

136. Franz Runge, Johannes Freytag und Joachim Kolbe: Inhaltsstoffe der hydrierten Braunkohle, I. Mitteil.

[Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Halle und dem Leuna-Werk
„Walter Ulbricht“]

(Eingegangen am 29. März 1954)

Die bei der Hochdruckhydrierung von Braunkohle in der ersten Phase anfallenden Öle wurden auf neutrale, basische und saure Inhaltsstoffe aromatischen Charakters untersucht. Die ermittelten Verbindungen werden mitgeteilt.

Nachdem von Weißgerber, Raschig, dem Arbeitskreis von Kruber und anderen zahlreiche neue Bestandteile des Steinkohlenteers entdeckt worden sind, gewinnen heute die bei der Hydrierung von Kohle entstehenden Öle als Ausgangsprodukte von Chemikalien wachsendes Interesse. Obwohl die bisherigen Untersuchungen des Braunkohlenschwelteers enttäuschend gewesen waren, was die Isolierung wertvoller Produkte, abgesehen von Phenolen, anbelangt, so glaubten wir uns doch mit den Ölen der ersten Phase der Hochdruckhydrierung von Braunkohle beschäftigen zu müssen. Diese sogenannte „Sumpffphasenhydrierung“ bedeutet nämlich für die Kohle einen vorsichtigen Aufschluß. Die Hydrierung hat dabei nur zum Teil Platz gegriffen, so daß Sauerstoff- und Stickstoff-Verbindungen noch vorhanden sind, die ja nach dem zweiten Teil des Prozesses, der „Gasphasenhydrierung“, aus den Ölen verschwunden sind. Die Öle der sogenannten Sumpffphasenhydrierung enthalten also sicher Verbindungen von großem Interesse. Die meisten Stoffe sind aliphatischer oder naphthenischer Natur und im Gegensatz zum Steinkohlenteer können wir nur mit geringeren Mengen aromatischer Verbindungen rechnen. Diese zunächst in den Produkten der Sumpffphase aufzuspüren, haben wir uns zur Aufgabe gestellt.

Das Sumpffphasenprodukt fällt in zwei Teilen an, als Sumpffphasenöl und als Kohlenkammerschlamm. Das Öl ist leichter flüchtig und findet sich in einem nachgeschalteten Behälter vor. Der Schlamm enthält noch die anorganischen Bestandteile.

1. Kohlenwasserstoffe (einschl. Carbazole)

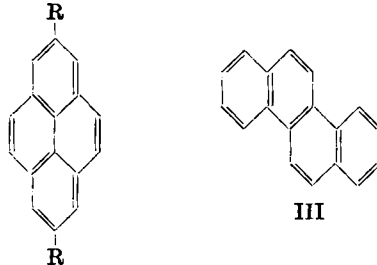
Über die Isolierung von Kohlenwasserstoffen aus dem Kammerschlamm war schon in einem „Freiberger Forschungsheft“⁽¹⁾ berichtet worden. Folgende aromatische Verbindungen im Siedebereich von 325–420° wurden gefunden:

Anthracen	Pyren (I)	Carbazol
Phenanthren	4-Methyl-pyren ²⁾	2-Methyl-carbazol
Chrysen (III)	4.9-Dimethyl-pyren (II)	

¹⁾ F. Runge u. A. Meckelburg, Freiberger Forschungshefte A 17, 54 [1953].

²⁾ F. Runge u. A. Meckelburg, Chem. Ber. 86, 373 [1953].

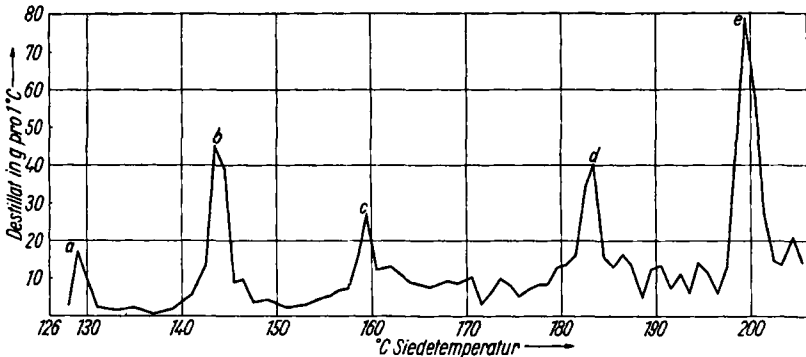
Ein großer Teil des Destillates besteht aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die wir nach Schmelzpunkt, Mol.-Gew. und Verbrennungsanalyse als Paraffine zwischen Dokosan ($C_{22}H_{46}$) und Dotriakontan ($C_{32}H_{66}$) erkennen konnten.



I: R = H II: R = CH_3

Basische Bestandteile

In dem Sumpfasenöl sind etwa 2% Basen enthalten. Es handelt sich dabei um ein kompliziertes Gemisch von primären, sekundären und tertiären Aminen, von denen die letzteren überwiegen und näher untersucht wurden. Der bis 217° bei Atmosphärendruck überdestillierte Anteil der gesamten Basen zeigte das in der Abbild. 1 wiedergegebene Siedeverhalten.



Abbild. 1. Siedeverhalten der Basen bei Atmosphärendruck

- a) 129° = 2-Methyl-pyridin
- b) $143-145^\circ$ = 3- u. 4-Methyl-pyridin sowie 2.6-Dimethyl-pyridin
- c) $158-160^\circ$ = 2.3-, 2.4- u. 2.5-Dimethyl-pyridin
- d) $183-185^\circ$ = kompliziertes Basengemisch
- e) $199-201^\circ$ = u. a. Cyclopenteno-2.3-pyridin (Pyrhydrinden) sowie 4-Methyl-3-äthyl-pyridin

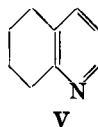
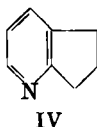
Bemerkenswert ist der bedeutende Gehalt an hochsiedenden Basen; 40% sieden oberhalb von $198^\circ/9$ Torr. Das ist ein Zeichen, daß durch den hydrierenden Aufschluß der Braunkohle nur in geringem Maße Crackreaktionen stattfinden.

Im untersuchten Siedebereich wurden die Basen der Tafel I gefunden, die meist als Pikrate durch fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure isoliert wurden.

Die Identifizierung erfolgte durch oxydativen Abbau zu den entsprechenden Pyridincarbonsäuren, durch Vergleich der isolierten Pikrate mit Pikraten von synthetisch dargestellten Basen sowie in einigen Fällen durch Vergleich der UV-Spektren.

Tafel 1. Die isolierten Basen

Pyridin	Cyclopenteno-2.3-pyridin (IV)
2-, 3-, 4-Methyl-pyridin	Chinolin
2.6-, 2.5-, 2.4-, 2.3-, 3.5-Dimethyl-pyridin	5.6.7.8-Tetrahydro-chinolin (V)
3-, 4-Äthyl-pyridin	Isochinolin
2.4.6-, 2.4.5-Trimethyl-pyridin	2-Methyl-chinolin
2.6-, 4.3-Methyl-äthyl-pyridin	



Neben Pyridin wurden die 3 möglichen Methyl-pyridine gefunden. Bei den Dimethyl-pyridinen fehlt das 3.4-Derivat. Von den Trimethyl-pyridinen wurde nur das 2.4.6-Collidin isoliert, während das 2.4.5-Collidin nicht mit Sicherheit nachgewiesen wurde. Pyridinhomologe, die eine längere Seitenkette als die Äthylgruppe tragen, wurden nicht festgestellt. 2.4.6-Trimethyl-pyridin wurde nur in ganz geringer Menge gefunden, während die sonst ähnlichen Basen des Schieferteers von Fushun³⁾ beträchtliche Mengen davon aufweisen. Sie enthalten übrigens keine primären und sekundären Amine.

In der Fraktion vom Sdp. 199–200⁰ wurde eine Base gefunden, deren Pikrat bei 152–153⁰ schmolz. Die Elementaranalyse sowie Mol.-Gew.-Bestimmung deuteten auf ein Methyl-äthyl-pyridin hin. Das Pikrat des nach A. E. Tschitschibabin und M. P. Oparina⁴⁾ dargestellten 4-Methyl-3-äthyl-pyridins besaß den Schmp. 153⁰, und nicht wie diese Autoren und auch V. Prelog und A. Komzak⁵⁾ angeben 148–149⁰. Die Mischung mit dem von uns isolierten Pikrat schmolz bei 152–153⁰. Bei der Oxydation der Base wurde 4-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3) vom Schmp. 216–217⁰ (Zers.) erhalten. Damit ist die Konstitution der Base aus dem Hydrierungsöl als 4-Methyl-3-äthyl-pyridin bewiesen. Die Anwesenheit dieser Verbindung ist bemerkenswert, da sie im Steinkohlenteer bisher nicht gefunden worden ist.

In der Fraktion vom Sdp. 200–201⁰ wurde durch fraktionierte Fällung das Pikrat des Pyrhydrindens (Cyclopenteno-2.3-pyridins, 7-Aza-hydrindens) (IV) erhalten. Die Identifizierung erfolgte durch Oxydation der Base zu Chinolinsäure sowie durch Vergleich mit synthetischem Material. Das Pyrhydrinden ist im Schieferteer von Fushun³⁾ entdeckt worden, und man vermutet es im kalifornischen Erdöl⁶⁾.

³⁾ T. Eguchi, Bull. chem. Soc. Japan **2**, 176 [1927]; **3**, 235 [1928].

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1877 [1927].

⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1705 [1941].

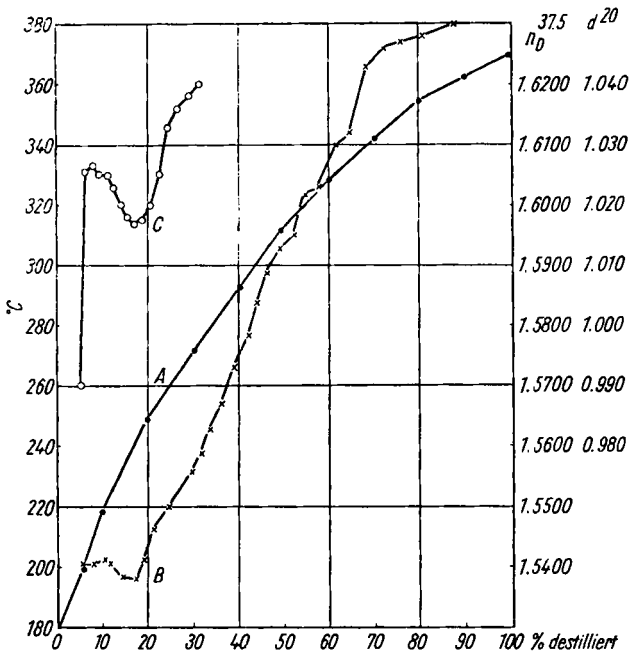
⁶⁾ W. C. Thompson, J. Amer. chem. Soc. **53**, 3160 [1931].

Bemerkenswert ist die Auffindung des *Bz*-Tetrahydrochinolins (V), nachdem im Steinkohlenteer nur das *Py*-Tetrahydrochinolin gefunden war⁷⁾. Die Identifizierung erfolgte durch oxydativen Abbau der Base zu Pyridin-dicarbonensäure-(2.3) (Chinolinsäure) sowie durch Vergleich mit synthet. Material⁸⁾ (UV-Spektrum, Mischungs-Schmp. der Pikrate).

Die Isolierung des *Bz*-Tetrahydrochinolins aus dem Kohlehydrierungsöl ist insofern von Interesse, als F. M. Garland⁹⁾ diese Base und P. L. Pickard und H. L. Lochte¹⁰⁾ ein alkyliertes *Bz*-Tetrahydrochinolin aus einer Fraktion der kalifornischen Petroleumbasen isoliert haben; v. Braun und Lemke⁸⁾ haben das Vorkommen des *Bz*-Tetrahydrochinolins im Urteer vermutet.

3. Phenolische Bestandteile

Ausgangsmaterial für die sauren Komponenten war wieder der Kolkammerschläm, der durch Destillation von dem anorganischen Rückstand befreit worden war. Mit 12-proz. Natronlauge ließen sich daraus 9% saure Bestandteile isolieren, die im Siedebereich von 180–370° fraktioniert wurden. Während die Siedekurve einen steten Verlauf zeigt, ergeben die graphischen Darstellungen der Brechungsindices und Dichten derselben Fraktionen deutlich Unstetigkeiten.



Abbild. 2. Saure Fraktionen: Siedekurve (A), Kurven der Brechungsindices (B) und der Dichten (C)

⁷⁾ H. G. Franck, *Angew. Chem.* **63**, 260 [1951].

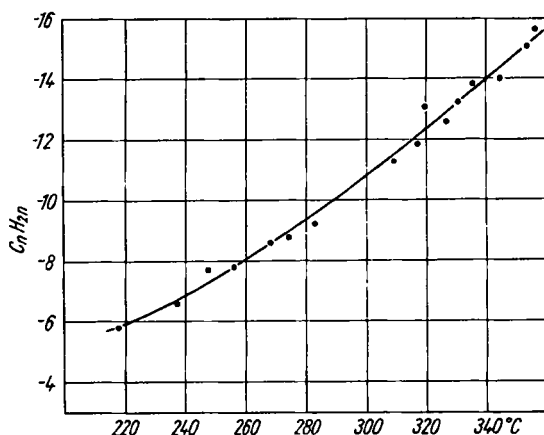
⁸⁾ J. v. Braun u. G. Lemke, *Liebigs Ann. chem.* **478**, 182 [1930].

⁹⁾ Ph. D. Dissertat., University of Texas, 1939.

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. **69**, 14 [1947].

Mit steigendem Siedepunkt nehmen die Brechungsindices und Dichten zunächst ab und haben Minima bei den Fraktionen, die zwischen 230 und 240° sieden. In dem Gebiet bis zu den Minima liegen offenbar Alkylphenole vor, bei denen die Anzahl der in Seitenketten enthaltenen C-Atome zunimmt, woraus sich eine Abnahme der Dichten und Brechungsindices ergibt. Bei den höheren Fraktionen nehmen diese Werte mit steigendem Siedepunkt wieder zu, woraus man auf das Vorhandensein von Verbindungen schließen muß, die eine andere Struktur als die Alkylphenole aufweisen. Doppelbindungen, die sich in ähnlicher Weise auf diese beiden physikalischen Kennzahlen auswirken könnten, sind in unseren aus einer Hydrierung stammenden Phenolen unwahrscheinlich. Offenbar steigt hier der Gehalt an cyclischen Verbindungen. Das Zurücktreten der Alkylphenole ist teilweise durch unsere Versuchsanordnung bedingt, da die Löslichkeit dieser Phenole in Natronlauge mit steigender Anzahl von aliphatisch gebundenen C-Atomen abnimmt.

Auch die in Abbild. 3 wiedergegebene Kurve der Sättigungsgrade*) zeigt, daß in den höheren Fraktionen Verbindungen mit höherem Kondensationsgrad vorliegen.



Abbild. 3. Sättigungsgrade der einzelnen sauren Fraktionen

Im Siedebereich 180–230° wurden die Verbindungen der Tafel 2 festgestellt:

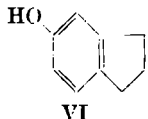
Tafel 2. Die isolierten Phenole (Siedebereich 180–230°)

Phenol	<i>p</i> -Kresol	3.5-Dimethyl-phenol
<i>o</i> -Kresol	2.5-Dimethyl-phenol	3.4-Dimethyl-phenol
<i>m</i> -Kresol	2.4-Dimethyl-phenol	<i>p</i> -Äthylphenol

Im Siedebereich 232–252° befinden sich 3.5-Dialkyl-phenole, denn durch Oxydation der Methyläther wurde 5-Methoxy-isophthalsäure erhalten. Im

*) Der Sättigungsgrad wird aus der Bruttoformel berechnet, deren Wert man in die Formel C_nH_{2n-y} einsetzt.

Siedebereich 251–257° und 258–263° liegen Indanole vor, deren Umsetzungsprodukte mit Chloressigsäure zu Aryloxyessigsäuren die Schmp. 142–148° bzw. 150–151° hatten. In der letzten Fraktion befindet sich außerdem 5-Oxyhydrinden (VI), das bisher nur im Steinkohlenteer gefunden worden war.



Aus den höher siedenden Fraktionen ließen sich trotz Anwendung verschiedenster Methoden wie Chromatographie, fraktionierte Extraktion usw. keine Individuen isolieren.

Man kann zusammenfassend sagen, daß die höher siedenden Phenole (bis Sdp. 240°) aus Alkylphenolen bestehen, während im anschließenden Bereich außerdem Indanole vorkommen. In den oberhalb von 300° siedenden Anteilen sind offenbar Oxy-Verbindungen des Diphenylmethans vorhanden, da bei der Druckhydrierung und anschließender Dehydrierung Fluoren¹¹⁾ entstanden war. Naphthalin-Derivate wurden an keiner Stelle gefunden.

Beschreibung der Versuche

Basische Bestandteile*

Das Sumpffasenöl wurde durch Ausschütteln mit 15-proz. Natronlauge von sauren Bestandteilen befreit¹²⁾ und anschließend mit 30-proz. Schwefelsäure extrahiert. Durch die wäBr. Lösung der erhaltenen Sulfate wurde kurze Zeit Wasserdampf geleitet, um Ölsuspensionen zu entfernen (Klardampfen). Nach Abkühlung wurde mit Benzol und Äther ausgeschüttelt, um gelöstes Neutralöl zu entfernen, und darauf die Basen mit Ammoniak abgeschieden. Diese wurden mit etwas Benzol versetzt, das dann abdestilliert wurde und alle Feuchtigkeit mitnahm. 14 kg des auf diesem Wege gewonnenen Basengemisches wurden mit Hilfe einer technischen Füllkörperkolonne von 2 m Länge unter Atmosphärendruck bis 220° und dann bei 9 Torr bis 198° in 44 Fraktionen zerlegt. Der Rückstand, ein schwarzes methanollösliches Pech, betrug 37%. Die einzelnen Fraktionen wurden in Spiralrohrkolonnen aus Glas, Bauart Koch-Hilberath¹³⁾, durch dreimalige Destillation in Fraktionen von 1° oder 2° Siedeintervall zerlegt. Das Ergebnis der letzten Destillation bei Atmosphärendruck bis etwa 210° zeigt die Abbild. 1.

Die fraktionierte Fällung der Basen fand in äther. Lösung mit methylalkohol. Pikrinsäure in 3 Anteilen statt. Bei dieser Arbeitsweise fallen nur die schwerlöslichen Pikrate der tertiären Amine aus. Die Pikrate wurden bis zur Konstanz des Schmp. bei Wechsel des Lösungsmittels umkristallisiert. Zur Identifizierung wurde der Misch.-Schmelzpunkt mit reinem synthet. Material bestimmt.

Pyridin und 2-Methyl-pyridin wurden in den Fraktionen vom Sdp. 109–110° bzw. 128–130° als Pikrate identifiziert.

3-Methyl-pyridin, 4-Methyl-pyridin und 2,6-Dimethyl-pyridin wurden in den vereinigten Fraktionen vom Sdp. 140–145° nach A. G. Lidstone¹⁴⁾ mit Hilfe von Oxalsäure getrennt und als Pikrate bestimmt.

2,4-Dimethyl-pyridin aus der Fraktion vom Sdp. 158–160° wurde als Pikrat durch Vergleich mit synthot. Substanz erkannt¹⁵⁾.

Das Vorliegen von 2,3-Dimethyl-pyridin in derselben Fraktion im Pikrat vom Schmp. 188° (Dioxan, Methanol) folgte aus dem oxydativen Abbau mit Kaliumperman-

¹¹⁾ N. Zelinsky, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2590 [1926].

* Dissertat. J. Freytag, Halle, 1953.

¹²⁾ H. Wille, Brennstoff-Chem. **23**, 271 [1942].

¹³⁾ H. Koch u. F. Hilberath, Brennstoff-Chemie **22**, 138 [1941].

¹⁴⁾ J. chem. Soc. [London] **1940**, 241.

¹⁵⁾ M. P. Oparina, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 562 [1931].

ganat, wobei Pyridin-dicarbonensäure-(2.3) erhalten wurde, die bei 180° decarboxylierte und dann bei 230–231° schmolz (Nicotinsäure).

2-Methyl-6-äthyl-pyridin, auch aus derselben Fraktion, konnte als Pikrat vom Schmp. 130–131° (Äthylacetat) abgeschieden werden und zeigte, mit einem synthet. Präparat¹⁶⁾ gemischt, keine Schmp.-Erniedrigung.

2.5-Dimethyl-pyridin aus der Fraktion vom Sdp. 155–157° wurde als Pikrat vom Schmp. 168° (Aceton) erhalten. Permanganat-Oxydation der Base lieferte Pyridin-dicarbonensäure-(2.5) vom Schmp. 250–251°.

4-Äthyl-pyridin und 3-Äthyl-pyridin in der Fraktion, Sdp. 165–167°, wurden als Pikrate identifiziert und mit synthet. Substanzen^{17,18)} verglichen.

3.5-Dimethyl-pyridin in der Fraktion vom Sdp. 167–169° zeigte als Pikrat den ungewöhnlich hohen Schmp. 244–245° (Dioxan), der zur Charakterisierung ausreichte. $C_7H_9N \cdot C_6H_3O_7N_3$ (336.3) Ber. C 46.50 H 3.57 N 16.70 Gef. C 46.00 H 3.48 N 16.43

2.4.6-Trimethyl-pyridin wurde in der Fraktion, Sdp. 170–171°, als Pikrat erkannt. Der Nachweis des 2.4.5-Trimethyl-pyridins in der Fraktion Sdp. 182–183° im Pikrat vom Schmp. 161° konnte nicht mit Sicherheit geführt werden.

4-Methyl-3-äthyl-pyridin in der Fraktion vom Sdp. 199–200° wurde als Pikrat vom Schmp. 152–153° (Äthylacetat) erhalten. Abbau der Base mit Permanganat lieferte eine Methyl-pyridin-carbonsäure vom Schmp. 216–217° (Zers.; aus heißem Methanol umkristallisiert). Vergleich mit synthet. Substanz⁴⁾ bestätigte das Vorliegen von 4-Methyl-3-äthyl-pyridin.

$C_8H_{11}N \cdot C_6H_3O_7N_3$ (350.3) Ber. C 48.00 H 4.03 N 15.99 Gef. C 48.07 H 4.03 N 15.06

Cyclopenteno-2.3-pyridin (Pyrhydrinden) (IV): 55 g der Fraktion vom Sdp. 200–201° (bei Atmosphärendruck) wurden in äther. Lösung mit der ber. Menge methylalkohol. Pikrinsäure (160 g/l) in 3 Anteilen gefällt. Bei der zweiten und dritten Zugabe entstanden gelbe Nadeln, die aus Dioxan und Methanol umkristallisiert wurden. Ausb. 5.6 g; Schmp. 182–183°.

$C_8H_9N \cdot C_6H_3O_7N_3$ (348.3) Ber. C 48.28 H 3.47 N 16.09 Gef. C 48.58 H 3.77 N 15.61

Die mit starker Kalilauge in Freiheit gesetzte Base wurde mit Wasserdampf destilliert. Nach Trocknung besaß sie den Sdp.₇₅₆ 198.5–199° (n_D^{20} 1.5408). Die farblose Base wird am Licht bräunlich.

Oxydation der Base: 1 g IV wurde mit 9 ccm 2-proz. Kaliumpermanganatlösung unter Rühren 24 Stdn. auf dem Wasserbade oxydiert. Ausbeute an Chinolinsäure (aus Wasser umkrist.) 0.6 g (43% d.Th.) vom Schmp. 186–187° (CO₂-Abspaltung).

Das nach V. Prelog u. S. Szpilfogel¹⁹⁾ dargestellte Pyrhydrinden-pikrat vom Schmp. 183° (nach Umkristallisation aus Dioxan) zeigte mit dem von uns isolierten Pikrat vom Schmp. 182–183° keine Schmp.-Erniedrigung.

Bz-Tetrahydrochinolin (5.6.7.8-Tetrahydro-chinolin) (V): Die über 203° siedenden Fraktionen wurden nochmals i. Vak. destilliert. Aus der Fraktion vom Sdp. bis 103°/7 Torr wurde ein Pikrat vom Schmp. 157–158° (Äthylacetat) isoliert, dessen freie Base bei der Oxydation Chinolinsäure ergab.

Bz-Tetrahydrochinolin:

$C_9H_{11}N$ (133.1) Ber. C 81.16 H 8.32 N 10.52 Gef. C 81.58 H 8.36 N 10.30
Mol.-Gew. Gef. 135 (Titration)

				R_D	Schmp. d. Pikrats
Base $C_9H_{11}N$	Sdp. ₂ 75°	d_4^{20} 1.0205	n_D^{20} 1.5415	41.6	158° (Äthylacetat)
Bz-Tetrahydrochinolin	Sdp. 222° ⁸⁾	d_4^{22} 1.0250 ⁸⁾	n_D^{25} 1.5390 ¹⁰⁾	41.8	157° ⁸⁾

¹⁶⁾ K. Löffler u. F. Thiel, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 137 [1909].

¹⁷⁾ Org. Syntheses 27, 28.

¹⁸⁾ T. I. Fund u. C. F. Lutomski, J. Amer. chem. Soc. 71, 2931 [1949].

¹⁹⁾ Helv. chim. Acta 28, 1684 [1945].

Bei der Vorschrift von v. Braun⁸⁾ zur Darstellung des *Bz*-Tetrahydro-chinolins wird die Reduktion des 2-Chlor-5.6.7.8-tetrahydro-chinolins an Stelle mit naszierendem Wasserstoff (Zn + HCl) besser durch katalyt. Hydrierung mit Raney-Nickel i. Ggw. von Natrium-methylat bei Zimmertemperatur durchgeführt (Ausb. 23% d. Th.).

Chinolin, Isochinolin und 2-Methyl-chinolin (Chinaldin) aus den Fraktionen vom Sdp. 106–108, 108–112 und 112–114⁰/7 Torr wurden als Pikrate isoliert und durch Vergleich identifiziert.

Phenolische Bestandteile*)

Die Identifizierung der einzelnen Phenole erfolgte in den meisten Fällen durch Darstellung der Aryloxy-essigsäuren, von denen die Mischschmelzpunkte mit Vergleichspräparaten ermittelt wurden.

Die Aryloxy-essigsäuren wurden gewonnen, indem etwa 2 g der betreffenden Fraktion mit der gleichen Menge fein gepulverten Ätznatrons vermischt wurden. Dann wurden 2 g Chloressigsäure hinzugegeben und nach Abklingen der heftigen Reaktion auf dem Ölbad 3 Stdn. auf 140⁰ erwärmt. Das in Wasser gelöste Reaktionsprodukt wurde mit Säure gefällt und ausgeäthert. Aus der äther. Lösung ließen sich mit Sodalösung die gebildeten Aryloxy-essigsäuren extrahieren, die mit Säuren in Freiheit gesetzt und aus Benzin (Sdp. 100–120⁰) umkristallisiert wurden.

Fraktionen im Siedebereich 180–230⁰:

Schmelzpunkte der Aryloxy-essigsäuren

Phenol-Komponente	Gef.	Lit.	Phenol-Komponente	Gef.	Lit.
Phenol	97–98 ⁰	98–99 ^{0 20)}	3.5-Dimethyl-phenol	109.5–110.5 ⁰	111.2 ^{0 21)}
<i>o</i> -Kresol	150–151 ⁰	151–152 ^{0 20)}	3.4-Dimethyl-phenol	161–162.5 ⁰	162.5 ^{0 20)}
<i>m</i> -Kresol	102–103 ⁰	102–103 ^{0 20)}	<i>p</i> -Äthyl-phenol	96–97 ⁰	96 ^{0 22)}
<i>p</i> -Kresol	135–136 ⁰	135–136 ^{0 20)}	5-Oxy-hydrinden	155–157 ⁰	157 ^{0 23)}
2.4-Dimethyl-phenol	139–140 ⁰	141.5 ^{0 20)}			

Phenol und *o*-Kresol ließen sich durch Behandeln der Fraktionen vom Sdp. 184 bis 188⁰ bzw. 188–190⁰ mit Petroläther gewinnen. *p*-Kresol wurde aus einer Fraktion vom Sdp. 200–203⁰ über seinen sauren Oxalsäureester²⁴⁾ erhalten, während aus dem Filtrat das *m*-Kresol in Form seiner Additionsverbindung mit 1.2.3-Xylidin isoliert werden konnte, die sich in alkalischem Medium mit Wasserdampf zerlegen ließ. Eine Fraktion vom Sdp. 210–212⁰ enthielt 2.4- und 2.5-Dimethyl-phenol, die sich durch Umsetzung mit Diisobutylen trennen ließen²⁵⁾. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich das 2.5-Dimethyl-phenol²⁶⁾ abdestillieren und durch Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat identifizieren. Der Rückstand lieferte nach Zerlegung mit konz. Schwefelsäure und Destillation der Reaktionsprodukte das 2.4-Dimethyl-phenol, welches in Form der Aryloxy-essigsäure nachgewiesen wurde. 3.5-Dimethyl-phenol²⁷⁾,

*) Dissertat. J. Kolbe, Halle, 1953.

²⁰⁾ H. Brückner, Z. angew. Chem. **41**, 1045 [1928].

²¹⁾ A. R. Albright, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1736 [1933].

²²⁾ O. Kruber, Ber. deutsch. chem. Ges. **64**, 2272 [1931].

²³⁾ O. Kruber, Ber. deutsch. chem. Ges. **73**, 1175 [1940].

²⁴⁾ G. Darzens, C. **1931** II, 1559.

²⁵⁾ Nur das 2.4-Dimethyl-phenol kondensiert sich i. Ggw. von Schwefelsäure mit Diisobutylen (R. Roberts, Dtsch. Bundes-Pat. 842070 v. 23. 6. 1952; C **1952**, 7736).

²⁶⁾ A. Skita, Ber. deutsch. chem. Ges. **56**, 2238 [1923].

²⁷⁾ F. Schütz, Ber. deutsch. chem. Ges. **56**, 1970 [1923].

p-Äthylphenol²²⁾ (nach Isolierung als saurer Oxalsäureester) und 3,4-Dimethylphenol²³⁾ wurden als freie Phenole und durch Umsetzung mit Chloressigsäure identifiziert.

Fraktionen im Siedebereich 230–320°:

5-Methoxy-isophthalsäure: 35 g einer Phenolfraktion vom Sdp. 232–234° in 100 ccm 2*n* NaOH wurden mit 33 g Dimethylsulfat versetzt und nach Abklingen einer ersten Reaktion mit zusätzlichen 50 ccm 2*n* NaOH 1 Stde. gekocht und mit Äther ausgeschüttelt. Als Hauptfraktion konnten bei 206–212° 11 g eines Phenol-methyläthers abdestilliert werden. Diese wurden in 300 ccm 2*n* NaOH mit 1500 ccm 5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung in der Siedehitze oxydiert. Die isolierte Säure (0.9 g) wurde mit Diazomethan in Dioxan verestert. Nach Einengen der Lösung kristallisierten 0.5 g Ester aus. Schmp. 109–110° (aus Petroläther); Misch-Schmp. mit synthet. Material 109 bis 110°.

Indanole: Aus der Phenolfraktion 251–257° wurde eine Aryloxy-essigsäure vom Schmp. 142–148° gewonnen, der sich auch bei mehrmaligem Umkristallisieren nicht änderte. Das durch 3stdg. Erhitzen mit 25-proz. Kalilauge auf 245° in Freiheit gesetzte Phenol (Indanol) konnte nur als Öl erhalten werden. Die Werte der Analyse passen auf ein Methyl-indanol der Formel C₁₀H₁₂O nicht aber auf Diäthyl-phenol der Summenformel C₁₀H₁₄O.

C₁₀H₁₂O (148.2) Ber. C 81.00 H 8.10 Gef. C 81.17 H 8.05

C₁₀H₁₄O (150.2) Ber. C 80.00 H 9.03

Ähnlich verhält es sich mit der Phenolfraktion vom Sdp. 258–263°. Wir erhielten aus der Umsetzung mit Chloressigsäure eine Aryloxy-essigsäure, die bei 150–151° schmolz. Die Analysenwerte des, wie oben in Freiheit gesetzten, Phenols (C) passen wieder besser auf ein Indanol der Formel C₉H₁₂O als auf ein alkyliertes Phenol der Summenformel C₉H₁₀O.

C₉H₁₀O (134.2) Ber. C 80.60 H 7.40 Gef. C 80.13 H 7.66

C₉H₁₂O (136.2) Ber. C 79.40 H 8.80

Indanol-(5) (5-Oxy-hydrinden) (VI): In der Mutterlauge der Säure vom Schmp. 150–151° fanden wir eine andere saure Substanz vom Schmp. 155–157°. Das nach gleicher Methode gewonnene freie Phenol kristallisierte aus Petrolätherlösung. Schmp. 53 bis 54°. Der Misch-Schmelzpt. mit einem synthet. Produkt²³⁾ (Schmp. 54–55°) lag bei 53–55°.

C₉H₁₀O (134.2) Ber. C 80.60 H 7.40 Gef. C 80.39 H 7.62

Aus der Phenolfraktion vom Sdp. 261–265° wurde durch Umsetzung mit Chloressigsäure eine Substanz vom Schmp. 162–164° gefunden. Das in Freiheit gesetzte Indanol (s. o.) siedete bei 258–260°/745 Torr und war offenbar ein Methyl-indanol unbekannter Konstitution.

C₁₀H₁₂O (148.2) Ber. C 81.00 H 8.10 Gef. C 80.76 H 8.08

²³⁾ F. Fichter u. M. Rinderspacher, *Helv. chim. Acta* 10, 40 [1927].