

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

72. Jahrg. Nr. 4. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 653–932 — 12. April

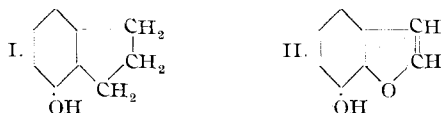
114. Otto Kruber und Wolfgang Schmieden: Zur Kenntnis der Phenole des Steinkohlenteerschweröls.

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

(Eingegangen am 27. Februar 1939.)

Von den Körperklassen des Steinkohlenteers ist kaum eine weniger durchforscht wie die technisch so wichtige der Phenole. Schon die Reihe der unteren Glieder, welche doch noch in beträchtlicher Menge im Teer enthalten sind und die im Gemisch auch technisch verwendet werden, weist Lücken auf. Von den bereits in etwas kleinerer Menge vorkommenden Tri- und Tetra-methylphenolen ist nur je eins bekannt, nämlich das Isopseudocumenol und das Durenol¹⁾. Letzteres ist, wenn man von den schon viel höher siedenden Naphtholen absieht, außer der erst kürzlich aufgefundenen Benzoesäure²⁾ der einzige bisher ermittelte saure Bestandteil der eigentlichen Schwerölfraction des Steinkohlenteers. Diese enthält nach der in der Technik üblichen volumetrischen Bestimmung etwa 22 % sog. „saure Öle“, die in ihrer Zusammensetzung noch so gut wie ganz unbekannt geblieben sind.

Es gelang uns nun, unter diesen sauren Ölen des Schweröls zwei neue Stoffe aufzufinden, welche zugleich auch als die Vertreter zweier für den Steinkohlenteer neuer Phenolarten zu gelten haben, nämlich das bei 245° siedende 4-Oxy-hydrinden (I) und das 5° tiefer übergehende 7-Oxy-cumaron (II).



Die Auffindung und Reindarstellung dieser beiden Stoffe gelang mit Hilfe des schon früher³⁾ mit Erfolg angewandten Verfahrens der stufenweisen Auslaugung der betreffenden, vorher durch genaue Fraktionierung bei vermind. Druck mit Raschig-Kolonne auf engere Siedegrenzen ge-

¹⁾ O. Kruber u. A. Schmitt, B. **64**, 2270 [1931].

²⁾ O. Kruber u. W. Morneweg, B. **71**, 2485 [1938].

³⁾ B. **64**, 2272 [1931].

brachten Phenolfractionen. Dabei wurden die beiden Phenole als die am stärksten sauren Glieder der Reihe angereichert, dann durch Auskühlung fest ausgeschieden und durch Umlösen (im Falle des 7-Oxy-cumarons auch des Benzoats) gereinigt. Die Kennzeichnung der beiden Körper erfolgte durch Mischprobe mit den synthetisch hergestellten. Das 4-Oxy-hydrinden wurde außerdem in Gestalt des Methyläthers zur 3-Methoxy-phthalsäure abgebaut.

Technische Bedeutung kommt den beiden neuartigen Steinkohlenteer-Phenolen nicht dadurch zu, daß man etwa praktisch an ihre Gewinnung denken könnte, die bei der verhältnismäßig kleinen Menge, in welcher sie vorhanden sind, kaum lohnend wäre. Sie sind in anderer Beziehung interessant. A. Spilker⁴⁾ hat schon vor vielen Jahren gezeigt, daß Stoffe vom Typus des Indens und Cumarons im Steinkohlenteer die Bausteine für höhermolekulare Körper sind, welche sich aus ihnen unter der Einwirkung höherer Temperaturen bilden. Dabei wird immer Wasserstoff frei. Entstehender Wasserstoff wirkt bei höherer Temperatur bekanntlich eisenzerstörend. Die neu aufgefundenen Teerphenole dürften demnach in Übereinstimmung mit kürzlich in England an chemisch allerdings nicht näher bezeichneten Teerphenolen gemachten Beobachtungen⁵⁾ für die Anfressung von Teerblasen verantwortlich zu machen sein. Auch für die Entstehung bedeutender harz- und koksartiger Rückstände bei der Destillation höhersiedender Steinkohlenteer-Phenolfractionen geben die Oxykörper des Cumarons und Hydrindens eine Erklärung. Es ist ferner nicht von der Hand zu weisen, daß diese und ähnliche, vielleicht noch stärker ungesättigte Phenole, z. B. die Oxyindene, auf deren Vorkommen in dieser Fraktion man jetzt schließen darf, auch an der Verdickung des Gaswaschöls maßgebend beteiligt sind⁶⁾.

Beschreibung der Versuche.

Ausgegangen wurde von mehreren Kesselwagen eines sog. Solvay-Waschöls der ungefähren Siedegrenzen 240—270° (spezif. Gewicht 1.03 bei 15°). Es enthielt 1—1.5% saure und 8—10% basische Anteile. Aus 30 t dieses Öls wurden durch Auslaugen 250 kg Roh-Phenole gewonnen, welche innerhalb recht weiter Grenzen von 235—270° siedeten. Sie wurden nach Übertreiben im Vak. mit längerer Raschig-Kolonnen bei vermind. Druck wiederholt fraktioniert. Bei diesen Destillationen, bei denen Vor- und Nachläufe abgetrennt und die zur chemischen Bearbeitung vorgesehenen zwischen 240 und 250° siedenden Fraktionen (45 kg) herausgeschnitten wurden, ließen sich große Verluste durch Rückstandsbildungen nicht vermeiden. Insgesamt gingen 32% der Ausgangsmenge als koksartiger, stark aufgeblähter Rückstand verloren. Zum Nachweis und zur Gewinnung von 4-Oxy-hydrinden (I) standen schließlich 9 kg einer innerhalb 2—4° zwischen 245 und 250° siedenden Phenolfraction zur Verfügung. 1 kg dieser Fraktion wurde mit der halben Gewichtsmenge Benzol verdünnt, mit 2 l 4—5-proz. Natronlauge durchgeschüttelt. Nach Trennung der Schichten wurde die Lauge abgezogen und darauf noch 2-mal mit

⁴⁾ B. 26, 1544 [1893]; B. 33, 2264 [1900].

⁵⁾ D. D. Pratt, H. C. K. Ison, R. G. Wood, Department of Scientific and Industrial Research, Chemistry Research Special Report No. 4, London [1938].

⁶⁾ Vergl. W. Demann, Glückauf 73, 603 [1937].

einer frischen Lösung von 1 kg neuem Ausgangsmaterial in 500 g Benzol geschüttelt. Die geklärte Lauge wurde dann ausgefällt, das Phenol in Äther aufgenommen und nach Trocknung bei vermind. Druck überdestilliert. Auch bei dieser Destillation war wieder bedeutende Rückstandsbildung zu bemerken. An wasserhellem, aber schnell nachdunkelndem dickflüssigen Destillat wurden 250 g erhalten. Durch 2- bis 3-malige Wiederholung des stufenweisen Ausziehens wurden weitere flüssige Phenolmengen erhalten, die alle anschließend bei -15° ausgekühlt wurden. Nach längerem Stehenlassen zeigte sich, daß immer in den sauersten Auszügen in erheblichem Umfange Krystallabscheidungen eintraten. Diese wurden abgesaugt und mehrmals aus wenig Benzin umgelöst, worauf sehr große farblose Prismen erhalten wurden. Der so gewonnene einheitliche Stoff, der nach mehrfacher Ausführung des Gewinnungsverfahrens in einer Menge von 10% der angewandten Auslaugungsfractionen erhalten wurde, erwies sich als das durch Synthese bereits bekanntgewordene⁷⁾ 4-Oxyhydrinden vom Schmp. 50° (unkorr.), Sdp.₇₆₄ 245° .

39.00 mg Sbst.: 115.20 mg CO₂, 26.04 mg H₂O.

C₉H₁₀O (134). Ber. C 80.6, H 7.49. Gef. C 80.56, H 7.47.

Die in der üblichen Weise hergestellte Phenoxy-essigsäure, C₉H₉O·CH₂·CO₂H, krystallisiert aus wäßrigem Alkohol in Nadeln (Schmp. 182°).

40.16 mg Sbst.: 101.49 mg CO₂, 22.02 mg H₂O.

C₁₁H₁₂O₃ (192). Ber. C 68.8, H 6.2. Gef. C 68.92, H 6.14.

Das Phenylurethan krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 156° .

52.96 mg Sbst.: 2.45 ccm N bei 20° und 762 mm.

C₁₆H₁₅O₂N (253). Ber. N 5.55. Gef. N 5.40.

Das Benzoat blieb zäh-flüssig.

0.1436 g Sbst.: 0.4230 g CO₂, 0.0787 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂ (238). Ber. C 80.67, H 5.88. Gef. C 80.34, H 6.13.

Der Methyläther, Sdp.₂₀ $110-110.5^{\circ}$, blieb ebenfalls flüssig.

32.60 mg Sbst.: 96.95 mg CO₂, 23.80 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O (148). Ber. C 81.0, H 8.1. Gef. 81.10, H 8.14.

Die Oxydation des Methyläthers mit 3-proz. Permanganatlösung auf dem Wasserbade ergab zunächst das Gemisch der beiden sich dabei bildenden Methoxyphthalonsäuren, aus welchem durch weitere Oxydation bei wiederholten Versuchen eine in gut ausgebildeten Prismen krystallisierende, den erhaltenen Analysenwerten nach ganz reine Methoxy-phthalsäure vom Schmp. 160° erhalten wurde. Da im Schrifttum außer diesem Schmp.⁸⁾ auch noch andere Angaben zu finden waren, stellten wir dieselbe Säure zum Vergleich auch aus 3-Methoxy-1.2-dimethyl-benzol her. Die dann erhaltene Säure zeigte denselben Schmp., und eine ausgeführte Mischprobe erwies auch die Übereinstimmung der beiden Säuren.

Zur genauen Kennzeichnung des neuen Teerphenols wurde das 4-Oxyhydrinden in der von Goth⁷⁾ angegebenen Weise, ausgehend von Hydrinden, über das nach Lindner und Bruhin⁹⁾ gewonnene 4-Nitro- und

⁷⁾ E. Goth, B. **61**, 1460 [1928].

⁸⁾ G. Ph. Gibson, C. **1924** I, 171.

⁹⁾ B. **60**, 436 [1927].

4-Amino-hydrinden dargestellt. Durch Mischprobe wurde die Übereinstimmung bewiesen.

Das 7-Oxy-cumaron (II) wurde durch stufenweise Auslaugung einer von 237—242° siedenden Roh-Phenolfraktion ebenfalls als einer der am stärksten sauren Bestandteile dieser Fraktion aufgefunden und rein dargestellt. Die Arbeitsweise war die gleiche, und die Ausbeute an Rohprodukt ähnelte der, welche bei der Herstellung des 4-Oxy-hydrindens aus der höhersiedenden Fraktion erhalten wurde. Die Reinigung des 7-Oxy-cumarons machte jedoch erhebliche Schwierigkeiten wegen der anscheinend noch größeren Zahl unbekannter gleichsiedender Begleiter und vor allem wegen der viel stärker hervortretenden Neigung der Phenole dieser Fraktion zum Verharzen. Das nach der Destillation der ausgefallenen Lauge-Auszüge erhaltene Rohprodukt stellte ein recht schnell nachdunkelndes, zähflüssiges Öl dar, welches ebenfalls beim Auskühlen Kristalle ausschied. Der aus ihnen durch Umlösen aus Benzin erhaltene, in glänzenden Prismen kristallisierende Stoff ergab erst nach Reinigung über das aus Alkohol farblose Nadeln bildende Benzoat richtige Analysenwerte. Das Benzoat schmilzt bei 91°.

0.1363 g Sbst.: 0.3775 g CO₂, 0.0474 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₃. Ber. C 75.61, H 4.23. Gef. C 75.54, H 3.89.

Das daraus durch Verseifung gewonnene Phenol siedet in ganz reinem Zustande unzersetzt bei 240°/770 mm. Schmp. 43° (nach Umlösen aus der halben Menge Benzin). Es riecht guajacolartig und verfärbt sich an der Luft.

38.05 mg Sbst.: 100.29 mg CO₂, 15.96 mg H₂O.

C₈H₆O₂. Ber. C 71.64, H 4.48. Gef. C 71.89, H 4.69.

Das Phenylurethan kristallisiert in farblosen Nadeln. Schmp. 171—172°.

45.19 mg Sbst.: 2.24 ccm N (19°, 745 mm).

C₁₅H₁₁O₃N. Ber. N 5.53. Gef. N 5.68.

Auch die Phenoxy-essigsäure, (C₆H₅O)O.CH₂.CO₂H, bildet (aus verd. Alkohol) weiße Nadeln. Schmp. 159°.

0.1474 g Sbst.: 0.3390 g CO₂, 0.0541 g H₂O.

C₁₀H₈O₄. Ber. C 62.50, H 4.17. Gef. C 62.72, H 4.11.

Die Synthese des 7-Oxy-cumarons wurde nach den Angaben von Reichstein und Mitarbb.¹⁰⁾ ausgeführt (ausgehend von *o*-Vanillin und Bromessigester, Kondensation mit Natriumäthylat). Das synthetisch gewonnene Phenol erwies sich als übereinstimmend mit dem im Steinkohlenteer aufgefundenen. Die Mischprobe, auch der Derivate, ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Wir danken Hrn. Dr. A. Marx für seine Mithilfe und Hrn. cand. chem. L. Rappen für die Ausführung von Analysen.

¹⁰⁾ Helv. Chim. Acta 18, 819 [1935] (C. 1935 II, 2210).