

Untersuchungen über die Zusammensetzung
der Xylenolfraktion mitteldeutscher Braunkohlenteerphenole. I
Über die Xylenole des Braunkohlenteerxylenols

VON SIEGFRIED PREISS

Inhaltsübersicht

Die aus den Lurgischwelteeren mitteldeutscher Braunkohlen stammende Leunaer Xylenolfraktion besteht nur zu einem geringen Teil aus den eigentlichen Xylenolen. Auf die fünf Xylenole, die isoliert und erfaßt wurden, entfallen zusammen nur knapp 23% der Xylenolfraktion. Dies ist bemerkenswert, da das Steinkohlenteerxylenol nach G. STEINKOPF¹⁾ etwa 78% Xylenole enthält, davon entfällt allein mehr als die Hälfte auf das 1,3,5-Xylenol. Die Annahme, daß das Braunkohlenteerxylenol ähnlich zusammengesetzt ist und hauptsächlich aus Xylenolen besteht, wurde also nicht bestätigt. Es wird vermutet, daß die eigentlichen Hauptbestandteile des Braunkohlenteerxylenols die Äthylphenole sind.

Auf chemischem Wege wurden daraus 1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,4-, 1,3,5- und 1,4,2-Xylenol isoliert. Außerdem wurden Kresole und höhere Phenole, wie 2-Methyl-4-äthyl-phenol, 2-Methyl-5-äthyl-phenol und Isopseudocumenol gefunden, die aber nicht zu den üblichen Bestandteilen der Xylenolfraktion gezählt werden können und mehr als Verunreinigungen derselben aufzufassen sind. Die Anteile dieser Phenole sind nur gering.

1. Einleitung

In den letzten Jahrzehnten haben die Phenole eine große wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Da die aus den Teeren gewinnbaren Mengen an Phenol und Kresolen lange schon nicht mehr zur Deckung des von Jahr zu Jahr steigenden Bedarfes ausreichen, hat man Phenol auch synthetisch hergestellt und für verschiedene Verwendungszwecke andere Phenole verwendet. Es schien deshalb wünschenswert, auch die Natur und Menge der in den Braunkohlenteeren, insbesondere im Braunkohlenteerxylenol vorkommenden phenolischen Bestandteile näher kennenzulernen.

Bis jetzt wurden im Braunkohlenteerxylenol qualitativ fast alle Phenole nachgewiesen, die auch schon im Steinkohlenteerxylenol gefunden wurden. Dem Siedebereich der Xylenolfraktion (206–226°) entsprechend wurde angenommen, daß das Braunkohlenteerxylenol

¹⁾ G. STEINKOPF, Dissertation Hamburg 1941.

ähnlich zusammengesetzt ist wie das des Steinkohlenteers, das nach G. STEINKOPF¹⁾ etwa aus 78% Xylenolen, 20% Äthylphenolen und 2% höheren Phenolen, teils unbekannter Natur, besteht. Mehr als die Hälfte des Anteils der Xylenole entfällt dabei auf das 1,3,5-Xylenol²⁾. Nach F. v. HESSERT³⁾ sollen jedoch die Äthylphenole den Hauptbestandteil des Braunkohlenteerxylenols bilden. In den Fraktionen von 195 bis 207° wurden außerdem Verbindungen mit Methoxylgruppen nachgewiesen, woraus auf das Vorkommen von Guajacol geschlossen wurde.

Der Nachweis der Phenole erfolgte im allgemeinen durch Überführung in die entsprechenden Phenoxyessigsäuren und in die Phenylurethane. SCHULZ und MENGELE⁴⁾ haben versucht, die Phenole durch Überführung in die entsprechenden Methyläther nachzuweisen. F. v. HESSERT³⁾ oxydierte die Seitenketten der Phenole und versuchte aus den hierbei erhaltenen Oxycarbonsäuren, die sich auf Grund ihrer verschiedenen Eigenschaften gut trennen ließen, einen Schluß auf die Zusammensetzung der Xylenolfraktion zu ziehen.

Für den Nachweis benutzten wir in der Regel die Phenoxyessigsäuren und Phenylurethane. In allen Fällen, wo uns authentisches Vergleichsmaterial zur Verfügung stand, begnügen wir uns im folgenden mit der Wiedergabe des Schmelz- und Mischschmelzpunktes und verzichten auf die Anführung der Verbrennungsanalysen. Wir betrachten die Identifizierung aber auch dann als gelungen, wenn die von uns isolierten Substanzen die richtige Zusammensetzung haben und ihre Schmelzpunkte mit den aus der Literatur bekannten Werten übereinstimmen. In solchen Fällen wird die Verbrennungsanalyse selbstverständlich angegeben.

In einzelnen Fällen wurden die Phenole auch durch ihre Nitroverbindungen oder durch die bei der Oxydation der Seitenketten erhaltenen Oxycarbonsäuren identifiziert.

Schwieriger war aber die Isolierung der Phenole. Während aus dem Steinkohlenteerxylenol seit Jahren verschiedene Xylenole durch Fraktionierung oder auf chemischem Wege gewonnen werden, ist es bisher nicht gelungen, aus dem Braunkohlenteerxylenol durch fraktionierte Destillation einzelne Phenole zu erhalten. Nur das 1,3,5-Xylenol wurde schon früher über das Natriumsalz isoliert⁵⁾.

Im Hinblick darauf verzichteten wir bewußt auf die umständliche und zeitraubende Feinfraktionierung und begnügten uns mit der An-

²⁾ Bei der Stellungsbezeichnung der Xylenole gibt die letzte Ziffer stets die Stellung der Hydroxylgruppe am Benzolring an.

³⁾ F. v. HESSERT, *Angew. Chem.* **43**, 771 (1930).

⁴⁾ G. SCHULZ u. H. MENGELE, *Angew. Chem.* **43**, 277 (1930).

⁵⁾ W. STEINKOPF u. TH. HÖPNER, *J. prakt. Chem.* [2] **113**, 137 (1926).

reicherung einzelner Bestandteile in bestimmten Fraktionen, um sie daraus durch chemische Trennungsmethoden zu isolieren. Dabei wurden möglichst nur solche Methoden benutzt, die die Phenole unverändert zurücklieferten. Außer literaturbekannten Methoden wurden auch neue Verfahren angewendet, die inzwischen zum Patent angemeldet wurden.

Da wir von der Annahme ausgegangen sind, daß auch im Braunkohlenteerxylenol hauptsächlich Xylenole vorkommen, richteten wir das Hauptaugenmerk zunächst auf die Erfassung der Xylenole. In den niedrigsiedenden Anteilen des Rohxylenols kommen auch Phenol und Kresole vor, die zwar keine eigentlichen Bestandteile des Xylenols sind, bei der Destillation der Rohphenole aber in das Xylenol verschleppt und dort auch bestimmt wurden.

2. Ausführung der Versuche

2.01. Das Ausgangsprodukt

Das von uns untersuchte Rohxylenol wurde im Phenolbetrieb der Leuna-Werke aus den sauren Ölen mitteldeutscher Braunkohlenteere, Lurgischwelteere von Espenhain und Zeitz, gewonnen. Die Xylenolfraktion schließt sich an den Siedebereich der Kresole unmittelbar an und darf höchstens 10% bis 205° siedende Bestandteile enthalten, 90% müssen bis 225° sieden.

Wir haben 1 Tonne Rohxylenol in einer 10 m hohen Kolonne, die mit Raschigringen von 15 mm Durchmesser gefüllt war, bei normalem Druck und einem Rücklaufverhältnis von 1:15 fraktioniert und im Siedebereich von 200 bis 226° in 2°-Fraktionen zerlegt (vgl. Tabelle 1), die uns als Ausgangsprodukte für die weiteren Untersuchungen dienten. Nach der ENGLER-Analyse siedeten etwa 60% der Bestandteile jeder 2°-Fraktion innerhalb von zwei Graden.

Tabelle 1
Zerlegung des Rohxylenols in 2°-Fraktionen

Xylenolfractionen	% Anteil	Xylenolfractionen	% Anteil
Vorlauf bis 200°	2,6	Fraktion 214—216°	12,0
Fraktion 200—202°	4,7	„ 216—218°	18,2
„ 204—206° ⁶⁾	3,0	„ 218—220°	22,5
„ 206—208°	5,6	„ 222—224° ⁶⁾	9,1
„ 208—210°	3,8	„ 224—226°	10,5
„ 210—212°	0,3	„ 226—230°	6,6
„ 212—214°	1,1		

Bei der Analyse der 2°-Fraktionen wurde der Wassergehalt nach K. FISCHER⁷⁾ und der Methoxygehalt nach ZEISEL⁸⁾ bestimmt.

⁶⁾ In den Siedebereichen von 202—204° und 220—222° fielen keine Destillate an.

⁷⁾ K. FISCHER, *Angew. Chem.* **48**, 394 (1953).

⁸⁾ F. PREGL, *Die quantitative organische Mikroanalyse*, 4. Aufl. (1935), 220 u. 246.

Tabelle 2

Elementaranalysen, Wasser- und Methoxylgehalt der Xylenolfractionen

Xylenolfractionen	C %	H %	O %	Wasser %	Methoxyl %
Vorlauf bis 200°				15,4	
Fraktion 200—202°	77,55	7,53	14,87	0,7	1,81
„ 204—206°	78,21	7,94	14,13	0,3	1,80
„ 206—208°	76,15	8,19	15,74	1,0	1,79
„ 208—210°	77,98	8,11	13,85	1,3	1,85
„ 210—212°	78,14	8,21	13,90	1,8	1,31
„ 212—214°	78,77	8,44	13,34	2,1	0,94
„ 214—216°	78,81	8,30	13,60	0,4	1,16
„ 216—218°	77,95	8,26	13,32	2,0	0,86
„ 218—220°	78,03	8,16	13,29	0,6	1,88
„ 222—224°	76,25	8,16	15,72	1,5	5,50
„ 224—226°	77,56	8,64	13,98	1,4	4,20
„ 226—230°				2,5	1,29

Bei der Elementaranalyse ist aufgefallen, daß der Sauerstoffgehalt einzelner Fraktionen besonders hoch war, viel höher, als er für Gemische einwertiger Phenole hätte sein dürfen. Besonders deutlich trat dies in den Fraktionen 222—224° und 224—226° hervor, die auch die höchsten Methoxylgehalte aufwiesen. Wir vermuteten daher das Vorkommen sauerstoffreicherer Verbindungen, zu denen z. B. die Monomethyläther zweiwertiger Phenole gehören, die auch F. v. HESSERT³⁾ bereits vermutet hatte. Über jene soll in einer späteren Mitteilung noch berichtet werden.

2.02. Phenol

Phenol wurde nur im Vorlauf bis 200° gefunden und erreichte darin einen Gehalt von 46,6%, der nach der Methode von RASCHIG⁹⁾ bestimmt wurde. Aus den zwischen 169 und 185° siedenden Anteilen des Vorlaufs wurde ein Teil des Phenols durch nochmalige Fraktionierung in einer 60 cm Laborkolonnen kristallisiert abgeschieden. F.: 40°.

Seine Identifizierung erfolgte über die Phenoxyessigsäure, die nach STEINKOPF und HÖPNER⁵⁾ durch Kondensation mit Chloressigsäure in alkalischer Lösung hergestellt wurde. Ihr Schmelzpunkt sowie der Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Vergleichsprodukt lag bei 98°. Anm. 5): 98—99°.

⁹⁾ F. FISCHER u. H. GRÖPPEL, Angew. Chem. **30**, 76 (1917).

2.03. Ortho-Kresol

Auch das o-Kresol wurde nur in den niedrigsiedenden Anteilen des Xylenols gefunden und nach der Cineol-Methode von POTTER und WILLIAMS¹⁰⁾ bestimmt. Die Identifizierung erfolgte als o-Kresoxyessigsäure, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 151°. Anm. 5): 151–152°.

2.04. Meta-Kresol

Die m-Kresolbestimmung nach RASCHIG¹¹⁾ eignet sich bekanntlich im allgemeinen nur für Kresolgemische mit 25–60% m-Kresol. Bei der Bestimmung stören jedoch mehr als 10% Phenol oder Xylenole. In Leuna wird das m-Kresol seit Jahren auch nach der Phenolölanalyse der früheren I. G. bestimmt, die einfacher und schneller durchführbar ist.

Diese Methode beruht im Prinzip auf der Bildung einer Molekülverbindung von m-Kresol mit 1,2,3-Xylidin, die bei 64,2° schmilzt. Dem zu untersuchenden Phenolöl werden bei der Bestimmung 50% reines m-Kresol zugemischt. Aus der Höhe des Erstarrungspunktes der Molekülverbindung kann man auf den Gehalt an m-Kresol schließen.

Nach dieser Methode haben wir den Gehalt an m-Kresol in den Xylenolfractionen bestimmt und zum Vergleich in einzelnen Fällen auch die RASCHIG-Methode herangezogen (Tabelle 4).

Wie Tabelle 4 zeigt, treten erst bei weniger als 25% m-Kresol größere Abweichungen zwischen beiden Methoden auf. Da uns über die Fehlergrenze der Xylidinmethode bei der Bestimmung von m-Kresol in Xylenolfractionen keine Unterlagen zur Verfügung stehen, geben wir die in den Fractionen über 206° gefundenen m-Kresolgehalte hier nur mit Vorbehalt wieder.

Tabelle 3
Bestimmung von o-Kresol

Xylenolfractionen	o-Kresol %
Vorlauftfractionen bis 200°	18,9
Fraktion 200–202°	7,0
„ 204–206°	2,2

Tabelle 4
Bestimmung von m-Kresol nach der Xylidin-Methode und nach der RASCHIG-Methode

Xylenolfractionen	% m-Kresol	
	Xylidin-Methode	RASCHIG-Methode
Vorlauftfractionen bis 200°	4,6	
Fraktion 200–202°	40,6	41,2
„ 204–206°	28,1	26,8
„ 206–208°	12,4	15,2
„ 208–210°	11,1	
„ 210–212°	6,0	
„ 212–214°	4,6	
„ 214–216°	3,3	

¹⁰⁾ F. M. POTTER u. H. B. WILLIAMS, J. Soc. chem. Industr. 51, (1932) Transact. 59.

¹¹⁾ F. RASCHIG, Angew. Chem. 13, 759 (1900).

Zwecks Erfassung der Xylenole haben wir in der Fraktion 204–206° die darin vorhandenen Xylenole angereichert, indem wir zuerst das m-Kresol über die Molekülverbindung mit 1,2,3-Xylidin oder über die Harnstoffadditionsverbindung¹²⁾ abtrennten und dann das p-Kresol über den sauren Oxalsäureester entfernten. Hierauf wurden die Xylenole durch Sulfurierung voneinander getrennt.

Nach der Xylidinmethode wird die Xylenolfraktion mit der gleichen Menge 1,2,3-Xylidin auf dem Wasserbad 2 Stunden auf 70° erwärmt. Beim Abkühlen unter 10° kristallisiert die Molekülverbindung aus, die abfiltriert und aus Schwerbenzin 90/150° umkristallisiert wird.

$C_7H_8O \cdot C_8H_{11}N$ Nadeln aus Benzin. F.: 64,2°.

Ber.: C 78,56 H 8,35 O 6,98 N 6,11

Gef.: C 78,42 H 8,50 O 6,87 N 6,21.

Die Molekülverbindung wird durch Kochen mit 10proz. Natronlauge wieder in die Komponenten zerlegt. Aus der alkalischen Lösung wird das 1,2,3-Xylidin durch Wasserdampfdestillation entfernt, dann wird angesäuert und ausgeäthert.

So wurden aus 1 kg Fraktion 200–202° 110 g 92proz. m-Kresol erhalten, das nach erneuter Fraktionierung reines m-Kresol vom E. P.: 11,0° ergab.

Die Identifizierung erfolgte als m-Kresoxyessigsäure; Schmelzpunkt sowie Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat: 103°. Anm. 5): 102–103°.

Nach der Harnstoffmethode werden 1000 g Xylenolfraktion 200–202° mit 300 g Harnstoff 6 Stunden bei 36° kräftig gerührt und nach Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff auf –10° C abgekühlt. Die Additionsverbindung wird abfiltriert und durch Wasser oder durch Kochen mit verd. Salzsäure zerlegt. Die Reinheit des erhaltenen m-Kresols betrug 93,2%.

Nach beiden Methoden erhielten wir nur etwa die Hälfte des analytisch bestimmten m-Kresols. Aus den Fraktionen über 206°, die nach der Analyse bereits weniger als 20% m-Kresol enthalten, glückte uns die Abscheidung des m-Kresols weder auf die eine noch auf die andere Art.

2.05. Para-Kresol

Der p-Kresolgehalt der Xylenolfractionen wurde direkt durch Bestimmung des Erstarrungspunktes eines aus 1 Teil der zu untersuchenden Fraktion und 9 Teilen reinem p-Kresol bestehenden Gemisches ermittelt (Tabelle 5).

Selbst die Xylenolfraktion 214–216° enthielt noch etwas p-Kresol, was daraus hervorging, daß wir daraus nach erneuter Fraktionierung über den sauren Oxalsäureester 0,2% p-Kresol isolieren konnten.

¹²⁾ G. DESSEIGNE, Mem. Poudres **26**, 134 (1934/35).

Zur Abscheidung des p-Kresols benutzten wir allgemein den sauren Oxalsäureester¹³⁾, der durch Wasser leicht wieder in die Komponenten gespalten werden kann.

Nach weitgehender Entfernung des m-Kresols z. B. nach der Xylidinmethode wurde die restliche Xylenolfraktion mit wasserfreier Oxalsäure bei 70–90° verestert. Die erforderliche Oxalsäuremenge richtete sich nach dem zu erwartenden p-Kresolgehalt. Beim Abkühlen kristallisierte der saure Oxalsäureester des p-Kresols aus, der abfiltriert, mit Benzol gewaschen und durch Erwärmen mit Wasser verseift wurde. Das abgeschiedene p-Kresol wurde durch Destillation gereinigt. F.: 34–35° (Anm. ¹⁴⁾): 33,8°).

Identifizierung als p-Kresoxyessigsäure, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt=136° (Anm. ⁵⁾): 135–136°.

Tabelle 5
Bestimmung von p-Kresol

Xylenolfractionen	p-Kresol %
Vorlaufractionen bis 200°	8,1
Fraktion 200–202°	38,2
„ 204–206°	28,5
„ 206–208°	20,5
„ 208–210°	15,6
„ 210–212°	14,0
„ 212–214°	12,8
„ 214–216°	0,2

2.06. und 2.07. 1,4,2-Xylenol und 1,3,4-Xylenol

Diese beiden Xylenole, die wegen ihrer fast gleichen Siedepunkte (Kp. 211° bzw. Kp. 211,5°) durch Fraktionierung kaum zu trennen sind, wurden von uns nach zwei aus der Literatur bekannten Verfahren isoliert.

Das ältere Verfahren von MOEHRLE¹⁵⁾ beruht im Prinzip darauf, daß man aus dem Gemisch der Sulfonsäuren zuerst die schwer lösliche Sulfonsäure des 1,4,2-Xylenols abscheidet und dann aus dem Filtrat nach Zusatz einer gesättigten Kaliumchloridlösung das Kaliumsalz der Sulfonsäure des 1,3,4-Xylenols ausfällt. Darauf werden die so getrennten Sulfonsäuren beider Xylenole durch überhitzten Wasserdampf unter genauer Einhaltung ganz bestimmter Temperaturen — die erste bei 115–118°, die zweite bei 121–125° — gespalten, vgl. dazu H. BRÜCKNER¹⁶⁾.

So wurden z. B. 2 kg Xylenolfraktion 206–208° bei 103° mit 2 kg konz. Schwefelsäure sulfuriert, dann mit 3 l Wasser verdünnt und mit Benzol extrahiert, um die nicht sulfurierten Phenole zu entfernen. Nach dem Abdestillieren des Wassers im Vakuum kristallisierte die Sulfonsäure des 1,4,2-Xylenols in dünnen Blättchen vom F.: 96° aus. Es wurden 877 g krist. Sulfonsäure erhalten, der 530 g 1,4,2-Xylenol entsprechen. Aus dem Filtrat wurde durch Zugabe einer gesättigten Kaliumchloridlösung das Kaliumsalz der Sulfonsäure des 1,3,4-Xylenols ausgefällt, wobei 1235 g Kaliumsalz erhalten wurden, die 628 g 1,3,4-Xylenol entsprechen.

Die so getrennten Sulfonsäuren wurden in Wasser gelöst und nach Zugabe von 70proz. Schwefelsäure durch überhitzten Wasserdampf bei den oben erwähnten Temperaturen gespalten. Das 1,4,2-Xylenol erstarrte beim Abkühlen im Kondensat und wurde

¹³⁾ A.P. 1980385, 2095801, 2099109.

¹⁴⁾ W. UTERMARK, Schmelzpunkt-Tabellen organischer Verbindungen, 1951.

¹⁵⁾ DRP. 447540, MOEHRLE.

¹⁶⁾ H. BRÜCKNER, Angew. Chem. **41**, 1062 (1928).

durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt. F.: 75° (Anm. ¹⁴): 75°). Die Ausbeute betrug 75,7%, bezogen auf die erhaltene Sulfonsäure.

Das 1,3,4-Xylenol schied sich im Kondensat als Öl ab. Die Rohausbeute betrug 66,3%, bezogen auf das Kaliumsalz der Sulfonsäure. Durch Fraktionierung wurde daraus ein Produkt vom E. P. 22° (Anm. ¹⁴):

Tabelle 6

Gehalt an 1,4,2-Xylenol und an 1,3,4-Xylenol
(nach der Sulfurierungsmethode gewonnen)

Xylenolfractionen	%	%
	1,4,2-Xylenol (aus den erhaltenen Sulfonsäuren berechnet)	1,3,4-Xylenol (aus dem Kaliumsalz der Sulfonsäure berechnet)
Fraktion 204—206°	12,5	19,8
„ 206—208°	26,5	31,4
„ 208—210°	27,7	40,7
„ 210—212°	29,4	41,6
„ 212—214°	14,1	28,0
„ 214—216°	11,7	19,5

26°) hergestellt, es ist uns aber bisher nicht gelungen, das 1,3,4-Xylenol noch weiter zu reinigen.

Nach diesem Verfahren wurden beide Xylenole aus verschiedenen Fraktionen isoliert (Tabelle 6). In der Fraktion 204—206° wurden sie vor der Sulfurierung durch vorhergehende Abscheidung des m- und p-Kresols jedoch angereichert.

Die Identifizierung erfolgte durch Überführung in die entsprechenden Phenoxyessigsäuren und Phenylurethane, die nach der Vorschrift von FROMM und ECKARD¹⁷⁾ hergestellt wurden.

2,5-Dimethyl-phenoxyessigsäure, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 118°, Anm. ⁵): 118°, 2,4-Dimethyl-phenoxyessigsäure, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 141°, Anm. ⁵): 141,6°. Phenylurethan des 1,4,2-Xylenols, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 162—163°, Anm. ⁵): 162°, Phenylurethan des 1,3,4-Xylenols, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 111—112°. Anm. ⁵): 112°.

Nach einem kürzlich bekannt gewordenen Verfahren¹⁸⁾ kann man beide Xylenole auch durch Umsetzung mit Diisobutylen voneinander trennen, da nur das 1,3,4-Xylenol mit dem Diisobutylen unter Bildung von 2,4-Dimethyl-6-tert.-octyl-phenol reagiert, während das 1,4,2-Xylenol unverändert bleibt.

244 g Xylenolfraktion 210—212° wurden mit 240 g Diisobutylen ($d_{20} = 0,719$, Kp. 102—105°) und 18 g konz. Schwefelsäure bei +5° alkyliert und nach Neutralisation der Schwefelsäure im Vakuum fraktioniert. Das zuerst übergehende 1,4,2-Xylenol kristallisierte bereits in der Vorlage. Ausbeute 30,3%, bezogen auf die angewandte Xylenol-

¹⁷⁾ E. FROMM, u. H. ECKARD, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 948 (1923).

¹⁸⁾ DBP. 842070, E. ROBERTS u. M. J. ROSE.

fraktion. Danach ging das „Octylxylenol“ über, das durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in die Komponenten gespalten wurde. Ausbeute 49,6%, bezogen auf die angewandte Xylenolfraktion.

Modellversuche haben gezeigt, daß auch andere Phenole, so z. B. m- und p-Kresol und p-Äthylphenol mit Diisobutylen reagieren. Da diese Phenole in den in Frage kommenden Xylenolfractionen meist auch vorkommen, ist das so gewonnene 1,3,4-Xylenol durch sie mehr oder weniger stark verunreinigt. Wir haben daher nur das 1,4,2-Xylenol nach der Diisobutylenmethode abgeschieden und das 1,3,4-Xylenol nach der bewährten Sulfurierungsmethode gewonnen (Tabelle 7). Die Ausbeuten an 1,4,2-Xylenol waren nach der Diisobutylenmethode im allgemeinen etwa um 7% höher als nach der Sulfurierungsmethode (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 7

Gehalt an 1,4,2-Xylenol (nach der Diisobutylenmethode gewonnen)

Xylenolfractionen	% 1,4,2-Xylenol (aus dem erhaltenen krist. Xylenol berechnet)
Fraktion 204—206°	9,4
„ 206—208°	28,0
„ 208—210°	31,6
„ 210—212°	30,3
„ 212—214°	13,7
„ 214—216°	14,6

1,4,2-Xylenol bildete mit 1,2,3-Xylidin auch eine Molekülverbindung, die wir durch Ausfrieren aus Petroläther bei -50° erhielten. F. $36-37^{\circ}$. Die Molekülverbindung enthält beide Bestandteile im Molverhältnis 1:1.

$C_8H_{10}O \cdot C_8H_{11}N$ Ber.: C 78,97 H 8,70 O 6,57 N 5,76

Gef.: C 78,86 H 8,61 O 6,74 N 5,85.

2.08. 1,2,3-Xylenol

Eine einfache Methode für die Isolierung des 1,2,3-Xylenols ist nicht bekannt. BRÜCKNER¹⁶⁾ hat es über die 2,3-Dimethylphenoxyessigsäure erstmalig in Steinkohlenteerphenolen nachgewiesen, KRUBER und SCHMITT¹⁹⁾ erhielten es bei der Wasserdampfdestillation der Calciumsalze sowie durch Spaltung der Phenoxyessigsäure im Autoklaven.

Auch wir konnten dieses Xylenol anfangs nur über die 2,3-Dimethylphenoxyessigsäure und über das Phenylurethan nachweisen.

2,3-Dimethylphenoxyessigsäure, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 186° , Anm. 5): 187° . Phenylurethan des 1,2,3-Xylenols, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 176° , Anm. 5): 176° .

Als uns dann größere Mengen der reinen 2,3-Dimethylphenoxyessigsäure zur Verfügung standen, wurde es daraus durch Spaltung mit konz. Kalilauge im Autoklaven in 83proz. Ausbeute auch rein erhalten. Die Kristalle schmolzen nach der Sublimation bei 75° (Anm. 14): 75° .

¹⁹⁾ O. KRUBER u. A. SCHMITT, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2270 (1931).

Später haben wir das 1,2,3-Xylenol auf folgendem Wege aus den Xylenolfractionen gewonnen:

Aus der nach erneuter Fraktionierung der Xylenolfraction 214–216° erhaltenen 1°-Fraktion 215–216° wurde zunächst der größte Teil des darin vorhandenen p-Äthylphenols abgetrennt²⁰⁾, dann wurde das zurückbleibende Phenolgemisch mit 30 Vol.-% Benzol verdünnt und dreimal mit unterschüssiger 5proz. Natronlauge extrahiert, um die stärker sauren Phenole zu entfernen. Hierauf wurden die in Benzol verbliebenen Phenole nach dem Abtreiben des Lösungsmittels mit 30 Gew.-% konz. Schwefelsäure bei 50° partiell sulfuriert und dann mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnt, um die nicht sulfurierten Phenole abzutrennen, die dann erneut partiell sulfuriert wurden. Die vereinigten Sulfonsäurelösungen wurden im Vakuum eingeeengt und anschließend mit Wasserdampf gespalten. Die dabei erhaltenen Phenole wurden in Petroläther aufgenommen und bei –50° ausgefroren. Das 1,2,3-Xylenol wurde aus Benzol umkristallisiert. F. 75°.

Auf diese Weise wurde das 1,2,3-Xylenol aus mehreren Xylenolfractionen isoliert (Tabelle 10). Sein Anteil wurde aus der Menge des

Tabelle 10
Gehalt an 1,2,3-Xylenol

Xylenolfractionen	% 1,2,3-Xylenol (kristallisiert erhalten)
Fraktion 214–216°	1,6
„ 216–218°	3,2
„ 218–220°	0,4
„ 222–224°	über die Phenoxyessigsäure nachgewiesen

erhaltenen kristallisierten Produktes berechnet, ist aber sicherlich noch höher, da die Abscheidung des 1,2,3-Xylenols durch Ausfrieren unvollständig war. Dies ging schon daraus hervor, daß in den nach dem Aus-

frieren zurückbleibenden Phenolen über die Phenoxyessigsäure auch noch 1,2,3-Xylenol nachgewiesen wurde.

2.09. 1,3,5-Xylenol

Das 1,3,5-Xylenol wurde von SCHÜTZ, BUSCHMANN und WISSEBACH²¹⁾ aus Steinkohlenteerphenolen und von STEINKOPF und HÖPNER⁵⁾ aus Braunkohlenteerphenol über das schwer lösliche Natriumsalz¹⁶⁾ isoliert.

Wir haben es durch Umsetzung der entsprechenden Xylenolfractionen mit 25proz. Natronlauge auf dem gleichen Wege erhalten, wobei wir auf 1 Mol Xylenol etwa 4 Mol NaOH verwendeten.

1000 g Fraktion 218–220° wurden unter Rühren in 4 l 25proz. Natronlauge eingetragen und bei etwa 10° 48 Stunden stehen gelassen. Das sich in silberglänzenden Blättchen abscheidende Natriumsalz wurde abfiltriert, in Wasser gelöst und durch CO₂ oder

²⁰⁾ Über die Abscheidung des p-Äthylphenols wird in der folgenden Mitteilung berichtet werden.

²¹⁾ F. SCHÜTZ, W. BUSCHMANN u. H. WISSEBACH, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1967 (1923).

verd. Säuren zerlegt. Das 1,3,5-Xylenol wurde aus Benzol umkristallisiert, F. 64,5° (Anm. 14): 65°).

Der Gehalt an 1,3,5-Xylenol wurde aus der Menge des erhaltenen kristallisierten Produktes berechnet. Er dürfte tatsächlich noch höher sein, da es über das Natriumsalz nicht gelingt, das 1,3,5-Xylenol vollständig abzuscheiden.

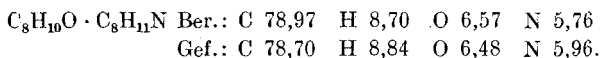
Tabelle 11
Gehalt an 1,3,5-Xylenol

Xylenolfractionen	% 1,3,5-Xylenol (kristallisiert erhalten)
Fraktion 216—218°	0,5
„ 218—220°	9,6
„ 222—224°	27,8
„ 224—226°	3,5

Die Identifizierung erfolgte durch Darstellung der entsprechenden Phenoxyessigsäure und des Phenylurethans. Aus wasserhaltigen Lösungsmitteln kristallisiert die 3,5-Dimethyl-phenoxyessigsäure mit 1 Mol Kristallwasser (F.: 86°), das sie beim Trocknen im Vakuumexsikkator wieder abgibt. 3,5-Dimethyl-phenoxyessigsäure (wasserfrei; durch Umkristallisieren aus Benzol erhalten), Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 111—112°. Anm. 22); 112°.

Phenylurethan des 1,3,5-Xylenols: Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 153°. Anm. 5): 151°.

Das 1,3,5-Xylenol bildete mit 1,2,3-Xylidin im Molverhältnis 1:1 eine Molekülverbindung, die schon bei Zimmertemperatur aus Petroläther auskristallisierte. F.: 70—71°.



Da die Molekülverbindung durch verd. Natronlauge leicht wieder in ihre Komponenten gespalten wird, kann man das 1,3,5-Xylenol auch auf diesem Wege isolieren.

2.10. 1,2,4-Xylenol

Im Gegensatz zu den Angaben von BRÜCKNER¹⁶⁾ wurde gefunden, daß auch das 1,2,4-Xylenol ein in 25proz. Natronlauge schwer lösliches Natriumsalz bildet. Die Isolierung dieses Xylenols erfolgte dabei nach einem ähnlichen Verfahren wie beim 1,3,5-Xylenol.

1000 g Fraktion 224—226° wurden in 4 l 25proz. Natronlauge unter Rühren eingetragen und 2 Tage bei 10° stehen lassen. Das Natriumsalz des 1,2,4-Xylenols fiel in silberglänzenden Blättchen aus und wurde nach dem Abfiltrieren mit verd. Säure zerlegt.

²²⁾ A. JÄGER u. G. KATTWINCKEL, Brennstoffchemie **31**, 65 (1950).

Das erhaltene Xylenol wurde in Petroläther gelöst und bei -25° ausgefroren. Zur Reinigung kristallisierten wir aus Benzol um, wobei das 1,2,4-Xylenol in schön ausgebildeten Prismen, F. 65° (Anm. ¹⁴): $62,5^{\circ}$, erhalten wurde. Die Identifizierung erfolgte durch Überführung in die entsprechende Phenoxyessigsäure bzw. in das Phenylurethan.

3,4-Dimethyl-phenoxyessigsäure, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt $162-163^{\circ}$, Anm. ⁵): $162,5^{\circ}$ Phenylurethan: Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 120° . Anm. ⁵): 120° .

Bei der Umsetzung von 1,2,4-Xylenol mit 1,2,3-Xylidin wurde aus Petroläther bei 0° eine Molekülverbindung (Molverhältnis 1:1) vom F.: $53-54^{\circ}$ erhalten, die man ebenfalls zur Isolierung von 1,2,4-Xylenol benutzen kann.

$C_8H_{10}O \cdot C_8H_{11}N$ Ber.: C 78,97 H 8,70 O 6,57 N 5,76
Gef.: C 79,29 H 8,80 O 6,46 N 5,84.

Wir haben das 1,2,4-Xylenol, ähnlich wie KRUBER und LAUENSTEIN²³), auch über seine Sulfonsäure isoliert, die in derselben Weise erhalten wurde wie die des 1,4,2-Xylenols.

Tabelle 12
Gehalt an 1,2,4-Xylenol

Xylenolfraktion	% 1,2,4-Xylenol	
	über das Natriumsalz erhalten	aus der krist. Sulfonsäure berechnet
Fraktion $222-224^{\circ}$	0	1,8
„ $224-226^{\circ}$	15,7	24,8
„ $226-230^{\circ}$	2,0	13,7

Die Sulfonsäure des 1,2,4-Xylenols kristallisierte in gelblichweißen Blättchen vom F.: 102 bis 104° . Aus 1000 g Xylenolfraktion $224-226^{\circ}$ erhielten wir 412 g krist. Sulfonsäure, entsprechend 248 g 1,2,4-Xylenol. Die Sulfonsäure wurde mit überhitztem Wasserdampf bei

$107-111^{\circ}$ gespalten (Ausbeute $77,5\%$ bezogen auf die erhaltene Sulfonsäure). Der Gehalt an 1,2,4-Xylenol wurde dabei aus der Menge der erhaltenen krist. Sulfonsäuren berechnet (Tabelle 12).

2.11. 2-Methyl-4-äthylphenol

Aus den gleichen Fraktionen wurde nach Abtrennung der Sulfonsäure des 1,2,4-Xylenols und nach Zugabe von Kaliumchloridlösung das Kaliumsalz der Sulfonsäure des 2-Methyl-4-äthylphenols abgeschieden, das nach Zusatz von 70proz. Schwefelsäure in üblicher Weise mit überhitztem Wasserdampf gespalten wurde. Die Spaltungstemperatur betrug $116-117^{\circ}$. Das Phenol schied sich im Kondensat als Öl ab. Aus 1000 g Fraktion $224-226^{\circ}$ erhielten wir z. B. 314 g Kaliumsalz, die 168 g 2-Methyl-4-äthylphenol entsprechen. Tatsächlich wurden 122 g =

²³) O. KRUBER u. H. LAUENSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **SI**, 221 (1948).

72,5% erhalten. Der Gehalt an 2-Methyl-4-äthyl-phenol wurde auch hier aus dem Gewicht des Kaliumsalzes der Sulfonsäure berechnet.

Reines 2-Methyl-4-äthyl-phenol haben wir dann durch Spaltung der 2-Methyl-4-äthyl-phenoxyessigsäure im Autoklaven, vgl. ¹⁹⁾, gewonnen. Es ist ein wasserklares Öl mit typischem Phenolgeruch, das fol-

Tabelle 13
Gehalt an 2-Methyl-4-äthyl-phenol

Xylenolfraktion	% 2-Methyl-4-äthyl-phenol (aus dem Kaliumsalz der Sulfonsäure berechnet)
Fraktion 222—224°	1,9
„ 224—226°	16,8
„ 226—230°	9,6

gende physikalische Konstanten aufwies: $K_{p_{760}} = 224^\circ$, $d_{20} = 1,0022$, $n_D^{20} = 1,5351$ Anm. ²³⁾: $K_{p_{760}} 222^\circ$.

$C_9H_{12}O$ Ber.: C 79,37 H 8,88 O 11,75
Gef.: C 79,84 H 8,84 O 11,88.

Die Identifizierung erfolgte durch Überführung in die 2-Methyl-4-äthyl-phenoxyessigsäure, F.: 125—126°, Anm. ²³⁾: 125—126°.

$C_{11}H_{14}O_3$ Ber.: C 68,02 H 7,27 O 24,71
Gef.: C 67,94 H 7,22 O 24,74 und in das

Phenylurethan, F.: 104—105°, (Anm. ²³⁾: 104°).

$C_{16}H_{17}O_2N$ Ber.: C 75,27 H 6,70 O 12,54 N 5,49
Gef.: C 75,42 H 6,64 O 12,73 N 5,43.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung³⁾ wurde 4-Oxy-isophthalsäure erhalten, die mit der aus dem 1,3,4-Xylenol erhaltenen gleichen Säure identisch war. F.: 306—308°, Anm. ³⁾: 308°.

$C_8H_6O_5$ Ber.: C 52,75 H 3,32
Gef.: C 52,87 H 3,34.

Dadurch wurde ein weiterer Beweis für die Identität des isolierten 2-Methyl-4-äthyl-phenols gegeben.

2.12. 2-Methyl-5-äthyl-phenol

Nach vorhergegangener Abscheidung des 1,2,4-Xylenols und des 2-Methyl-4-äthyl-phenols wurden aus der Fraktion 224—226° nach der zweiten partiellen Sulfurierung 8 g einer kristallisierten Sulfonsäure erhalten, die nach der Spaltung mit Wasserdampf 3 g eines flüssigen Phenols ergaben. Die daraus hergestellten Phenoxyessigsäure schmolz nach wiederholtem Umkristallisieren konstant bei 100—101°. Aus der

Elementaranalyse dieser Säure (C 68,03%, H 7,23%, O 24,74%) berechneten wir die Summenformel $C_{11}H_{14}O_3$. Bei Durchsicht der Literatur auf Phenoxyessigsäuren der gleichen Zusammensetzung stießen wir auf die 2-Methyl-5-äthyl-phenoxyessigsäure mit dem Schmelzpunkt $100^{\circ 22}$). Wir halten es daher für wahrscheinlich, daß es sich bei dem unserer Phenoxyessigsäure zugrunde liegenden Phenol mit der Summenformel $C_9H_{12}O$ um das 2-Methyl-5-äthyl-phenol handelt.

2.13. Isopseudocumenol (2,3,5-Trimethyl-phenol)

Bei der nochmaligen Zerlegung der Fraktion $226-230^{\circ}$ in einer 6 m hohen RASCHIG-Ringkolonne bei einem Rücklaufverhältnis von 1:40 wurde u. a. die Fraktion $234-235^{\circ}$ erhalten, aus der durch Ausfrieren bei -10° das Isopseudocumenol isoliert wurde. Nach dem Umkristallisieren aus Benzin zeigte es den F.: 95° (Anm. ²²): 94° .

$C_9H_{12}O$ Ber.: C 79,37 H 8,88 Gef.: C 79,23 H 8,80.

Die Identifizierung erfolgte durch Überführung in die Phenoxyessigsäure und in das Phenylurethan:

2,3,5-Trimethyl-phenoxyessigsäure, F.: 131° ; Anm. ²²): 131° .

$C_{11}H_{14}O_3$ Ber.: C 68,02 H 7,27 O 24,71
Gef.: C 67,76 H 7,20 O 24,56.

Phenylurethan: F. 174 ; Anm. ¹⁹): 174° .

$C_{15}H_{17}O_2$ Ber.: C 75,27 H 6,70 O 12,54 N 5,49
Gef.: C 75,45 H 6,81 O 12,72 N 5,71.

Aus der Fraktion $234-235^{\circ}$ wurden insgesamt 6% Isopseudocumenol gewonnen, das sind 1% in der ursprünglichen Fraktion 226 bis 230° .

3. Zusammenfassung

Bei unseren Untersuchungen wurden insgesamt etwa 11% Kresole, 2% Methyläthylphenole und nur knapp 23% Xylenole gefunden, die sich auf 5 Isomere verteilen. Das 1,3,2-Xylenol konnten wir nicht nachweisen. Sämtliche Xylenole, die nachgewiesen wurden, wurden auch in reiner Form isoliert.

Dieses Ergebnis ist überraschend, da das Steinkohlenteerxylenol nach G. STEINKOPF⁵) zu 78% aus Xylenolen besteht, davon entfallen allein 44% auf das 1,3,5-Xylenol. Das Braunkohlenteerxylenol enthält dagegen die Xylenole nur in untergeordneter Menge, auch der Anteil des 1,3,5-Xylenols ist hier nur gering.

Die Xylenolfraktion des Braunkohlenteers trägt also offenbar ihren Namen zu Unrecht. Da die Kresole und die höheren Phenole, soweit sie

Tabelle 14

Die Verteilung der Phenole auf die zwischen 200 und 226° siedenden Anteile des Rohxylenols

Phenole	Anteil in %	
Phenol	nur im Vorlauf bis 200° vorhanden	
o-Kresol	0,5	Kresole 10,4%
m-Kresol	4,8	
p-Kresol	5,1	
1,2,3-Xylenol	Mindestwerte	Xylenole 22,8%
1,2,4-Xylenol	Mindestwerte	
1,3,4-Xylenol	Mindestwerte	
1,3,5-Xylenol	Mindestwerte	
1,4,2-Xylenol	Mindestwerte	
2-Methyl-4-äthyl-phenol	Mindestwerte	nur über 226° vorhanden
Isopseudocumenol	2,1	

erfaßt wurden, nicht zu den üblichen Bestandteilen der Xylenolfraktion gezählt werden können und mehr als Verunreinigungen aufzufassen sind, müssen in der Xylenolfraktion noch andere Phenole vorkommen, die die eigentlichen Hauptbestandteile darstellen.

Wir konnten nachweisen, daß dies die Äthylphenole sind, über die in der folgenden Mitteilung berichtet werden soll.

Leuna, Versuchslaboratorium der VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juni 1954.