

Untersuchungen über die Zusammensetzung
der Xylenolfraction mitteldeutscher Braunkohlenteerphenole. II
Über die Äthylphenole des Braunkohlenteerxylenols

VON SIEGFRIED PREISS

Inhaltsübersicht

Die eigentlichen Hauptbestandteile des Braunkohlenteerxylenols sind offenbar die Äthylphenole. Es wurden m- und p-Äthyl-phenol gefunden, deren Anteil zusammen mindestens 35,5% beträgt. Das o-Äthyl-phenol wurde nicht festgestellt.

Für das p-Äthyl-phenol wird ein einfacher Weg zu seiner Isolierung aufgezeigt, so daß nunmehr auch dieses Phenol, das im Braunkohlenteerxylenol in reichlicher Menge vorhanden ist, daraus in reiner Form gewonnen werden kann. Das m-Äthyl-phenol läßt sich über seine Molekülverbindung mit o-Xylidin isolieren.

1. Einleitung

In der vorhergehenden Mitteilung berichteten wir über die Erfassung der Xylenole in der sogenannten Xylenolfraction und konnten zeigen, daß ihr Anteil nur etwa 23% beträgt. Die Xylenolfraction des Braunkohlenteers enthält also die Xylenole nur in untergeordneter Menge und besteht hauptsächlich aus anderen Phenolen. F. v. HESSERT¹⁾ hatte bereits 1930 festgestellt, daß das Braunkohlenteerxylenol einen besonders hohen Anteil an Äthylphenolen enthält. Wir konnten nun nachweisen, daß die Äthylphenole die eigentlichen Hauptbestandteile des Braunkohlenteerxylenols sind, da es uns gelungen ist, das p-Äthyl-phenol aus verschiedenen Xylenolfractionen in einfacher Weise zu isolieren und dann auch das m-Äthyl-phenol zu bestimmen.

2. Ausführung der Versuche

2.01. Para-Äthyl-phenol

Obwohl seit langem bekannt ist, daß in der Xylenolfraction m- und p-Äthyl-phenol vorkommen, existierte bis jetzt keine geeignete Methode für ihre Gewinnung.

¹⁾ F. v. HESSERT, Angew. Chem. **43**, 771 (1930).

KRUBER und SCHMITT²⁾ haben aus Steinkohlenteerphenolen beide Äthylphenole über die entsprechenden Phenoxyessigsäuren abgeschieden und nach Spaltung der Phenoxyessigsäuren im Autoklaven rein erhalten.

Es ist uns nun gelungen, das p-Äthylphenol über den sauren Oxalsäureester zu isolieren, den es, ähnlich wie das p-Kresol, bei der Umsetzung mit wasserfreier Oxalsäure bildet.

1000 g Xylenolfraktion 216–218° wurden mit 300 g wasserfreier Oxalsäure 1 bis 2 Stunden bei 50–90°, vorzugsweise bei 70°, auf dem Wasserbade verrührt. Beim Abkühlen kristallisierte der saure Oxalsäureester des p-Äthylphenols aus. Der Ester wurde abfiltriert und mit Benzol gewaschen, in dem er schwer löslich ist, und anschließend durch Erwärmen mit Wasser verseift. Das dabei erhaltene p-Äthylphenol schied sich zunächst ölig ab, kristallisierte aber beim Abkühlen in langen Nadeln vom F. 45–46° (Anm. ³⁾): 46°.

Aus der Fraktion 216–218° wurden auf diese Weise 41,7% p-Äthylphenol erhalten.

Wir berechneten den Anteil des p-Äthylphenols aus der Menge des so erhaltenen kristallisierten Phenols.

Der tatsächliche Gehalt an p-Äthylphenol dürfte vermutlich höher liegen, da die Veresterung nicht vollständig verläuft. So konnten wir trotz mehrfacher Veresterung einzelner Xylenolfractionen immer noch p-Äthylphenol gewinnen.

Wenn man die in den einzelnen 2°-Fraktionen gefundenen Prozentgehalte auf die Gesamtmenge der von 200 bis 226° siedenden Bestandteile des Rohxylenols (vgl. 1. Mitteilung) umrechnet, so beträgt der Anteil des p-Äthylphenols mindestens 20%.

Das p-Äthylphenol ist demnach einer der Hauptbestandteile des Braunkohlenteerxylenols.

Die Identifizierung erfolgte in üblicher Weise durch Überführung in die entsprechende Phenoxyessigsäure und in das Phenylurethan.

Die Phenoxyessigsäuren wurden nach STEINKOPF und HÖPNER⁴⁾ durch Kondensation mit Chloressigsäure in alkalischer Lösung darge-

Tabelle 1
Isolierung von p-Äthylphenol über den Oxalsäureester

Xylenolfractionen		%p-Äthylphenol (kristallisiert erhalten)
Fraktion	210–212°	2,0
„	212–214°	15,6
„	214–216°	23,5
„	216–218°	41,7
„	218–220°	31,9
„	222–224°	3,2

²⁾ O. KRUBER u. A. SCHMITT, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2270 (1931).

³⁾ W. UTERMARCK, Schmelzpunkt-Tabellen organischer Verbindungen, 1951.

⁴⁾ W. STEINKOPF u. TH. HÖPNER, J. prakt. Chem. [2] **113**, 137 (1926).

stellt, die Phenylurethane wurden nach der Vorschrift von FROMM und ECKARD⁵⁾ hergestellt.

4-Äthyl-phenoxyessigsäure, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 96°. Anm. 4): 96–97°. Phenylurethan des p-Äthyl-phenols, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 120°. Anm. 4): 120°.

p-Äthyl-phenol bildet mit 1,2,3-Xylidin im Molverhältnis 1:1 eine kristallisierte Molekülverbindung, die wir durch Ausfrieren aus Petroläther bei –10° erhalten haben.

F.: 37–38°

$C_8H_{10}O \cdot C_8H_{11}N$ Ber.: N 5,76 O 6,57

Gef.: N 5,85 O 6,82.

Bei der Oxydation von p-Äthyl-phenol nach F. v. HESSERT¹⁾ erhielten wir p-Oxy-benzoesäure, F. 212°.

2.02. Meta-Äthyl-phenol

Wesentlich schwieriger war das m-Äthyl-phenol zu erfassen.

In verschiedenen Fraktionen wurde es zwar über die 3-Äthyl-phenoxyessigsäure nachgewiesen und durch Spaltung der reinen Säure mit Ätzkali im Autoklav bei 275° und 120 atü rein erhalten. Diese Darstellungsmethode, nach der schon KRUBER und SCHMITT²⁾ arbeiteten, ist aber nur für präparative Zwecke geeignet. Die Ausbeute bei der Spaltung betrug 80–85%. Das erhaltene m-Äthyl-phenol siedete zwischen 216,7 und 217,4°. $d_{20} = 1,0096$; $n_D^{20} = 1,5330$.

Ein neuer Weg für die Gewinnung von m-Äthyl-phenol wurde von uns durch Darstellung der Molekülverbindung dieses Phenols mit 1,2,3-Xylidin gefunden.

Die nach der Abscheidung des p-Äthyl-phenols aus der Xylenolfraktion 216–218° zurückbleibenden Phenole wurden dabei in dem 5fachen Volumen Petroläther gelöst und mit 1,2,3-Xylidin im Überschuß versetzt. Beim Abkühlen der Mischung im Eisbad kristallisierte die Molekülverbindung des m-Äthyl-phenols mit 1,2,3-Xylidin (Molverhältnis 1:1) aus.

$C_8H_{10}O \cdot C_8H_{11}N$, F.: 40–41°

Ber.: C 78,97 H 8,70 O 6,57 N 5,76

Gef.: C 78,88 N 8,72 O 6,70 N 5,61.

Da die Molekülverbindungen des 1,2,3-Xylidins mit Phenolen durch Behandlung mit verdünnten Laugen in ihre Komponenten zerfallen, haben wir so eine Möglichkeit, nun auch das m-Äthyl-phenol zu isolieren.

Die kristallisierte Molekülverbindung wurde daher durch Kochen mit 10% Natronlauge wieder zerlegt und anschließend das 1,2,3-Xylidin durch Wasserdampfdestillation entfernt. Hierauf wurde angesäuert und ausgeäthert, wobei reines m-Äthyl-phenol er-

⁵⁾ F. FROMM u. H. ECKARD, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 948 (1933).

halten wurde. Vorbedingung für die Gewinnung von m-Äthyl-phenol auf diesem Wege ist jedoch die Abwesenheit von p-Äthyl-phenol sowie von 1,3,5-Xylenol, da diese beiden Phenole mit dem 1,2,3-Xylidin ebenfalls Molekülverbindungen bilden.

Bei Abwesenheit von 1,3,5-Xylenol und von p-Äthyl-phenol bereitete die Abscheidung der Molekülverbindung des m-Äthyl-phenols aus Phenolgemischen mit mehr als 40% m-Äthyl-phenol jedoch keine Schwierigkeiten.

Die Identifizierung erfolgte auch hier durch Überführung in die entsprechende Phenoxyessigsäure und in das Phenylurethan.

3-Äthyl-phenoxyessigsäure, F.: 75–76°, Anm. 4): 75–75,5°.

$C_{10}H_{12}O_3$ Ber.: C 66,67 H 6,66 O 26,67
Gef.: C 66,56 H 6,76 O 26,65.

Phenylurethan des m-Äthyl-phenols, F. 138°, Anm. 4): 138,8°.

$C_{15}H_{15}O_2N$ Ber.: C 74,66 H 6,27 O 13,26 N 5,81
Gef.: C 74,82 H 6,21 O 13,43 N 6,02.

In den nach der Abscheidung des p-Äthyl-phenols zurückbleibenden Phenolgemischen haben wir dann das m-Äthyl-phenol auch quantitativ bestimmt, da es ähnlich wie das m-Kresol, bei der Nitrierung eine gut kristallisierte Trinitroverbindung (2,4,6-Trinitro-m-äthyl-phenol) bildet, die zur quantitativen Bestimmung des m-Äthyl-phenols benutzt werden kann.

Die Nitrierung erfolgte ähnlich wie bei der m-Kresolbestimmung nach RASCHIG⁶⁾, wobei man nach G. STEINKOPF⁷⁾ aus 1 g m-Äthyl-phenol 1,52 g Trinitro-m-äthyl-phenol erhält. Die Fehlergrenze der Methode soll $\pm 1\%$ betragen. Wir erhielten aus 10 m-Äthyl-phenol 14,72 g 2,4,6-Trinitro-m-äthyl-phenol vom F. 84–84,5°.

Wir fanden so in den Fraktionen von 212–224° insgesamt 15,5% m-Äthylphenol. Das m-Äthyl-phenol zählt also ebenfalls zu den Hauptbestandteilen der Leunaer Xylenolfraktion.

Ortho-Äthyl-phenol wurde von uns nicht gefunden.

Tabelle 2
Bestimmung von m-Äthyl-phenol durch Nitrierung

Xylenolfaktionen	% m-Äthyl-phenol (Umrechnungsfaktor 1,52)
Fraktion 212–214°	15,3
„ 214–216°	20,1
„ 216–218°	22,8
„ 218–220°	24,6
„ 222–224°	19,6
„ 224–226°	über die Phenoxyessigsäure nachgewiesen

⁶⁾ F. RASCHIG, Angew. Chem. **13**, 759 (1900).

⁷⁾ G. STEINKOPF, Dissertation Hamburg 1941.

3. Zusammenfassung

Durch unsere Untersuchungen wurden die Angaben von F. v. HESSERT bestätigt und bewiesen, daß die Äthyl-phenole die eigentlichen Hauptbestandteile der Xylenolfraktion sind. Ihr Anteil an den zwischen 200 und 226° siedenden Bestandteilen des Rohxylenols beträgt mindestens 35,5% und übertrifft somit den der Xylenole. Durch den Gehalt an Äthylphenolen unterscheidet sich die Xylenolfraktion der Braunkohlenteerphenole deutlich von der der Steinkohlenteerphenole, die nach G. STEINKOFF⁷⁾ nur etwa 20% Äthylphenole enthält.

Das p-Äthyl-phenol, das von uns auf eine einfache Weise isoliert wurde, war bisher nur auf synthetischem Wege zugänglich. Die Gewinnung dieses Phenols bedeutet die Erschließung eines neuen Rohstoffes, der in den in der DDR reichlich vorhandenen Braunkohlenteerphenolen in beachtlicher Menge zur Verfügung steht.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juni 1954.