Menge vor. Es wurde in einer Ausbeute von etwa 1% aus den Mutterlaugenrückständen des höher schmelzenden Isopseudocumenols durch Umlösen aus Benzin in langen weißen Nadeln vom Schmp. 72° und vom Sdp.<sub>760</sub> 232° rein erhalten und durch Mischprobe mit dem leicht zugänglichen, durch die Kalischmelze aus pseudocumolsulfonsaurem Natrium hergestellten Phenol gekennzeichnet.

3.5-Diäthyl-phenol (IV): Als Ausgangsmaterial dienten 80 kg Xylenol-Nachlauf (Sdp. etwa 235—250°), welche zuerst zur Entfernung freier Carbonsäuren<sup>5)</sup> mit 10-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung verrührt und nach deren Abtrennung, ähnlich wie oben bei der Trennung der beiden Methyl-äthyl-phenole beschrieben, durch eine Vorsulfurierung mit der gleichen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure gereinigt wurden. Dabei und beim Spalten der entstandenen Sulfonsäuren verharzte der größere Teil der offenbar ungesättigten Phenole. In dieser Fraktion waren früher *Oxycumarone*<sup>6)</sup> aufgefunden worden. 20 kg des so vorgereinigten Phenolöls wurden mit längerer Kolonne i. Vak. fraktioniert, wobei Vor- und Nachlauf abgetrennt wurden. 5 kg einer von 243 bis 249° siedenden Fraktion wurden dann, wie früher beschrieben, nach Verdünnung mit Benzol mit 4—5-proz. Natronlauge stufenweise ausgelaugt. Nach Abtrennung reichlicher Mengen von 3.4.5-Trimethyl-phenol<sup>7)</sup> kam das schwächer saure 3.5-Diäthyl-phenol (IV)<sup>8)</sup> zur Abscheidung. Ausb. 200 g; aus Benzin weiße schwertförmige Krystalle vom Schmp. 76° und Sdp.<sub>760</sub> 248°.

$C_{10}H_{14}O$  (150.2) Ber. C 80.00 H 9.33 Gef. C 80.15 H 9.30.

Phenylurethan: Weiße Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 149°.

$C_{17}H_{19}O_2N$  (269.3) Ber. C 75.81 H 7.06 Gef. C 76.15 H 6.98.

*p*-Nitro-benzoat: Aus Alkohol gelbliche Krystalle vom Schmp. 83°.

$C_{12}H_{17}O_4N$  (239.3) Ber. C 68.23 H 5.69 N 4.68 Gef. C 68.04 H 5.61 N 4.74.

Methyläther: Farbloses Öl von schwachem Geruch und dem Sdp.<sub>16</sub> 115°.

$C_{11}H_{16}O_2$  (180.2) Ber. C 80.48 H 9.75 Gef. C 80.17 H 9.56.

Die Oxydation des Methyläthers mit Kaliumpermanganat ergab 5-Methoxy-isophthalsäure, welche durch Mischprobe mit der gleichen Säure anderer Herkunft gekennzeichnet wurde.

2-Oxy-diphenyl (V): Die Acenaphtthen-Diphenylnoxyd-Fraktion des Steinkohlenteers enthält etwa 5% „saure Öle“, welche nach Abtrennung und Destillation als Gemisch eine dickflüssige, nach kurzem Stehenlassen bald von festen Ausscheidungen durchsetzte Masse bilden, in welcher die beiden Naphthole, vielleicht zusammen mit Homologen, die Hauptbestandteile sind ( $\alpha$ -Naphthol, Sdp.<sub>760</sub> 288°;  $\beta$ -Naphthol, Sdp.<sub>760</sub> 296°). Die rohen Naphthole enthalten 1.0 bis 1.5% Schwefel. Durch Ausziehen mit Benzin + Benzol

<sup>4)</sup> K. v. Auwers u. W. Mauss, A. 460, 240 [1928]; G. Vavon u. J. Paira, Ann. Office nat. Combustibles liquides 4, 997 (C. 1930 II, 234); J. B. Niederl u. Mitarbeiter, Journ. Amer. chem. Soc. 59, 1113 [1937].

<sup>5)</sup> O. Kruber u. W. Morneweg, B. 71, 2485 [1938].

<sup>6)</sup> O. Kruber u. W. Schmieden, B. 72, 653 [1939].

<sup>7)</sup> B. 73, 1177 [1940].

<sup>8)</sup> P. Jannasch u. A. Rathjen, B. 32, 2392 [1899]; K. v. Auwers u. W. Mauss, A. 460, 240 [1928].

ließ sich der Schwefelgehalt auf 14 bis 15% anreichern. Die unreinen, schwefelhaltigen Phenole lassen sich unzersetzt destillieren und stellen dann ein dickflüssiges Öl von stark anhaftendem unangenehmem Geruch dar; einheitliche Stoffe konnten daraus noch nicht abgeschieden werden.

2 kg zähflüssige Rohnaphthole der Siedegrenzen 282—289° wurden nach dem Lösen in Benzol mit 5-proz. Natronlauge stufenweise ausgezogen. Nach Abtrennung von  $\alpha$ -Naphthol wurde in den darauffolgenden Auszügen ein nach Umlösen aus Benzin in großen weißen Prismen kristallisierendes Phenol erhalten, welches nach dem Schmp. 59—60° und der Mischprobe als 2-Oxy-diphenyl (V) erkannt wurde; Sdp.<sub>760</sub> 287°. Es kommt in den Rohnaphtholen der oben angegebenen Siedegrenzen in einer Menge von 9—10% vor.

### 35. Heinrich Knobloch und Ernst Schraufstätter: Über Benzile, I. Mittel.: Die Einwirkung von Dicyan auf Phenole\*).

[Aus dem Laboratorium Dr. R. Pflieger, Erlangen.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1947.)

Mit Hilfe der Dicyansynthese konnte eine Reihe von Polyoxybenzilen hergestellt werden. Bei einer Anzahl von Phenolen gelang es auf diesem Weg nicht, die entsprechenden Benzile zu erhalten. Auch aus den Naphtholen konnten durch Kondensation mit Dicyan keine Naphthile synthetisiert werden; es bildeten sich vielmehr Lactone der Oxynaphthyl-glyoxylsäuren.

Als 1,2-Diketone lassen sich die Benzile an der tropfenden Quecksilberelektrode nach Heyrovsky reduzieren und ergeben charakteristische Strom-Spannungskurven. Keines der dargestellten Oxybenzile oder ihrer Derivate übertrifft in der bakterio-statischen Wirksamkeit das Bromsalicil.

Für die Darstellung von Oxybenzilen schien die Dicyansynthese besonders gut geeignet, denn die Ausgangsstoffe, Polyoxyphenole, sind in der Regel leicht zugängliche Verbindungen. Die Oxy-Gruppen müssen für die Reaktion nicht geschützt werden und man erhält die gewünschten Benzile ohne große Schwierigkeiten.

Die ersten genaueren Untersuchungen über das Verhalten von Dicyan in der organischen Chemie stellte D. Vorländer<sup>1)</sup> an. Es gelang ihm aus Benzol durch Einleiten von Dicyan unter Zusatz von Aluminiumchlorid in der Siedehitze Benzoylcyanid und Benzozonitril zu erhalten. Bei tieferer Reaktionstemperatur stieg die Ausbeute von Benzoylcyanid an, während die von Benzozonitril abnahm. Aus den vereinigten Rückständen mehrerer solcher Versuche konnte Vorländer eine geringe Menge Benzil gewinnen. Durch eine längere Versuchsdauer stieg die Ausbeute an Benzil auf 8%. Benzoylcyanid konnte dann im Reaktionsgemisch nicht mehr nachgewiesen werden.

Toluol gab unter denselben Bedingungen 7.5% an 4,4'-Dimethyl-benzil. Aus Äthylbenzol entstand nur das entsprechende Benzoylcyanid. Auch Diphenyl ergab kein Benzil. Phenetol ließ sich in 5-proz. Ausbeute zum 4,4'-Diäthoxy-benzil umsetzen, während Anisol kein Benzil lieferte.

P. Karrer und J. Ferla<sup>2)</sup> erhielten bei der Einwirkung von Dicyan auf Resorcin 2,4,2',4'-Tetraoxy-benzil und Resorecylglyoxylsäure, aus Orcin lediglich das Lacton der Orecylglyoxylsäure. Karrer und Ferla glauben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des Dicyans mit 1 Mol. Orcin bei der Bildung der Verbindung I so groß ist, daß das Orcin dem Reaktionsgemisch so rasch entzogen wird, daß eine weitere Reaktion mit I nicht mehr

\* ) Für weitgehendste Unterstützung und wertvolle Ratschläge sind wir Hrn. Doz. Dr. R. Pflieger zu großem Dank verpflichtet.

<sup>1)</sup> B. 44, 2461 [1911].

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 4, 203 [1921].