

geführt und lieferte ein schwach fluoreszierendes Katalysat, ebenfalls mit scharf ausgesprochenem Naphthalin-Geruch.

Sdp. 186—204°; $d_4^{20} = 0.8330$; $n_D^{20} = 1.4665$.

0.1122 g Sbst.: 0.3579 g CO₂, 0.1278 g H₂O. — Gef. C 87.00, H 12.75.

Entfärbt Bromwasser und Permanganat nicht. Monohydrat-Säure absorbierte 30%; demnach haben sich bei der Dehydrogenisation 30—2.6 = 27.4 Vol.-Proz. an aromatischen Kohlenwasserstoffen gebildet. Das entaromatisierte Katalysat stellte einen Rest von Kohlenwasserstoffen dar, die der Dehydrierung widerstanden und zwischen 175—196° siedeten; $d_4^{19.5} = 0.8028$; $n_D^{15} = 1.4441$.

0.1820 g Sbst.: 0.5693 g CO₂, 0.2370 g H₂O.

C₁₀H₁₂. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.33, H 14.57.

Bei allen Versuchen wurden jedesmal je 200—300 g der betreffenden Fraktion dehydriert.

Mit Hilfe der katalytischen Dehydrogenisations-Methode ist es also möglich, auch solche Fraktionen des Erdöls zu erforschen, die höher als 150° siedend, gegebenenfalls zwischen 170° und 200°. Außer den hexahydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen enthalten diese Fraktionen in großer Menge andere cyclische Formen, da ein beträchtlicher Teil, der nach der Entaromatisierung zurückbleibt, in allen dem Versuch unterzogenen Fällen, seiner Zusammensetzung nach den monocyclischen Polymethylenen nahe steht. Unsere nächste Aufgabe wird es sein, die chemische Natur dieser interessanten Bestandteile des Erdöls eingehender zu erforschen.

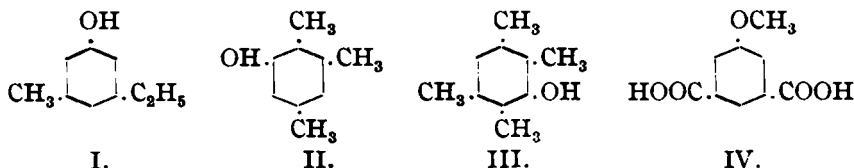
366. O. Kruber und A. Schmitt: Zur Kenntnis der Phenole des Steinkohlen-Teers.

[Wissenschaftl. Laborat. d. Gesellsch. für Teer-Verwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.]
(Eingegangen am 28. Juli 1931.)

Von den Phenolen des Steinkohlen-Teers sind nur die niedersten Glieder bekannt. Schon die Reihe der Xylenole weist Lücken auf, und von den höher-siedenden Phenol-Fraktionen fehlte bisher die Kenntnis ihrer einzelnen Bestandteile so gut wie ganz. In vorliegender Untersuchung stellten wir fest, daß entgegen den vor einigen Jahren von Brückner¹⁾ in der Zeitschrift für angewandte Chemie gemachten Angaben Äthyl-phenole in verhältnismäßig großer Menge in der zwischen 215° und 220° siedenden Fraktion des sog. technischen Xylenols vorkommen. Wir konnten *m*- und *p*-Äthyl-phenol nachweisen und ein Verfahren ausarbeiten, welches ihre präparative Darstellung ermöglicht. Die genannten beiden Äthyl-phenole folgen ihrem Siedepunkt nach dicht auf das gleichfalls von uns dargestellte 1.2-Dimethyl-3-oxy-benzol (2.3-Dimethyl-phenol), welches wohl schon länger als Bestandteil des Kokerei-Teers bekannt sein dürfte²⁾, wenn auch noch kein Verfahren zu seiner Abscheidung beschrieben worden ist. In noch höheren, über 225° siedenden Phenol-Fraktionen fanden wir auch ein Phenol auf, welches die Äthylgruppe als Seitenkette besitzt, nämlich das bisher noch nicht bekannte *symm. m*-Methyl-äthyl-phenol (I). Es ist ebenso wie das ferner von uns beobachtete und rein dargestellte 1.2.4-Trimethyl-6-oxy-benzol (2.3.5-Tri-

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 1928, 1046. ²⁾ vergl. Brückner, a. a. O.

methyl-phenol), das sog. Iso-pseudocumenol (II)³⁾ einer der Hauptbestandteile der um 230° siedenden Phenol-Fraktion. Als noch höher siedendes Teer-Phenol erwähnen wir bei dieser Gelegenheit das im hiesigen Laboratorium schon vor einiger Zeit⁴⁾ als Begleiter des Indols aufgefundene Durenol, das 1.2.4.5-Tetramethyl-3-oxy-benzol (2.3.5.6-Tetramethyl-phenol) (III).



Aromatische Stoffe mit längerer Seitenkette waren bisher in größerer Menge nur im Urteer nachgewiesen worden⁵⁾. Im Kokerei-Teer sind einige Vertreter dieser Körperklasse nur unter den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe bekannt. Die Auffindung von Phenolen mit der Äthylgruppe als Seitenkette im Kokerei-Teer dürfte daher zumindest theoretisch von Interesse sein.

Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial für den ersten Teil unserer Versuche, die außer der Abscheidung des 1.2-Dimethyl-3-oxy-benzols die Auffindung und Gewinnung von *p*- und *m*-Äthyl-phenol ergaben, dienten die höhersiedenden Nachläufe, welche bei der technisch im großen Maßstabe erfolgenden Destillation der Roh-kresole entfallen. Um die in ihrer Zusammensetzung im wesentlichen schon bekannten Fraktionen auszuschalten⁶⁾, wählten wir als Siedebeginn der Nachläufe die Temperatur von 215°. Die so erhaltenen, in der Wärme ganz flüssigen Fraktionen erstarrten beim Abkühlen durch Ausscheidung reichlicher Mengen krystallinischen 1.3-Dimethyl-5-oxy-benzols, welches, wie bekannt⁷⁾, das technisch am leichtesten zugängliche und auch in größter Menge im Steinkohlen-Teer vorhandene Xylenol darstellt. Durch Abschleudern wurde mehr als $\frac{1}{3}$ der Nachlauf Fraktion an festem *symm.* Xylenol erhalten. Das von festen Ausscheidungen abgetrennte Öl wurde nochmals bei vermindertem Druck mit längerer Kolonne fraktioniert. Nach Abtrennung von Vor- und Nachläufen (diese letzteren bestanden wieder in der Hauptsache aus krystallisierendem 1.3-Dimethyl-5-oxy-benzol) wurde eine recht enge, von 215–218° siedende, auch in der Kälte flüssig bleibende Fraktion erhalten, die wir zu unseren weiteren Untersuchungen verwandten. Deren erstes Ergebnis war die Auffindung von

p-Äthyl-phenol.

Trotz der engen Siedegrenzen der Fraktion blieben alle von uns anfänglich ausgeführten Versuche, mit Hilfe irgendwelcher Salze der Phenole oder ihrer Sulfonsäuren zu einem einheitlich krystallisierenden Stoff zu gelangen, ergebnislos. Lediglich das Kondensationsprodukt mit Chlor-essigsäure bildete eine Ausnahme. Das in Wasser schwer lösliche und schön krystalli-

³⁾ Edler, B. 18, 630 [1885]; v. Auwers u. Sauerwein, B. 55, 2372 [1922].

⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 454696. ⁵⁾ B. 57, 1008 [1924].

⁶⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 447540. ⁷⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 254716.

sierende Natriumsalz der entstandenen Phenoxy-essigsäure ließ sich leicht reinigen. Die Spaltung dieser Säure mit Alkali im Autoklaven nach dem von Fr. Fischer und Glud⁸⁾ ausgearbeiteten Verfahren ergab reines *p*-Äthyl-phenol, welches durch seinen Schmelzpunkt, sowie durch Herstellung verschiedener Derivate einwandfrei als solches erkannt werden konnte. Es erwies sich im Verlaufe unserer Arbeiten als vorteilhaft, vor der Kondensation aus dem Ausgangsmaterial mittels der von Brückner⁹⁾ beschriebenen Sulfonsäure-Spaltung bei 100° eine nochmalige Abscheidung von 1.3.5-Xylenol vorzunehmen:

Die vorstehend erwähnte, von 215—218° siedende Phenol-Fraktion wurde mit der gleichen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure bei 100° 2 Stdn. verrührt. Das Sulfurierungsgemisch wurde nach Verdünnung mit reichlich der doppelten Menge Wasser bei 100° mit Wasserdampf behandelt, wobei fast ausschließlich 1.3.5-Xylenol überging, dessen Menge etwa 10% des Ausgangsmaterials betrug. Nach Entfernung des 1.3.5-Xylenols wurde der gesamte Rest der Sulfonsäure mit Wasserdampf gespalten. Das dann übergegangene Öl wurde destilliert und zeigte auch bei starker Kühlung keine festen Ausscheidungen.

120 g dieses Öles wurden in 130 g Ätznatron und 270 ccm Wasser gelöst. Nach Zugabe von 100 g Monochlor-essigsäure wurde 6—8 Stdn. im Ölbad unter Rückfluß auf 120—130° erhitzt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Natriumsalz wurde abgesaugt. Es bildete nach 2-maligem Umlösen aus Wasser große, glänzende Blättchen. Die daraus durch Ansäuern abgeschiedene freie Säure bildete nach dem Umlösen aus Benzin lange Nadeln. Schmp. 96° (unkorr.).

45 g dieser Säure wurden mit 56 g festem Ätzkali und 200 ccm Wasser im Autoklaven 3 Stdn. auf 275° erhitzt (Druck 120 Atm.). Nach Aufarbeitung des Autoklaven-Inhalts wurden neben etwas unveränderter Phenoxy-essigsäure 5 g *p*-Äthyl-phenol erhalten, welches bei der Destillation in der Vorlage erstarrte und nach Umlösen aus wenig Benzin den Schmp. 45° zeigte. Das Phenol siedete bei 760 mm unzersetzt bei 218° (unkorr.).

0.1472 g Sbst.: 0.4228 g CO₂, 0.1115 g H₂O.

C₈H₁₀O (122.08). Ber. C 78.62, H 8.26. Gef. C 78.33, H 8.48.

Die in der üblichen Weise hergestellte Benzoylverbindung schmilzt in Übereinstimmung mit den aus der Literatur¹⁰⁾ bekannten Angaben bei 59—60°, ebenso zeigt das Phenyl-urethan den richtigen Schmp. 120°.

m-Äthyl-phenol.

Zum Nachweis des *m*-Äthyl-phenols wurde auch die Phenol-Fraktion der Siedegrenzen 215—218° verwendet. Durch partielles Auslaugen und nachfolgendes Schütteln der Lauge mit frischen, durch Benzol verdünnten Phenolen wurden die sauersten Anteile angereichert, da, analog den Verhältnissen in der Kresol-Reihe, auch hier geringe Unterschiede in der Acidität zu erwarten waren.

1 kg der Ausgangs-Fraktion wurde mit 300 ccm Benzol verdünnt und mit 2 l Natronlauge vom spez. Gewicht 1.05 (15°) durchgeschüttelt. Nach Trennung der Schichten wurde die erhaltene Lauge erneut mit einer frischen Lösung von 1 kg Material in 300 ccm Benzol geschüttelt. Die Lauge wurde dann angesäuert und die ausgeschiedenen Phenole destilliert. Ausbeute 200 g.

⁸⁾ Ges. Abhandl. Kenntn. Kohle 3, 75 [1918].

⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. 1928, 1065.

¹⁰⁾ Béhal u. Choay, Compt. rend. Acad. Sciences 118, 424; Beilstein, 4. Aufl., 9, 121.

120 g dieses Extraktes wurden genau in der vorher für das *p*-Äthyl-phenol beschriebenen Weise mit Monochlor-essigsäure kondensiert. Es wurde wieder ein blättchenförmiges Natriumsalz gewonnen und die daraus erhaltene freie Phenoxy-essigsäure durch mehrmaliges Umlösen aus viel Benzin gereinigt. Es wurden schließlich kleine Nadeln von dem in der Literatur für diese Säure angegebenen Schmp. 76—77° erhalten.

Die Spaltung der reinen Phenoxy-essigsäure mit Alkali im Autoklaven ergab ein auch in der Kälte flüssiges Phenol vom Sdp.₇₆₀ 217°, welches sich durch den Schmp. 138° seines Phenyl-urethans¹¹⁾, sowie den des sofort in fester Form rein erhaltenen Benzoats¹²⁾ (52°) einwandfrei als das gesuchte *m*-Äthyl-phenol zu erkennen gab.

0.1968 g Stbst.: 0.5650 g CO₂, 0.1421 g H₂O.

C₈H₁₀O (122.08). Ber. C 78.62, H 8.26. Gef. C 78.30, H 8.08.

Für die präparative Darstellung der beiden Äthyl-phenole kommt der Weg über die Phenoxy-essigsäure nicht in Betracht, da die Spaltung der Säuren sich als allzu verlustreich erwies. Die Gewinnung des *m*-Isomeren, welches nach unseren Erfahrungen in einer Menge von etwa 30% in der von uns als Ausgangsmaterial verwendeten Phenol-Fraktion enthalten ist, die durch das partielle Ausschütteln mit verd. Lauge, wie vorstehend beschrieben, noch bedeutend vermehrt wird, gestaltet sich recht einfach, wenn man den Weg über die Sulfonsäuren einschlägt. Die bei 100° entstehende Sulfonsäure bildet ein schön krystallisierendes und ziemlich schwer lösliches Kaliumsalz, welches leicht zu reinigen ist. Auch mittels des Natriumsalzes der Sulfonsäure läßt sich das *m*-Äthyl-phenol rein darstellen. Die Ausbeute ist jedoch in diesem Falle schlechter, da auch die bei 100° entstehende Sulfonsäure des in der Fraktion noch vorhandenen 1.2.3-Xylenols, dessen Darstellung weiter unten noch beschrieben wird, ein ziemlich schwer lösliches Natriumsalz bildet.

100 g des durch Ausziehen mit verd. Lauge angereicherten Materials wurden 2 Stdn. bei 100—103° mit 90 g konz. Schwefelsäure verrührt. Nach Verdünnen mit 150 ccm Wasser wurde 2-mal mit Benzol ausgeschüttelt. Darauf wurde das hinzugefügte Wasser im Vakuum wieder abgetrieben und das sirupöse Sulfurierungsgemisch in eine Lösung von 300 ccm kaltgesättigter Chlorkalium-Lösung eingetragen, worauf das Kaliumsalz der Sulfonsäure bald auskrystallisierte. Es wurde abgesaugt, und nach Umlösen aus Wasser wurden 75 g glänzender, schwertförmiger Krystalle erhalten, die in üblicher Weise mit 70-proz. Schwefelsäure und Wasserdampf abgeblasen wurden. Ausbeute: 28 g *m*-Äthyl-phenol. Aus dem Benzol-Extrakt der Sulfonsäuren wurden nach Verdampfen des Lösungsmittels 10 g festes 1.3.5-Xylenol zurückgewonnen.

Schwieriger als das *m*-Äthyl-phenol ist das *p*-Isomere zu gewinnen, welches ja auch, ähnlich wie bei den Kresolen, in kleinerer Menge in der Fraktion enthalten ist. Zu seiner Darstellung ist es erforderlich, das von Raschig¹³⁾ zuerst angewandte und von Brückner¹⁴⁾ weiter ausgearbeitete, sog. Sulfonsäure-Spaltungsverfahren zu benutzen. Auch dieser Weg ist aber immer noch recht mühsam, da nach unseren Beobachtungen nur die über 110° gespaltenen Sulfonsäuren ein so weit angereichertes Material ergaben, daß daraus durch Sulfurierung bei 100° und nachfolgende Reinigung über das in Blättchen krystallisierende Natriumsalz der Sulfonsäure reines *p*-Äthyl-phenol gewonnen werden kann. Die Ausbeute an *p*-Äthyl-phenol wird besser, wenn das durch Abblasen erhaltene Material zur Entfernung des etwas tiefer siedenden 1.2.3-Xylenols nochmals fraktioniert wird.

¹¹⁾ Steinkopf u. Höpner, Journ. prakt. Chem. [2] 118, 137.

¹²⁾ Béhal u. Choay, Beilstein, 4. Aufl., 9, 121.

¹³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 114975. ¹⁴⁾ a. a. O.

500 g der von 215—218° siedenden Phenol-Fraktion wurden 3 Stdn. mit der gleichen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure bei 103° verrührt. Das Sulfurierungsgemisch wurde dann mit 2 l Wasser verdünnt und hernach unter ständigem Hindurchleiten von Wasserdampf bei langsamer Temperatur-Steigerung gespalten. Es wurden 125 g Öl erhalten, welches von 110—130° abgespalten worden war. Es wurde wieder bei 103° sulfuriert. Die entstandenen Sulfonsäuren wurden mit Kochsalz-Lösung ausgesalzen, die nach Erkalten ausgeschiedenen, feinkristallinen Natriumsalze abgesaugt und mehrmals aus Wasser umgelöst, worauf 25 g glänzender Blättchen erhalten wurden. Diese ergaben beim Abblasen 7 g festes *p*-Äthyl-phenol.

1.2-Dimethyl-3-oxy-benzol.

Dieser Stoff, das 1.2.3-Xylenol, ist in der von 215—218° siedenden Phenol-Fraktion nur in kleiner Menge enthalten. Als das am höchsten schmelzende Xylenol (Schmp. 75°) wird es sich bei langsam geleiteter, betriebsmäßiger Fraktionierung der technischen Kresol-Nachläufe mit hohen Kolonnen wohl auch durch Auskühlen der richtigen Fraktion leicht rein gewinnen lassen. Sein Siedepunkt (214°) liegt 2—3° unter dem der Äthyl-phenole und etwa ebenso viel über dem der nächst tiefer siedenden Xylenole (1.4.2- und 1.3.4-). Da uns zwecks Erleichterung der Darstellung von *p*-Äthyl-phenol an seiner Entfernung aus unserer Fraktion gelegen war, wurde nach einem Wege zu seiner Gewinnung gesucht. Schüttelt man die Phenol-Fraktion 215—218° mit verd. Natronlauge partiell aus, so befindet sich das 1.2.3-Xylenol nachher ebenfalls unter den aus der Lauge ausgefallten, stärker sauren Anteilen der Fraktion.

1 kg dieses stärker sauren Materials wurde in 5 l Kalkmilch eingetragen. Durch die wäßrige Aufschwemmung der Calciumsalze wurde Wasserdampf geblasen. Im Verlaufe mehrerer Stunden wurden 120 g Öl erhalten, welches nach Destillation beim Abkühlen teilweise krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden abgesaugt. Sie erwiesen sich nach Umlösen aus Benzin als reines 1.2-Dimethyl-3-oxy-benzol. Seine Identität wurde durch Mischprobe mit 1.2.3-Xylenol anderer Herkunft erwiesen. Die Ausbeute an reinem Xylenol betrug bei unseren Versuchen rund 3%.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung zweier neuer Phenole der um 230° siedenden Fraktion, des Iso-pseudocumenols (II) und des *symm.* Methyl-äthyl-phenols (I), war eine größere Menge einer Xylenol-Nachlauf-Fraktion der Siedegrenzen 227—230°, welche uns gelegentlich zur Verfügung gestellt wurde. Das Material wurde nochmals bei vermindertem Druck mit längerer Kolonne destilliert. Dabei wurden Fraktionen erhalten, welche schon bei Zimmer-Temperatur, und noch mehr bei einiger Kühlung, feste Ausscheidungen zeigten. Diese wurden abgeschleudert und je nach den Siedegrenzen der betreffenden Fraktionen vereinigt. Die Untersuchung ergab, daß die festen Ausscheidungen des Vorlaufs und der nächstfolgenden Fraktionen aus 1.3.5-Xylenol, einem Gemisch von 1.3.5-Xylenol mit 1.2.4-Xylenol und weiterhin nahezu reinem 1.2.4-Xylenol bestanden. Die mittleren und höchsten Fraktionen ergaben dagegen die beiden schon genannten, im Steinkohlen-Teer bisher noch nicht aufgefundenen Phenole. Die Redestillation der durch Schleudern abgetrennten flüssigen Anteile lieferte aus den einzelnen Fraktionen nochmals weitere Mengen fester Ausscheidungen, welche mit den zuerst erhaltenen vereinigt wurden. Aus im ganzen 296 kg rohem Xylenol-Nachlauf der obigen Siedegrenzen wurden an festen Ausscheidungen erhalten:

1.3.5-Xylenol	8.4 kg
1.2.4-Xylenol	68.9 kg
Gemisch von 1.3.5- und 1.2.4-Xylenol.....	5.5 kg
Iso-pseudocumenol	14.0 kg
<i>symm.</i> Methyl-äthyl-phenol	20.1 kg
	<hr/>
	116.9 kg

Das Iso-pseudocumenol

wurde aus dem rohen Produkt nach 2-maligem Umlösen aus Benzin in langen weißen Nadeln erhalten, welche den richtigen Schmp. 95—96° zeigten und unersetzt bei 233° (760 mm) siedeten.

0.1550 g Sbst.: 0.4513 g CO₂, 0.1235 g H₂O.

C₉H₁₀O (136.09). Ber. C 79.35, H 8.91. Gef. C 79.41, H 8.92.

Auch der Schmelzpunkt der Dibromverbindung (152°) stimmte mit dem in der Literatur angegebenen überein. Um die Übereinstimmung unseres Phenols mit dem Iso-pseudocumenol der Literatur aber ganz sicher zu stellen, wurde letzteres synthetisch hergestellt, und zwar nach der von Jacobsen¹⁴⁾ angegebenen Methode. Danach wurde Pseudo-cumol bromiert, das entstandene Monobrom-pseudocumol vom Schmp. 73° auf dem Wasserbade mit schwach rauchender Schwefelsäure sulfuriert und die Sulfonsäure durch Wasser-Zusatz abgeschieden. Sie wurde in ihr Na-Salz verwandelt, dieses aus Wasser mehrmals umgelöst und das reine Salz mit konz. NH₃-Lösung übergossen und Zinkstaub eingetragen. Nach mehreren Tagen war die Hauptmenge des unlöslichen Salzes verschwunden. Es wurde vom Ungelösten abfiltriert und eingedampft. Das 1.2.4.6-pseudocumol-sulfonsaure Natrium wurde dann durch Kaliumschmelze in das Iso-pseudocumenol vom Schmp. 96° verwandelt. Beim Vermischen mit dem aus Teer gewonnenen Präparat trat keine Schmelzpunkts-Depression ein, womit die Konstitution des Phenols bewiesen ist.

Da von dem Iso-pseudocumenol andere Derivate als das Dibromid nicht bekannt sind, wurden bei dieser Gelegenheit das Benzoat, das Phenyl-urethan und die Phenoxy-essigsäure hergestellt.

Benzoat: Prismen aus Benzin, Schmelzp. 50° (leicht löslich in Benzin).

0.1494 g Sbst.: 0.4368 g CO₂, 0.0901 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₂ (240.13). Ber. C 79.97, H 6.86. Gef. 79.74, H 6.75.

Phenyl-urethan: Nadeln vom Schmp. 174° aus Benzin (schwer löslich in Benzin).

0.1480 g Sbst.: 0.4087 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

C₁₆H₁₇O₂N. (255.13). Ber. C 75.26, H 6.72. Gef. C 75.31, H 6.90.

Phenoxy-essigsäure: Nadeln vom Schmp. 128° aus Benzin-Benzol (leicht löslich in Benzol, schwerer in Benzin).

0.1698 g Sbst.: 0.4212 g CO₂, 0.1113 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₂ (194.11). Ber. C 68.01, H 7.27. Gef. 67.65 C, H 7.27.

Der mit Dimethylsulfat hergestellte Methyläther siedet bei 214—216° (755 mm). Er besitzt einen schwachen, aber angenehmen Geruch.

0.1388 g Sbst.: 0.4055 g CO₂, 0.1140 g H₂O.

C₁₀H₁₄O. Ber. C 80.00, H 9.33. Gef. C 79.68, H 9.19.

Das *symm.* Methyl-äthyl-phenol (I)

siedet ohne Zersetzung bei 232.5—234.5° (760 mm). Es wurde nach 3-maligem Umlösen aus Benzin in einheitlichen prismatischen Krystallen erhalten. Schmp. 55°.

0.1480 g Sbst.: 0.4230 g CO₂, 0.1136 g H₂O.

C₉H₁₂O. Ber. C 79.35, H 8.91. Gef. C 79.06, H 8.59.

¹⁴⁾ B. 19, 1218 [1886].

Es besitzt einen schwach phenolischen Geruch. In den üblichen Lösungsmitteln ist es sehr leicht löslich, nur in Benzin löst es sich etwas schwerer.

Die Aufklärung der Konstitution dieses in der Literatur noch nicht beschriebenen Phenol-Homologen geschah durch oxydativen Abbau seines Methyläthers zu einer Methoxy-dicarbonensäure, welche sich dann als völlig identisch erwies mit einer Säure, die durch Oxydation des Methyläthers des 1.3.5-Xylenols erhalten worden war.

Der mit Dimethylsulfat erhaltene Methyläther ist ein farbloses, leicht bewegliches Öl, welches keinen besonders kennzeichnenden Geruch besitzt. Sdp.₇₅₂ 210°.

0.1717 g Subst.: 0.5028 g CO₂, 0.1426 g H₂O.

C₁₀H₁₄O. Ber. C 80.00, H 9.33. Gef. C 79.87, H 9.29.

3 g des Äthers wurden in verd. Natronlauge suspendiert und unter Rühren und Erhitzen auf dem Wasserbade im Verlaufe von 10 Stdn. mit 5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt in dem Maße, wie sich die Lösung entfärbte. Nach Zugabe von im ganzen 19 g KMnO₄ war der gesamte Äther in Lösung gegangen. Das auf dem Wasserbade konzentrierte Braunstein-Filtrat schied beim Ansäuern nach einigem Stehen die entstandene Carbonsäure krystallinisch aus. Sie wurde abgesaugt und nach Umlösen aus verd. Essigsäure in zentimeterlangen Nadeln erhalten. Schmp. 270°. Die Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0.2138 g Subst. (im Exsiccator getrocknet) verloren im Kohlensäure-Strom bei 110° 0.0182 g Wasser.

C₉H₈O₅ + H₂O. Ber. H₂O 8.42. Gef. H₂O 8.51.

0.1706 g Subst. (entwässert): 0.3456 g CO₂, 0.0648 g H₂O.

C₉H₈O₅. Ber. C 55.08, H 4.11. Gef. C 55.25, H 4.25.

Dieselbe Methoxy-dicarbonensäure (5-Methoxy-*i*-phthalsäure) (IV) wurde durch Oxydation von 1.3-Dimethyl-5-methoxy-benzol mit Kaliumpermanganat erhalten. Eine Mischprobe mit der durch Abbau des *symm.* Methyl-äthyl-phenols gewonnenen Säure ergab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Damit ist der Konstitutions-Beweis für das neue Phenol erbracht.

Es ist wohl anzunehmen, daß auch andere Methyl-äthyl-phenole im Steinkohlen-Teer vorkommen, über deren Menge noch nichts gesagt werden kann. Da jedoch das 1.3.5-Methyl-äthyl-phenol schon durch Auskühlung aus geeigneten Fraktionen in bedeutender Menge gewonnen werden konnte, so dürfte seine Menge gegenüber den anderen Isomeren die größte sein. Es ist dies bemerkenswert, weil auch bei den Xylenolen das 1.3.5-Xylenol gegenüber den anderen Xylenolen bei weitem in der größten Menge vorkommt.

Auch von diesem Phenol wurden als Derivate hergestellt das Benzoat, das Phenylurethan und die Phenoxy-essigsäure.

Benzoat: Schmp. 40°. Prismen aus Benzin (leicht löslich in Benzin).

0.1563 g Subst.: 0.4582 g CO₂, 0.0960 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₂. Ber. C 79.97, 6.86 H. Gef. C 79.95, H 6.87.

Phenyl-urethan: Schmp. 152° Nadeln aus Benzin (schwer löslich in Benzin).

0.1657 g Subst.: 0.4584 g CO₂, 0.1018 g H₂O.

C₁₂H₁₇O₂N. Ber. C 75.26, H 6.72. Gef. C 75.45, H 6.88.

Phenoxy-essigsäure: Schmp. 95°. Prismen aus Benzin-Benzol (leicht löslich in Benzol, schwerer in Benzin).

0.1580 g Sbst.: 0.3931 g CO₂, 0.1034 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₃. Ber. C 68.01, H 7.27. Gef. C 67.85, H 7.32.

1.2.4.5-Tetramethyl-3-oxy-benzol (Durenol, III).

Die über 240° siedenden Teeröl-Fractionen sind verhältnismäßig arm an sauren Bestandteilen. Als eines der bisher völlig unbekanntes Phenole dieser Fraction führen wir das von Jacobsen und Schnapauff¹⁶⁾ erstmalig dargestellte Durenol an. Es wurde, wie eingangs erwähnt, als ein Begleiter des Steinkohlenteer-Indols entdeckt, welches bekanntlich in der Riechstoff-Industrie verwendet wird. Die Auffindung dieses Phenols war insofern von Bedeutung, als es dadurch möglich wurde¹⁷⁾, das Teer-Indol von einem, dem chemisch-reinen Indol nicht eigenen Geruch zu befreien, welcher seine Verwendung für synthetische Riechstoffe nachteilig beeinflusste. Das Indol wird bekanntlich¹⁸⁾ aus der Teeröl-Fraction in stark alkalischer Lösung ausgeschieden. Die phenolischen Begleiter fallen dabei wider Erwarten mit aus, da sie infolge ihres schwach sauren Charakters hydrolytisch sehr leicht spaltbare Alkaliverbindungen bilden. Das bei dem genannten Gewinnungsverfahren stets in größerer Menge vorhandene Roh-indol entzieht das Durenol daher der alkalischen Flüssigkeit wieder. Es wurde durch Behandlung des Roh-indols, und zwar vor allem des Vorlaufes, mit Natrium bei wenig über 100° liegenden Temperaturen unter völligem Ausschluß von Wasser abgeschieden und dann gereinigt.

1100 g Roh-indol-Vorlauf der Siedegrenzen 248—253°, spez. Gew. 1.06, welcher in bekannter Weise durch Alkali-Schmelze und nachfolgende Destillation des Schmelzproduktes gewonnen worden war, wurde in einer verschlossenen, eisernen Rührblase bei 100—110° allmählich mit 95 g metallischem Natrium versetzt. Nach mehrstündigem Rühren war das Natrium verbraucht, worauf die Hauptmenge des unverändert gebliebenen Roh-indols bei vermindertem Druck abdestilliert wurde. Der Destillations-Rückstand, welcher die entstandenen Phenolate enthielt, wurde stark mit Wasser verdünnt und nach Abstumpfen der Lauge mit Wasserdampf behandelt. Das dabei übergegangene Öl wurde mit Äther aufgenommen und dann unter Verwendung einer 30 cm langen Kolonne fraktioniert. Von 122—125° (15 mm) gingen 25 g, bis 130° (15 mm) 3 weitere, aufeinanderfolgende Fractionen von 54, 51 und 25 g über. Alle Fractionen rochen phenol-artig. Sie hatten das spez. Gew. 0.97—0.99 bei 15°. Nach einigem Stehen zeigten die 3 letzten Fractionen feste Ausscheidungen, welche abgesaugt (12 g) und aus Benzin (3-fache Menge) umgelöst wurden. Es wurden feine, glänzend weiße Nadeln erhalten. Schmp. 118—119°.

0.1558 g Sbst.: 0.4589 g CO₂, 0.1319 g H₂O.

C₁₀H₁₄O. Ber. C 80.00, H 9.30. Gef. C 80.33, H 9.47.

Der Stoff stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem aus der Literatur bekannten Durenol überein. Eine Mischprobe mit Durenol anderer Herkunft ergab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Es siedet unzersetzt bei 247—248° (760 mm). Auch das nach Jacobsen und Schnapauff (a. a. O.) aus unserem Phenol hergestellte Bromid zeigte den richtigen Schmp. 117 bis 118°.

¹⁶⁾ B. 18, 2834 [1885]. ¹⁷⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 454696.

¹⁸⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 223304.