

Untersuchungen über die Zusammensetzung
der Xylenolfraction mitteldeutscher Braunkohlenteerphenole. III

Über die Phenoläther des Braunkohlenteerxylenols

VON SIEGFRIED PREISS

Inhaltsübersicht

Das Braunkohlenteerxylenol enthält außer den einwertigen Phenolen, über die in den beiden vorhergehenden Mitteilungen berichtet wurde, auch Phenoläther. Es wurden sowohl Monomethyläther zweiwertiger Phenole als auch neutrale Äther einwertiger Phenole festgestellt. Von Monomethyläthern zweiwertiger Phenole wurden Guajacol, Kreosol und Isokreosol nachgewiesen. Von den neutralen Äthern einwertiger Phenole wurden die Methyläther des 1,2,4- und 1,3,5-Xylenols und des p-Äthyl-phenols, sowie der Äthyläther des 1,2,4-Xylenols identifiziert. Nahezu 82% der Bestandteile des Braunkohlenteerxylenols konnten aufgeklärt werden.

1. Einleitung

In den vorhergehenden zwei Mitteilungen berichteten wir über die einwertigen Phenole, die von uns im Braunkohlenteerxylenol bisher nachgewiesen wurden. Dabei wurde schon in der ersten Mitteilung auf den ungewöhnlich hohen Sauerstoffgehalt einzelner Xylenolfractionen und auf den in sämtlichen 2°-Fraktionen vorhandenen Methoxylgehalt hingewiesen und vermutet, daß im Braunkohlenteerxylenol außer einwertigen Phenolen auch noch methoxylhaltige sauerstoffreichere Phenole vorkommen.

In den niedrigsiedenden Anteilen eines Braunkohlenteerxylenols hatte bekanntlich auch schon F. v. HESSERT¹⁾ Verbindungen mit Methoxygruppen festgestellt und deshalb Guajacol vermutet. Sonst ist über das Vorkommen von Monomethyläthern zweiwertiger Phenole in den Xylenolfractionen von Stein- oder Braunkohlenteerphenolen bisher nichts bekannt.

Das Vorkommen von Guajacol und Kreosol im Torfkoksteer wurde schon 1914 von BÖRNSTEIN und BERNSTEIN²⁾ festgestellt und neuerdings

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

²⁾ B. BÖRNSTEIN u. F. BERNSTEIN, *Angew. Chem.* **27**, 71 (1914).

von ILSEMANN³⁾ bestätigt. Diese beiden Phenoläther gehören ferner zu den regelmäßigen Bestandteilen der Holzteerphenole.

2. Ausführung der Versuche

2.01. Monomethyläther zweiwertiger Phenole

Bei der fraktionierten Gegenstromverteilung verschiedener 2°-Fraktionen⁴⁾ zwischen Äther und verdünnter Natronlauge, die wir in einer 40stufigen Verteilungsbatterie nach GRUBHOFER⁵⁾ durchführten, erreichten wir die Aufteilung der in dem Phenolgemisch vorhandenen Bestandteile ihren Verteilungskoeffizienten entsprechend zwischen 1 n-Natronlauge und Äther als Lösungsmittel und erhielten so jeweils 40 Laugeextrakte und 40 Ätherextrakte. Aus den Laugeextrakten wurden dann durch Ansäuern und Ausäthern die Phenole gewonnen. Bei dieser fraktionierten Verteilung erhielten wir die am stärksten sauren Phenole aus den ersten und die schwächer sauren Bestandteile aus den folgenden Laugeextrakten. In den Ätherextrakten waren Neutralöle angereichert, die nach Abdampfen des Lösungsmittels daraus gewonnen wurden. Bei der fraktionierten Gegenstromverteilung der 2°-Fraktionen 222–224° und 224–226° erhielten wir so aus den Laugeextrakten L₅–L₉ kristallisiertes 1,2,4-Xylenol und konnten über die entsprechende Phenoxyessigsäure in den Laugeextrakten L₂₁–L₃₀ das 2-Methyl-4-äthylphenol nachweisen. Die am stärksten sauren Laugeextrakte L₁–L₄ enthielten ein flüssiges Phenol, das durch seinen an Guajacol erinnernden Geruch auffiel.

Wir haben deshalb die Laugeextrakte L₁–L₄ mehrerer Ansätze gesammelt und einer erneuten Gegenstromverteilung mit 0,1 n Natronlauge unterworfen. Die sauersten Phenole fanden sich nun in den Laugeextrakten L'₁–L'₁₉.

Bei der analytischen Untersuchung dieser Laugeextrakte wurde gefunden, daß der Methoxylgehalt in einzelnen Extrakten bis auf 20% angestiegen war.

Tabelle 1
Untersuchungen der Laugeextrakte

Laugeextrakte der Fraktion 224–226°	C %	H %	O %	OCH ₃ %	OH-Zahl
L' ₁ –L' ₄	69,79	7,36	23,16	20,01	nicht bestimmt
L' ₅ –L' ₁₁	70,43	7,19	22,86	19,91	398–411
L' ₁₂ –L' ₁₉	71,77	7,62	20,65	15,09	413–414

³⁾ W. ILSEMANN, Dissertation T. H. Hannover 1950.

⁴⁾ Vgl. 1. Mitteilung.

⁵⁾ N. GRUBHOFER, Chem. Ing. Techn. **22**, 209 (1950).

Aus der Elementaranalyse der Laugeextrakte $L'_1-L'_4$ berechneten wir die Bruttoformel $C_8H_{10}O_2$.

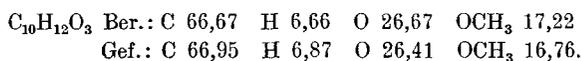
Da Kreosol (Homobrenzcatechin-3-methyläther) und Isokreosol (Homobrenzcatechin-4-methyläther) die gleiche Zusammensetzung (C 69,60 %, H 7,25 %, O 23,15 %, OCH_3 22,4 %, OH-Zahl 405) haben wie die von uns gefundenen Substanzen und auch ihren Siedepunkten entsprechend in den untersuchten Xylenolfractionen zu erwarten sind, vermuteten wir das Vorkommen dieser beiden Phenoläther.

Wir haben nun versucht, die Natur der von uns gefundenen Substanzen festzustellen und haben deshalb nach den Angaben von GOEDICKE⁶⁾ zunächst die Pikrate hergestellt.

Dabei erhielten wir ein in orangeroten Nadeln kristallisierendes Pikrat vom F. 87°.

Aus der Elementaranalyse, Gef.: C 45,49 %, H 3,79 %, O 38,83 %, N 11,04 %, berechneten wir die Bruttoformel $C_8H_{10}O_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Beide Werte weisen auf das Pikrat des Isokreosols hin, das nach der Anm. 7) ebenfalls bei 87° schmilzt.

Wir zogen daraus den Schluß, daß der unserem Pikrat zugrunde liegende saure Phenoläther zum großen Teil aus Isokreosol (Homobrenzcatechin-4-methyläther) besteht. Zur sicheren Identifizierung wurde die Substanz nach der Vorschrift von FALTIS und Mitarbeiter⁸⁾ in Acetoisokreosol (3-Oxy-4-methoxy-6-acetyl-toluol) übergeführt, das aus Benzol in Nadeln vom F.: 123—123,5°, Anm. 7): 123°, erhalten wurde.



Wir haben dann den sauren Phenoläther verseift, um das zweiwertige Phenol zu erhalten, von dem er sich ableitet. Da die Verseifung mit Aluminiumchlorid nach HARTMANN und GATTERMANN⁹⁾ nicht zum gewünschten Erfolg führte und da uns aus den Laugeextrakten nicht genug Substanz zur Verfügung stand, haben wir die Xylenolfractionen nach STOERMER¹⁰⁾ mit 50proz. Bromwasserstoffsäure direkt entmethyliert.

Hierzu wurden 90 g Fraktion 222—224° in 200 cm³ Eisessig gelöst und mit der zwanzigfachen Menge 50proz. Bromwasserstoffsäure zum Sieden erhitzt. Nach der Spaltung

⁶⁾ F. v. GOEDICKE, Ber. deutsch. chem. Ges. **26**, 3042 (1893).

⁷⁾ A. v. WACEK u. A. v. BÉZARD, Ber. deutsch. chem. Ges. **74**, 854 (1941).

⁸⁾ F. FALTIS, L. HOLZINGER, P. ITA u. R. SCHWARZ, Ber. deutsch. chem. Ges. **74**, 79 (1941).

⁹⁾ C. HARTMANN u. L. GATTERMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. **25**, 3531 (1892).

¹⁰⁾ R. STOERMER, Ber. deutsch. chem. Ges. **41**, 321 (1908).

des Phenoläthers wurden die einwertigen Phenole nach BÖRNSTEIN und BERNSTEIN²⁾ durch Wasserdampfdestillation entfernt. Aus dem Sumpf wurden 16 g eines zwischen 251° und 254° siedenden Phenols gewonnen, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 66° schmolz.

Gef.: C 67,82 H 6,52 O 26,09
Ber. für C₇H₈O₂ C 67,74 H 6,46 O 25,50.

Die alkoholische Lösung dieses Phenols gab mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung, die nach Zusatz von Ammoniak in Rot überging. Aus der Elementaranalyse, dem Schmelzpunkt und den Farbreaktionen folgerten wir, daß hier das Homobrenzcatechin (3,4-Dioxy-toluol) vorliegt.

Die Existenz des Isokreosols wurde hiermit durch Abbau des sauren Phenoläthers zum Homobrenzcatechin, durch Überführung in das Acetoisokreosol und durch die Darstellung des Pikrates bewiesen.

Durch Behandlung mit 25proz. methylalkoholischer Kalilauge nach JAKUBOWSKI¹¹⁾ gelang uns dann die Abscheidung der Phenoläther über ihre schwerlöslichen Kaliumsalze.

Aus 500 g Fraktion 222–224° wurden durch Umsetzung mit 1500 cm³ 25proz. methanolischer Kalilauge nach 48stündigem Stehen bei 0° 130 g Kaliumsalze abgeschieden und mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Dabei wurden 90 g eines zwischen 222–222,5° siedenden Phenoläthergemisches mit 21,6% Methoxyl erhalten. Das gleiche Produkt wurde auch über das Magnesiumsalz gewonnen. Wir haben dabei die Vorschrift von KUMPF¹²⁾ nach den Angaben von SWENCICKI und PRONINA¹³⁾ abgeändert und in 500 g Fraktion 222–224° eine Aufschwemmung von 26 g frisch geglühtem Magnesiumoxyd in 200 cm³ Wasser eingetragen und unter Rühren 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurden die einwertigen Phenole und das Wasser im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende Magnesiumsalz wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht, filtriert, getrocknet und mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Wir erhielten 92 g eines zwischen 222,5 bis 223° siedenden Phenolgemisches mit einem Methoxylgehalt von 21,6%.

Das Produkt bestand vermutlich zu 96% aus einem Gemisch von Isokreosol und Kreosol, wenn man hierfür den gefundenen Methoxylgehalt zum Maßstab nimmt, Isokreosol wurde darin durch Darstellung von Acetoisokreosol eindeutig nachgewiesen. Aus diesem Gemisch haben wir das Kreosol über die Molekülverbindung mit Benzidin abgeschieden und durch sein bei 111° schmelzendes Pikrat identifiziert. Hierzu wurde das Phenoläthergemisch nach BENTLEY und CATLOW¹⁴⁾ in Leichtbenzin gelöst und mit Benzidin am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen schied sich die aus 2 Mol Kreosol und 1 Mol Benzidin be-

¹¹⁾ W. JAKUBOWSKI, Roczniki Farmac. (poln.) **11**, 3/4 1 (1933).

¹²⁾ DRP. 87971, KUMPF.

¹³⁾ E. J. SWENCICKI u. M. W. PRONINA, Chem. d. fest. Brennstoffe (russ.) **7**, 127 (1936).

¹⁴⁾ E.P. 374010 W. H. BENTLEY u. B. CATLOW.

stehende Molekülverbindung ab, die in schönen gelben Nadeln vom F. 59–60°, Anm. ¹⁴): 60°, kristallisierte.

Gef.: C 72,68 H 7,08 N 6,20 O 14,09

Ber.: C 73,05 H 6,95 N 6,08 O 13,92.

Die Molekülverbindung beginnt sich an der Luft zu zersetzen, wobei sich die Kristalle grau verfärben und ein deutlicher Kreosolgeruch wahrgenommen wird.

Die Molekülverbindung wurde durch Kochen mit 10proz. Natronlauge wieder zerlegt und durch Ausäthern vom abgeschiedenen Benzidin befreit. Hierauf wurde angesäuert und ausgeäthert. Das so erhaltene Kreosol wurde nach GOEDICKE⁵⁾ in das Pikrat überführt, das in Übereinstimmung mit den Angaben aus der Anm. ⁶⁾ bei 111° schmolz.

Außer diesen beiden Monomethyläthern konnten wir in den niedrigsiedenden Xylenolfractionen auch das Guajacol nachweisen, indem wir nach der Entmethylierung mit Bromwasserstoffsäure aus der Fraktion 204–206° den Grundkörper des Guajacols, das Brenzcatechin isolierten. F. 104°. Es ist uns aber nicht gelungen, das Guajacol selbst zu isolieren, obwohl wir nach der Magnesiumsalzmethode (12 und 13) bereits eine Anreicherung des Methoxylgehaltes von 3% im Ausgangsprodukt auf 25% erreichten.

2.02. Neutrale Phenoläther

Bereits bei der Fällung der Natriumsalze des 1,2,4- und 1,3,5-Xylenols (vgl. 1. Mitteilung) beobachteten wir die Abscheidung eines Neutralöles, das durch seinen anisähnlichen Geruch auffiel. Wir haben diese Neutralöle anfangs aus der alkalischen Phenolatlösung mit Äther extrahiert, später aber durch Wasserdampfdestillation gewonnen.

Tabelle 2
Isolierung der „Neutralöle“

Xylenolfractionen	„Neutralöl“ %	Xylenolfractionen	„Neutralöl“ %
Vorlauffractionen		Fraktion 214–216°	1,70
bis 200	3,90	„ 216–218°	0,62
Fraktion 200–202°	3,85	„ 218–220°	1,30
„ 204–206° ¹⁵⁾	3,77	„ 222–224° ¹⁵⁾	1,61
„ 206–208°	3,80	„ 224–226°	2,64
„ 208–210°	3,30	„ 226–230°	5,30
„ 210–212°	2,24		
„ 212–214°	2,66		

¹⁵⁾ In den Siedebereichen von 202–204° und 220–222° fielen bei der Fraktionierung keine Destillate an, so daß diese Fraktionen hier nicht aufgeführt werden (vgl. 1. Mitteilung).

1 kg Xylenolfraktion (8,3 Mol Xylenol) wurde mit 3 1 25proz. NaOH (etwa 24 Mol NaOH) versetzt und so lange einer Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Kondensat klar überging.

Die Neutralöle wurden dann aus dem Kondensat abgetrennt und durch Ausschütteln mit 15proz. Schwefelsäure von basischen Bestandteilen befreit. Hierauf wurden sie fraktioniert und in 1°-Fraktionen zerlegt.

Die Hauptmenge, das sind 78–96%, der 1°-Fraktionen siedeten zwischen 197 und 200°. Aus der Elementaranalyse wurde für diese Fraktionen die Bruttoformel $C_9H_{12}O$ berechnet, d. h., daß es sich hier vermutlich vom Methyläther von Xylenolen oder Äthylphenolen handelt, die die gleiche Zusammensetzung haben (Elementaranalyse eines Xylylmethyläthers $C_9H_{12}O$: C 79,37 H 8,88 O 11,75 OCH_3 22,78).

Tabelle 3
Dichte, Brechungsindices und Elementaranalyse verschiedener Neutralölfractionen

Neutralölfractionen	Dichte d_{20}	Brechungsindex n_D^{20}	C %	H %	O %	OCH_3 %
195–196°	0,953	1,509	78,99	9,14	11,73	18,37
196–197°	0,951	1,511	79,30	9,09	11,55	19,85
197–198°	0,950	1,511	79,96	8,98	11,46	20,52
198–199°	0,950	1,511	79,51	9,14	11,62	19,88
199–200°	0,946	1,511	79,69	9,03	11,59	20,97

Die physikalischen Konstanten und die Elementaranalyse zeigen eindeutig, daß es sich bei den von uns isolierten Neutralölen keinesfalls um Kohlenwasserstoffe handelt.

Es ist uns dann gelungen, aus verschiedenen Phenolätherfraktionen nach der Spaltung der Methyläther mit 50proz. Bromwasserstoffsäure nach STÖRMER¹⁰⁾ mit Hilfe der Molekülverbindungen mit 1,2,3-Xylidin und über den Oxalsäureester (vgl. 2. Mitteilung) einzelne Phenole zu isolieren. Da wir auch das abgespaltene Alkylbromid identifizierten, konnten wir so in den Neutralölen mehrere Phenoläther eindeutig nachweisen.

Aus der Phenolätherfraktion 195–196° erhielten wir nach der Spaltung des Phenoläthers mit Bromwasserstoffsäure ein flüssiges Phenolgemisch, für das aus der Analyse die Bruttoformel $C_8H_{10}O$ berechnet wurde. Bei der Umsetzung desselben mit 1,2,3-Xylidin wurde die Molekülverbindung des 1,3,5-Xylenols vom F. 70° abgeschieden, die nach dem Zerlegen mit verd. Natronlauge reines 1,3,5-Xylenol ergab.

Nach Abscheidung der Molekülverbindung des 1,3,5-Xylenols isolierten wir aus dem Filtrat über den sauren Oxalsäureester p-Äthylphenol und wiesen über die Phenoxyessigsäure 1,2,4-Xylenol nach.

Das bei der Spaltung des Phenoläthers erhaltene Alkylbromid wurde in einer Tiefkühlfalle aufgefangen und durch die Analyse als Methylbromid identifiziert.

Gef.: C 12,90 H 3,15 Br 83,35
Berechnet für CH_3Br : C 12,65 H 3,18 Br 84,17.

Auf diese Weise konnten wir in der Phenolätherfraktion 195–196° die Methyläther des 1,3,5- und 1,2,4-Xylenols und des p-Äthylphenols nachweisen.

Dieselben Methyläther wurden auch in der Phenolätherfraktion 196–197° festgestellt.

In gleicher Weise wurde in der Phenolätherfraktion 200–201° der Methyläther des 1,2,4-Xylenols nachgewiesen.

Nach der Spaltung der Phenolätherfraktion 206–207° erhielten wir ebenfalls Phenole mit der Bruttoformel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$, aus denen über die Molekülverbindung mit 1,2,3-Xylidin das 1,2,4-Xylenol gewonnen wurde. Bei der Analyse des in der Tiefkühlung kondensierten Alkylbromids wurden jedoch 75,87% Br gefunden. Da Äthylbromid 73,34% Br enthält, ist es wahrscheinlich, daß das Kondensat hauptsächlich aus Äthyl-

Tabelle 4

Der Gehalt an neutralen Phenoläthern und die Berechnung des mutmaßlichen Gehaltes an Guajacol und Kreosol + Isokreosol

Xylenolfractionen	OCH_3 % (s. Tab. 2 i. d. 1. Mit- teilung)	Neutrale Phenol- äther		Restlicher OCH_3 - Gehalt %	Umgerechnet auf	
		gef. und. (Tab. 2)	entspr. % OCH_3		Guajacol %	Kreosol + Isokreosol %
Fraktion 200–202°	1,81	3,85	0,88	0,93	3,72	—
„ 204–206°	1,80	3,77	0,86	0,94	3,76	—
„ 206–208°	1,79	3,88	0,87	0,92	3,68	—
„ 208–210°	1,85	3,30	0,75	1,10	4,40	—
„ 210–212°	1,31	2,24	0,51	0,80	3,20	—
„ 212–214°	0,94	2,66	0,61	0,33	—	1,47
„ 214–216°	1,16	1,70	0,39	0,77	—	3,43
„ 216–218°	0,86	0,62	0,14	0,72	—	3,20
„ 218–220°	1,88	1,30	0,30	1,58	—	7,03
„ 222–224°	5,50	1,61	0,37	5,13	—	22,80
„ 224–226°	4,20	2,64	0,61	3,59	—	16,00
„ 226–230°	1,29	5,30	1,21	0,08	—	0,35

Tabelle 5

Übersicht über die mengenmäßige Verteilung der

Bestandteile der Xylenolfrakt.	bis 200°	200–202°	204–206°	206–208°	208–210°
Wasser	15,4	0,7	0,3	1,0	1,3
Phenol	46,6				
o-Kresol	18,9	7,0	2,2		
m-Kresol	4,6	40,6	28,1	12,4	11,1
p-Kresol	8,1	38,2	28,5	20,5	15,6
1,2,3-Xylenol					
1,2,4-Xylenol					
1,3,4-Xylenol			19,0	31,4	40,7
1,3,5-Xylenol					
1,4,2-Xylenol			12,6	28,0	31,6
m-Äthylphenol					
p-Äthylphenol					
2-Methyl-4-äthylphenol					
Isopseudocumenol					
Guajacol		3,7	3,7	3,7	4,4
Kreosol + Isokreosol					
Neutrale Phenoläther ¹⁶⁾	3,9	3,9	3,8	3,8	3,3
Insgesamt aufgeklärt	97,5	94,2	98,2	100,8	108,0 ¹⁷⁾

bromid bestand, wegen des höheren Bromgehaltes, vermutlich aber auch etwas Methylbromid enthalten hat.

Die Phenolätherfraktion 206–207° dürfte demnach im wesentlichen aus dem Äthyläther des 1,2,4-Xylenols bestanden haben.

Durch unsere Untersuchungen wurden also im Neutralöl die Methyläther des 1,2,4- und 1,3,5-Xylenols und des p-Äthylphenols, sowie der Äthyläther des 1,2,4-Xylenols eindeutig nachgewiesen. Sicherlich sind in den Phenolätherfraktionen auch noch andere Phenoläther vorhanden, als die vier, die wir identifizieren konnten.

Der Anteil der neutralen Phenoläther betrug in dem von uns untersuchten Rohxylenol insgesamt etwa 2% (vgl. Tabelle 6).

Da wir den Anteil der Monomethyläther der zweiwertigen Phenole direkt nicht bestimmen konnten, haben wir versucht, ihn aus den bei der Analyse in den Xylenolfraktionen gefundenen Methoxylgehalten, nach Abzug der dem Gehalt an neutralen Phenoläthern entsprechenden Beträge zu berechnen.

¹⁶⁾ Davon wurden bisher die Methyläther des 1,2,4- und 1,3,5-Xylenols und des p-Äthylphenols, sowie der Äthyläther des 1,2,4-Xylenols identifiziert.

¹⁷⁾ Für den über 100% liegenden Wert sind vermutlich Analysenfehler bei der Bestimmung von m- und p-Kresol verantwortlich.

Tabelle 5
Bestandteile der Xylenolfractionen

210—212°	212—214°	214—216°	216—218°	218—220°	222—224°	224—226°	226—230°
1,8	2,1	0,4	2,0	0,6	1,5	1,4	2,5
6,0	4,6	3,3					
14,0	12,8	0,2					
		1,6	3,2	0,4			
					1,8	24,8	13,7
41,6	28,0	19,5					
			0,5	9,6	27,8	3,5	
30,3	14,1	14,4					
	15,3	20,1	22,8	24,6	19,6		
2,0	15,6	23,5	41,7	31,9	3,2		
					1,9	16,8	9,6
							1,0
3,2							
	1,5	3,4	3,2	7,0	22,8	16,0	0,4
2,2	2,7	1,7	0,6	1,3	1,6	2,6	5,3
101,1	96,7	88,1	74,0	75,4	80,2	65,1	32,5

Für das Guajacol wurde angenommen, daß es hauptsächlich in den Fraktionen von 200—212° vorkommt. Sein Anteil wurde mit 0,7% berechnet.

Kreosol und Isokreosol wurden in den über 212° siedenden Fraktionen vermutet. Für das Gemisch von Kreosol und Isokreosol wurden somit 7,1% berechnet. In den 2°-Fraktionen 222—224° und 224—226° ist der Anteil dieser beiden Phenoläther jedoch viel höher, denn er beträgt hier 22,8 bzw. 16,0%.

3. Zusammenfassung und Schluß

Die Zusammenfassung der Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Zusammensetzung der Leunaer Xylenolfraction (1.—3. Mitteilung) gestattet uns einen Überblick über die mengenmäßige Verteilung der phenolischen Bestandteile auf die einzelnen Xylenolfractionen (Tabelle 5).

Insgesamt konnten wir nahezu 82% der zwischen 200—226° siedenden Bestandteile des Braunkohlenteerxylenols aufklären.

In den hochsiedenden Anteilen wurden weiter 2-Methyl-5-äthylphenol und Isopseudocumenol (2,3,5-Trimethylphenol) nachgewiesen, letzteres wurde sogar isoliert. Nähere Angaben über den Anteil dieser beiden Phenole können wir jedoch zur Zeit nicht machen (Tabelle 6).

Wenn man beachtet, daß die von uns angegebenen Prozentgehalte fast durchweg Mindestwerte sind, da die unvermeidbaren Arbeitsverluste

bei der Berechnung nicht berücksichtigt wurden und bedenkt, daß die für die Isolierung der Phenole benutzten Reaktionen, die Fällung der Alkalisalze, die Abscheidung der Sulfonsäuren und Ester usw., niemals quantitativ verlaufen, so glauben wir, bei der Aufklärung der Zusammensetzung des Braunkohlenteerxylenols doch einen wesentlichen Schritt vorwärts gekommen zu sein.

Durch unsere Untersuchungen wurde bewiesen, daß unser aus den Lurgischwelteeren stammendes Braunkohlenteerxylenol grundlegend anders zusammengesetzt ist, als das übliche Steinkohlenteerprodukt.

Tabelle 6
Zusammensetzung des Rohxylenols

Bestandteile	Auf die zwischen 200 und 226° siedenden Anteile des Rohxylenols berechnet
Wasser	1,2
Phenol ¹⁸⁾	—
o-Kresol	0,5
m-Kresol	4,8
p-Kresol	5,1
1,2,3-Xylenol (2,3-Dimethylphenol)	mindest. 1,0
1,2,4-Xylenol (3,4-Dimethylphenol)	mindest. 3,0
1,3,4-Xylenol (2,4-Dimethylphenol)	mindest. 7,3
1,3,5-Xylenol (3,5-Dimethylphenol)	mindest. 5,7
1,4,2-Xylenol (2,5-Dimethylphenol)	mindest. 5,6
m-Äthylphenol	mindest. 15,6
p-Äthylphenol	mindest. 20,0
2-Methyl-4-äthylphenol	mindest. 2,2
Isopseudocumenol ¹⁹⁾	—
Guajacol	0,8
Kreosol + Isokreosol	7,0
Neutrale Phenoläther	2,0
Aufgeklärt	81,8

Es enthält die eigentlichen Xylenole nur in untergeordneter Menge, an ihrer Stelle bilden hier die Äthylphenole, deren Anteil mit 35–40% zu bemessen ist, die eigentlichen Hauptbestandteile. Das Braunkohlenteerxylenol enthält darüber hinaus in beachtlicher Menge auch noch andere Verbindungen, die im Steinkohlenteerxylenol bisher nicht gefunden wurden, nämlich die neutralen Äther einwertiger Phenole und die Monomethyläther zweiwertiger Phenole.

¹⁸⁾ Phenol ist nur in den Vorlauffractionen bis 200° vorhanden.

¹⁹⁾ Isopseudocumenol wurde nur aus den über 226° siedenden Anteilen isoliert.