

## Über die Zusammensetzung einer Xylenol-Fraktion aus Braunkohlenteer

VON A. SILLER

Mit 2 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Die Untersuchung eines technischen Xylenols auf Art und Menge seiner Bestandteile wurde mit einer Feindestillation begonnen. Die erhaltenen Fraktionen wurden nach ihrer Gleichartigkeit zu Gruppen vereinigt, die Gruppen über die Phenolsulfonsäuren und deren Spaltung mit Wasserdampf bei verschiedenen Temperaturen weiter aufgeteilt, anschließend die Spaltungsfractionen über Derivate identifiziert. Neben den zu erwartenden Dimethylphenolen (Xylenole) wurden auch beträchtliche Mengen an m- und p-Äthylphenol festgestellt.

### 1. Einleitung

Die höheren Phenole sind im Braunkohlenteer in erheblicher Menge vorhanden. Ihre zweckentsprechende Verwendung insbesondere im Bereich der Xylenole besitzt große technische Möglichkeiten. Aber die bisherigen Versuche, Braunkohlenteer-Xylenole zur Entlastung der Rohstofflage auf dem Phenolgebiet einzusetzen, waren fast völlig unbefriedigend. Der Grund dafür liegt in erster Linie darin, daß das technische Xylenol als ein kompliziertes Gemisch einer Reihe verschieden funktioneller Phenole vorliegt. Außerdem ist die quantitative Ermittlung seiner Bestandteile schwierig, zeitraubend und noch nicht allgemein durchführbar.

Um zur Erschließung dieser beachtlichen Rohstoffquelle beizutragen, wurde zunächst mit einer Arbeit über die Zusammensetzung der Braunkohlenteer-Xylenole begonnen, deren erstes Teilergebnis hiermit veröffentlicht wird.

Das technische Xylenol wird bei der Destillation der Phenolöle, den über die übliche Alkalibehandlung gewonnenen Anteilen der Teere, im Anschluß an die m-p-Kresole als Fraktion innerhalb der ungefähren Siedegrenzen von 205–230° geschnitten. Das Fertigprodukt soll bis 225° mindestens zu 90% destillieren. Es ist charakterisiert durch einen vorwiegenden Gehalt an Dimethylphenolen.

Das eine der isomeren Xylenole, das 2,6-Dimethylphenol, siedet allerdings schon bei 201°, wurde aber bisher seltener angetroffen, bzw. nachgewiesen. Da das 3,4-Dimethylphenol mit 227° den höchsten Siedepunkt hat, umfassen, genauer genommen, die Xylenole einen Siedebereich von 201 bis 227°.

## 2. Literatur-Auswertung

Bei der Durchsicht des einschlägigen Schrifttums ergab sich die Zweckmäßigkeit, auch die bisherigen Bearbeitungen der Steinkohlenteer-Phenole und Steinkohlenurteer-Phenole zu berücksichtigen.

Die Teerchemie der Steinkohle ist älter als die der Braunkohle. Ihre Methoden dienen daher im allgemeinen auch bei der Untersuchung der Braunkohlenteere als Arbeitsgrundlage. Zudem sind bei den Teer-Phenolen verschiedener Herkunft, was die Art der Stoffe anbelangt, im großen und ganzen grundsätzliche Unterschiede nicht vorhanden. Die Braunkohlenteerphenole zeigen eigentlich nur im Auftreten von Diphenolmonoäthern (Halbäther der Diphenole) einen prinzipiellen Unterschied gegenüber den Steinkohlenteer-Produkten.

Mit den Phenolen des Braunkohlenschwelteers hat sich wohl als einer der ersten BOYEN<sup>1)</sup> befaßt. Er fand im Braunkohlenteerkreosot Phenol und Kresol, gab auch einen Hinweis auf Kreosol, dem 4-Methyl-2-methoxyphenol. Vom Jahre 1923 an setzten intensive Untersuchungen ein, die aber zunächst in den Anfängen stecken blieben. In der Dissertation von MENGELE, München 1925<sup>2)</sup>, wurde dann eine größere Anzahl der Phenole des Braunkohlenteers erkannt, unter anderen Äthylphenole, vier Dimethylphenole und o-Isopropylphenol. Es war das erste Mal, daß o- und m-Äthylphenol, 2,6-Dimethylphenol und o-Isopropylphenol als Teerbestandteile — ganz allgemein — genannt worden sind. Einen umfassenden Überblick über die bis 1940 erfolgten Bearbeitungen von Steinkohlenschwelteer-Phenolen gaben AGDE und KAHLES<sup>3)</sup>. In ihren eigenen Untersuchungen fanden sie neben den einfachen Phenolen m-Äthylphenol, fünf Dimethylphenole, 2,3,5-Trimethylphenol und 3-Methyl-5-äthylphenol.

In einer Dissertation von KUO, Berlin 1947<sup>4)</sup>, wurden Phenole des Braunkohlenschwelteers und Torfteers bearbeitet. Es wurden

<sup>1)</sup> F. VON BOYEN, *Angew. Chem.* **5**, 675 (1892).

<sup>2)</sup> Dissertation von H. MENGELE, München 1925; G. SCHULZ u. H. MENGELE, *Angew. Chem.* **43**, 277 (1930).

<sup>3)</sup> G. AGDE u. E. KAHLES, *Öl u. Kohle* **40**, 1 (1944).

<sup>4)</sup> KUO, JU-PING, Beitrag zur Trennung und Identifizierung der Phenole des Braunkohlen-Schwelteers und Torfteers, Dissertation, Berlin 1947.

sämtliche sechs Dimethylphenole nachgewiesen. Hier wurde zum zweiten Male das 2,6-Dimethylphenol als Bestandteil der Braunkohlenteerphenole genannt. Die Auffindung dieses Körpers in Steinkohlenteerphenolen ist erst 2 Jahre später bekannt gemacht worden<sup>5)</sup>.

Die quantitative Ermittlung der Zusammensetzung einer Steinkohlenteer-Xylenolfraktion wurde in einer Dissertation von STEINKOPF, Hamburg 1941<sup>6)</sup>, eingehend behandelt. Hier wurden unter anderem m- und p-Äthylphenol sowie fünf Dimethylphenole mengenmäßig ermittelt. Einige höhere Phenole, wie 2-Methyl-5-äthylphenol, 2-Methyl-4-äthylphenol, 4-Methyl-2-äthylphenol, 5-Methyl-2-äthylphenol, o-Propylphenol und Mesityl wurden ebenfalls erkannt, waren aber insgesamt nur in einer Menge von etwas über 1% enthalten. Die genannten Methyl-äthylphenole wurden mit dieser Dissertation erstmalig als Teerbestandteile angegeben.

Neuere amerikanische Arbeiten brachten unter Anwendung der Ultrarotspektroskopie vollständige Analysen der Phenole aus Hydrieröl<sup>7)</sup>, sowie aus Steinkohlen-Hoch- und -Tieftemperaturteeren, die aus ein und derselben Kohle stammten<sup>8)</sup>. JÄGER und KATTWINKEL<sup>9)</sup> berichteten über die Phenole eines Steinkohlenschwelteeres. Die von ihnen untersuchte Rohsäure enthielt, außer höheren und unbekannt gebliebenen Phenolen, im Siedebereich bis zu 225°, 23 Phenole. Drei davon wurden nicht erkannt. Bei weiteren fünf Phenolen—2,6-Diäthylphenol, 2-Methyl-5-äthylphenol, 5-Methyl-2-äthylphenol, p-Isopropylphenol und 4-Methyl-2-isopropylphenol—erhielten sie über deren Derivate Hinweise auf das vermutliche Vorhandensein.

In den letzten Jahren wurde auch durch PREISS, Leuna, an der Aufklärung der Braunkohlenteerphenole, insbesondere der Xylenol-Fraktion aus Espenhainer Rohsäure, gearbeitet. Die bisher erzielten Resultate wurden vor kurzem veröffentlicht<sup>10)</sup>.

Die Ergebnisse der zuletzt genannten Arbeiten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es sind:

unter a) die Analyse einer Steinkohlenteer-Xylenolfraktion von STEINKOPF<sup>6)</sup> 1941,

<sup>5)</sup> E. MOEHRLE u. H. G. FRANCK, Brennstoff-Chemie **30**, 392 (1949).

<sup>6)</sup> G. STEINKOPF, Analyse der Xylenol-Fraktion des Steinkohlenteers durch fraktionierte Verteilung, Dissertation, Hamburg 1941.

<sup>7)</sup> E. O. WOOLFOLK, M. ORCHIN, M. F. DULL, Ind. Engng. Chem. **42**, 552 (1950).

<sup>8)</sup> B. W. JONES u. M. B. NEUWORTH, Ind. Engng. Chem. **44**, 2872 (1952).

<sup>9)</sup> A. JÄGER u. G. KATTWINKEL, Über die quantitative Bestimmung der sauren Öle im Steinkohlen-Schwelteer mit Hilfe der Fraktionierung, Brennstoff-Chemie **31**, 65 (1950).

<sup>10)</sup> R. BEMMANN, Freiburger Forschungsheft 1953, Reihe A, Heft 17, S. 44.

- unter b) und c) die von JONES und NEUWORTH<sup>8)</sup> 1952 ermittelten Zusammensetzungen von Steinkohlen-Hoch- und -Tiefemperaturteerphenolen, die aus der gleichen Kohle stammten,
- unter d) das Ergebnis der Untersuchung von JÄGER und KATTWINKEL über Steinkohlenschwelteer-Phenole<sup>9)</sup> 1950, unter Verzicht auf die Phenole, die in nur geringen Mengen (unter 1%) enthalten waren,
- unter e) die Analyse von Hydrierölphenolen im C<sub>6</sub>- bis C<sub>8</sub>-Bereich durch WOOLFOLK, ORSCHIN und DULL<sup>7)</sup> 1950,
- unter f) das Ergebnis der Untersuchung einer Braunkohlenteer-Xylenolfraction von Leuna<sup>10)</sup> 1953
- mit abgerundeten Zahlen angegeben.

Tabelle 1

	a)	b)	c)	d)	e)	f)
Phenol . . . . .		29	11	7	9	
o-Kresol . . . . .		14	15	8	14	
m-Kresol . . . . .		25	14	8	21	
p-Kresol . . . . .		11	9	8	10	
o-Äthylphenol . . . . .					1 3	
m-Äthylphenol . . . . .	13 13	2 11	5 10		15 33	14 21
p-Äthylphenol . . . . .	7 7	2 10	1 2		4 8	20 29
2,6-Dimethylphenol . . . . .		1 5	6 11			
2,5-Dimethylphenol . . . . .	9 10	4 19	9 17	5 22	5 12	6 8
2,4-Dimethylphenol . . . . .	16 17	2 11	16 33	4 18	9 19	8 13
2,3-Dimethylphenol . . . . .	4 4	1 4	4 7	1 4		1 1
3,5-Dimethylphenol . . . . .	44 45	6 27	9 18	6 26	10 21	5 7
3,4-Dimethylphenol . . . . .	4 4	3 13	1 2	2 10	2 4	4 6
2-Methyl-4-Äthylphenol . . . . .				3 12		
Mesitol . . . . .				2 8		
Diphenolmonoäther . . . . .						10 15
Rest auf 100 <sup>11)</sup> . . . . .	3			46		32

Die in der Tabelle 1 aufgeführten Prozentzahlen waren auf verschiedene Ausgangsmengen bezogen und lassen sich daher schwer vergleichen. Um einen Vergleich in etwa möglich zu machen, wurden die Mengen der innerhalb der Xylenolfraction siedenden Stoffe aus den Originalangaben für sich auf Hundertteile umgerechnet, ohne Berücksichtigung des Phenols, der Kresole, der höheren Phenole und der ungeklärten Reste. Die sich so ergebenden, abgerundeten Zahlen sind kursiv angegeben. Da die Untersuchungen von verschiedenen Bearbeitern nach deren besonderen Methoden mit verschiedenen Materialien und nach vorhergegangenen besonderen Aufbereitungen durchgeführt wurden, ist ein Vergleich der Zahlen jedoch nur bedingt möglich. Daß

<sup>11)</sup> Vorlauf, Verlust, höhere und unbekannt gebliebene Phenole, usw.

meistens kein oder wenig o-Äthylphenol und 2,6-Dimethylphenol gefunden wurden, dürfte an der Art der Aufbereitung der Phenole liegen. Auffallend niedrig ist immer der Gehalt an 2,3-Dimethylphenol. Nur die Spalte f) betrifft eine Xylenolfraktion aus Braunkohlenteer, wobei die Anwesenheit von Diphenolmonoäthern mit erheblichem Betrag in Erscheinung tritt.

Da die Siedepunkte der Phenole im Schrifttum öfters mit fehlerhaften Abweichungen auch bis in die neueste Zeit<sup>10) 12)</sup> angegeben wurden, sind in Tabelle 2 die bisher bekannten, einfachen, bis 230° siedenden Phenole, nach ansteigendem Siedepunkt geordnet, zusammengestellt. Die mit x bezeichneten Phenole wurden in Steinkohlen-, Braunkohlen- und Holz-Teeren nachgewiesen. Für das Vorhandensein der mit xx bezeichneten Phenole ergaben sich bei einer Untersuchung von Steinkohlenschwefel-Hinweise<sup>9)</sup>. Die mit einer Dezimale angegebenen Siedepunkte sind korrigiert und als genau anzusehen. Die Genauigkeit der anderen Siedepunkte ist nicht ohne weiteres gegeben. Die mit

Tabelle 2

	° C		° C
x Phenol . . . . .	182,2	x Kreosol(4-Methyl-2-methoxyphenol) . . . . .	221
x o-Kresol . . . . .	191,0	x 3,5-Dimethylphenol . . . . .	221,8
x 2,6-Dimethylphenol . . . . .	201,1	Isokreosol (5-Methyl-2-methoxyphenol) . . . . .	222
x p-Kresol . . . . .	202	x 4-Methyl-2-äthylphenol . . . . .	222,3
x m-Kresol . . . . .	202	x 5-Methyl-2-äthylphenol . . . . .	224,2
x o-Äthylphenol . . . . .	204,5	4-Methyl-2-äthoxyphenol . . . . .	225
x Guajacol (2-Methoxyphenol) . . . . .	205	2-Methyl-6-isopropylphenol . . . . .	226
x 2,4-Dimethylphenol . . . . .	211,0	x 2-Methyl-4-äthylphenol . . . . .	227
x 2,5-Dimethylphenol . . . . .	211,2	x 3,4-Dimethylphenol . . . . .	227,0
2-Methyl-6-methoxyphenol . . . . .	212(?)	x 2-Methyl-5-äthylphenol . . . . .	227,7
x o-Isopropylphenol . . . . .	214,0	m-Propylphenol . . . . .	228
2-Methyl-5-methoxyphenol . . . . .	215(?)	xx p-Isopropylphenol . . . . .	228
2-Methyl-6-äthylphenol . . . . .	216	m-Isopropylphenol . . . . .	228,0
Guäthol (2-Äthoxyphenol) . . . . .	217	o-sec.-Butylphenol . . . . .	228
x 2,3-Dimethylphenol . . . . .	217,0	3-Methyl-4-äthylphenol . . . . .	229
xx 2,6-Diäthylphenol . . . . .	218	xx 4-Methyl-2-isopropylphenol . . . . .	229
x p-Äthylphenol . . . . .	218,2	2,4-Diäthylphenol . . . . .	229
x m-Äthylphenol . . . . .	218,5	2,4-Dimethyl-6-äthylphenol . . . . .	229
x o-Propylphenol . . . . .	219,4	2,6-Dimethyl-4-äthylphenol . . . . .	229
4-Methyl-3-methoxyphenol . . . . .	220	3-Methyl-2-äthylphenol . . . . .	230
x Mesitol (2,4,6-Trimethylphenol) . . . . .	220,6	4-Methyl-2,6-Diäthylphenol . . . . .	230
o-tert. Butylphenol . . . . .	221		

<sup>12)</sup> H. STAGE, E. MÜLLER u. P. FALDIX, Erdöl und Kohle 6, 375 (1953).

Fragezeichen versehenen Siedepunkte sind allem Anschein nach unsicher. Bei m- und p-Kresol wurde die Angabe auf Zehntelgrade unterlassen, da sich die Literaturangaben widersprechen.

Da insbesondere in den Braunkohlenteerphenolen ein deutlicher Anteil von Thiophenolen vorhanden ist, wird in Tabelle 3 eine Zusammenstellung bekannter Thiophenole nach steigendem Siedepunkte gebracht. Es zeigt sich, daß die Thiophenole im allgemeinen niedriger siedend als die analogen Oxybenzole.

Tabelle 3

	° C
Thiophenol . . . . .	170
Thio-o-Kresol . . . . .	194
Thio-p-Kresol . . . . .	195
Thio-m-Kresol . . . . .	195,4
2,5-Dimethylthiophenol	212
2,4-Dimethylthiophenol.	213
Thiomesitol . . . . .	229
Thiothymol . . . . .	231

Tabelle 4

	° C	(Torr)
o-Vinylphenol . . . . .	94	(12)
m-Vinylphenol . . . . .	108	(15)
o-Isopropenylphenol . . . . .	204	
m-Isopropenylphenol . . . . .	119	(11)
2-Methyl-6-isopropenylphenol .	213	
4-Methyl-2-isopropenylphenol .	221	
5-Methyl-2-isopropenylphenol .	222	
o-Allylphenol . . . . .	220	
p-Allylphenol . . . . .	123	(16)
o-Propenylphenol . . . . .	230	

Ungesättigte Phenole, also Phenole mit olefinischen Seitenketten, sind in Braunkohlenteeren immer vermutet, aber bisher nicht nachgewiesen worden. Mit ihrem Vorhandensein in Schwelteeeren ist zu rechnen. Deshalb ist mit Tabelle 4 eine Zusammenstellung von bekannten Phenolen mit ungesättigten Seitenketten eingefügt. Nebenbei bemerkt wurde bei der trocknen Destillation von Lignin neben anderen Phenolen auch Vinylguajakol erhalten<sup>13)</sup>. Hier wurde anscheinend zum erstenmal ein Phenol mit ungesättigter Seitenkette aus Pyrolyse-Produkten isoliert.

### 3. Ausgangsmaterial

Die Untersuchungen wurden durchgeführt mit einem handelsüblichen, technischen Xylenol, das von einem mitteldeutschen Verarbeitungswerk aus Espenhainer Rohsäure Anfang 1952 als Fraktion geschnitten worden war.

Analytische Kennzahlen:

Das Xylenol stellte ein klares, braunes, nach Phenolen riechendes Öl dar, das beim Aufbewahren noch etwas nachdunkelte.

Dichte bei 15° . . . . .	1,0275
Wasser . . . . .	0,25 %
Stickstoff (nach DUMAS) . . . . .	0,2 %
Schwefel (nach GROTE-KREKELER) . . . . .	0,38 %
Mineralstoffe (Asche) . . . . .	< 0,1 %

<sup>13)</sup> M. PHILLIPS u. M. J. Goss, Ind. Engng. Chem. **24** 1436 (1932); Chem. Zbl. **1933**, I, 2088.

## Siedeanalyse nach ENGLER:

Dest.-Geschwindigkeit etwa 3 Tropfen/2 Sekunden

Siedebeginn: Infolge Wassergehalt nicht genau feststellbar, etwa 214°

bis 215° dest.	1 Vol.-%	bis 223° dest.	82 Vol.-%
„ 207	„ 9	„ 225	„ 90
„ 219	„ 41	„ 227	„ 95
„ 221	„ 67	„ 235	„ 98

Bis 225° destillieren 90 Vol.-%.

Basen, frei . . . . .	0,12%
gebunden . . . . .	0,23%
insgesamt . . . . .	0,35%
Karbonsäuren . . . . .	1,8%
Neutralöl . . . . .	1,6%
Harze . . . . .	1,8%
Methoxygehalt (nach VIEBÖCK u. SCHWAPPACH) . . . . .	2,0%

Phenole mit ungesättigten Seitenketten: nicht nachweisbar.

## Bemerkungen zu vorstehenden Kennzahlen:

Die Stickstoffbestimmung nach DUMAS ergibt leicht zu hohe Werte, wenn es sich, wie hier, nur um geringe Mengen handelt. Durch den Basengehalt von 0,35% sind nur etwa 0,05% N<sub>2</sub> gedeckt. Sonstige stickstoffhaltige Substanzen (Nitrile usw.) ließen sich in dem Xylenol nicht nachweisen.

Der Schwefel dürfte ausschließlich merkaptanartig gebunden sein und entspricht einem Gehalt von etwa 1,5% Thiophenolen.

Basen, „Karbonsäuren“ und Neutralöl wurden in einem Arbeitsgang wie folgt bestimmt: 100 g Xylenol wurden mit 300 ml Benzol p. a. gelöst und dreimal mit 100 ml n-Schwefelsäure ausgeschüttelt. Die vereinigten, zunächst wasserklaren Auszüge wurden mit 50 ml konzentrierter Natronlauge alkalisiert, wobei tiefe Braunfärbung und schwache Trübung auftrat. Durch Ausäthern wurden 0,12 g Basen = 0,12% gewonnen. In die ausgeätherte, wäßrige Flüssigkeit wurde Kohlensäure eingeleitet, wobei keine Ausscheidung eintrat.

Nach dem Ansäuern mit Salzsäure ließen sich durch Ausäthern 0,95 g „Karbonsäuren“ = 0,95% in brauner, dickölgiger Form isolieren, die nach ihrer Abtrennung selbst nur zum geringen Teil in Wasser löslich waren.

Die Xylenollösung in Benzol wurde dann dreimal mit 500 ml n-Natronlauge ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge waren bräunlich gefärbt und wurden durch Filtration geklärt. Durch Einleiten von Kohlensäure und Ausäthern wurde die Hauptmenge der Phenole wieder gewonnen. Nach dem Ausäthern der Phenole ist die wäßrige Flüssigkeit noch braun gefärbt. Durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern ließen sich nochmals 0,85 g „Karbonsäuren“ = 0,85% mit oben beschriebenem Aussehen isolieren. Insgesamt wurden sog. Karbonsäuren mit 1,8% festgestellt.

Die von den Phenolen befreite Benzollösung des techn. Xylenols wurde anschließend dreimal mit 100 ml Schwefelsäure ausgeschüttelt, die vereinigten Auszüge mit Natronlauge alkalisch gemacht und daraus durch Ausäthern 0,23 g Basen = 0,23% isoliert. Die Basen haben einen picolinartigen Geruch; als Picoline würden sie allerdings im Siedepunkt erheblich unter denen der Xylenole liegen. Insgesamt wurden an Basen festgestellt:

0,35%, davon 0,12% in freiem Zustand, direkt mit Schwefelsäure extrahierbar, und 0,23% in gebundenem Zustand, erst nach der alkalischen Abtrennung der Phenole isolierbar.

Die nunmehr verbliebene Benzollösung wurde durch Verdampfen vom Benzol befreit. Die restlose Entfernung des Benzols geschah durch Aufnehmen des Rückstandes in Methanol und dann in Äther nach jeweiligem Abdestillieren des Lösungsmittels. Der erhaltene Rückstand wurde über Nacht in offener Schale stehen gelassen und betrug dann 2,05 g = 2,0%; davon waren 1,6% in n-Natronlauge unlöslich und als Neutralöl anzusehen. Die Differenz von 0,4% wurde durch verschleppte Phenolreste verursacht.

Die zunächst nach dem erstmaligen Ausschütteln mit Schwefelsäure und dann nach der alkalischen Abtrennung der Phenole gewonnenen Karbonsäuren sind in ihrer Art noch unbestimmt: Derartige Stoffe wurden schon öfters beobachtet. Nach SCHÜTZ<sup>14)</sup> und anderen enthalten die Phenole einige in Wasser bedeutend leichter lösliche, sehr empfindliche Körper, deren alkalische Lösung unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes rasch dunkel gefärbt wird. — Sie können durch höhere, leicht wasserlösliche, mehrwertige Phenole vorgetäuscht sein. Mehrwertige Phenole geben beim Einleiten von CO<sub>2</sub> in ihre alkalische Lösung schon die KOLBESCHE Reaktion, d. h. Bildung von Phenol-Karbonsäuren, die alkalisch als Salze gelöst bleiben und durch CO<sub>2</sub> nicht gespalten werden.

Der Gehalt an Harzen wurde festgestellt, als eine Lösung des technischen Xylenols in äquivalenter Menge n-Natronlauge mit Kochsalz gesättigt wurde. Dabei schieden sich Neutralöl und braune, harzige Stoffe ab, die mit Benzol zusammen in einer Menge von 4,3% isolierbar waren. Von dieser Menge sind 2,5% mit Wasserdampf flüchtig, die nicht flüchtigen Rückstände von 1,8% sind pechartig. Wenn nicht eine Oxydation beim alkalischen Auflösen des Xylenols eine Rolle spielt, so waren diese Harze im Xylenol gelöst gewesen. Ihre Bildung würde dann auf Alterung des technischen Xylenols zurückzuführen sein.

Der Methoxylgehalt entspricht dem Vorhandensein von 8 bis 9% methoxylierter Phenole.

Für die Ermittlung von Phenolen mit ungesättigten Seitenketten wurde die Jodzählbestimmungsmethode von Mc ILHINEY<sup>15)</sup> verwendet. Handelt es sich um ein Phenol mit gesättigter Seitenkette, so wird, da nur Substitution stattfindet, das insgesamt verbrauchte Brom zur äquivalenten Hälfte als Bromwasserstoff erscheinen. Würden Phenole mit olefinischen Seitenketten anwesend sein, so würde neben einer Substitution von Brom unter gleichzeitiger Bildung einer äquivalenten Menge Bromwasserstoff auch eine Bromaddition an die Doppelbindungen stattfinden. In dem Maße nun, wie das insgesamt verbrauchte Brom das verdoppelte Äquivalent des Bromwasserstoffes überwiegt, wird bei Phenolen mit ungesättigten Seitenketten ein entsprechender analytischer Wert ermittelt werden können.

Die Methode wurde an verschiedenen ungesättigten Phenolen erprobt. Es zeigte sich, daß beispielsweise bei Eugenol, allein oder in Mischungen mit andern Phenolen, ein einwandfreies analytisches Ergebnis erzielt werden konnte. Dagegen versagte die Methode bei Verwendung von Isoeugenol. Demnach können Phenole vom Vinyltypus nicht exakt genug erfaßt werden. Auf Mitteilung weiterer Einzelheiten wird daher verzichtet.

Bei den mit den einzelnen Fraktionen des Xylenols durchgeführten Versuchen wurde niemals ein Anhaltspunkt für das Vorhandensein von Phenolen mit ungesättigter

<sup>14)</sup> F. SCHÜTZ, W. BUSCHMANN u. H. WISSEBACH, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1967 (1923).

<sup>15)</sup> C. WEYGAND, Organ.-Chem. Experimentierkunst, 2. Aufl. 1948, S. 697.



Seitenkette gefunden, was auch im Hinblick auf die betriebsmäßige Art der Aufbereitung des technischen Xylenols mit mehrmaliger Destillation der Phenolöle unter Abtrennung verharzender Stoffe verständlich erscheint.

## 4. Untersuchungsmethoden

### 4.1 Allgemeine Angaben

Jede Bearbeitung von Teerphenolen muß mit einer bis an die Grenze des Möglichen getragenen Feindestillation eingeleitet werden. Die erhaltenen Fraktionen kristallisieren dann teilweise bei Zimmertemperatur oder unter Abkühlung; in der Hauptsache bleiben sie ölig. Die öligen Anteile können nun weiter getrennt bzw. untersucht werden mit selektiver Sulfonierung oder differenzierter Spaltung der Phenolsulfonsäuren, mit fraktionierter Verteilung, mit Säulenchromatographie an Silicagel oder Aluminiumoxyd, mit Papierchromatographie oder mit Ultrarotspektroskopie. Die Erkennung der Phenole geschieht im einzelnen über deren Derivate, als welche Karbanilsäureester (Phenylurethane), p-Nitrobenzoate, 3,5-Dinitrobenzoate, Aryloxyessigsäuren (Arylglykolsäuren, nachstehend mit AGS abgekürzt) allgemein gebräuchlich sind.

Auch die vorliegende Untersuchung wurde mit einer Feindestillation eingeleitet. Nach den gemachten Erfahrungen ist es für die sichere Identifizierung der Phenole zweckmäßig, die Derivate möglichst von reinen oder wenigstens weitgehend angereicherten Phenolen herzustellen. Die Reinigung der Phenole selbst ist fast durchweg leichter als die ihrer Derivate.

Im Anschluß an die Feindestillation, aus deren Fraktionen einzelne Phenole (2,5- und 2,3-Dimethylphenol und p-Äthylphenol) bei Zimmertemperatur oder durch Abkühlung kristallisiert gewonnen und erkannt werden konnten, wurde die weitere Reinigung der ölig gebliebenen Anteile mit der differenzierten Spaltung der Phenolsulfonsäuren durch Wasserdampf bei Temperaturen zwischen 100 und 150° durchgeführt.

Die gewichtsmäßig festgehaltenen Spaltungsfraktionen wurden einmal über die AGS, dann auch als 3,5-Dinitrobenzoate identifiziert. Außerdem wurden spezielle Bestimmungen, wie z. B. m-Kresol und m-Äthylphenol als Trinitroprodukte, herangezogen.

Die Methode der Trennung über die Phenolsulfonsäuren bzw. Spaltung bei verschiedenen Temperaturen mit Wasserdampf geht zurück auf das Verfahren von RASCHIG<sup>16</sup>) — Trennung von m- und p-Kresol — und auf die auch in quantitativer Beziehung so verheißungsvolle Arbeit von BRÜCKNER<sup>17</sup>). Leider stellte es sich heraus, daß im allgemeinen weder nach RASCHIG noch nach BRÜCKNER Reinphenole erhalten werden. Wohl aber ist eine Anreicherung einzelner Phenole in jedem Falle möglich. Die Sulfonierung und die anschließende Spaltung sind durchaus nicht so einfache Vorgänge, wie sie insbesondere von BRÜCKNER geschildert wurden. Ohne auf die gemachten Beobachtungen näher einzugehen, soll hier nur kurz über die verschiedenen Spaltungstemperaturen bei den einzelnen Phenolen berichtet werden.

m-Äthylphenol:	in 6 Fällen bei 115–118°,
p-Äthylphenol:	in 5 Fällen bei 125–127°, in 7 Fällen von 130–140°, in 2 Fällen, im Beisein anderer Phenole, bei 113–117°. Im gleichen Versuch zeigen sich öfters 2 Temperaturen — beispielsweise bei 125° und dann nochmals bei 135°.

<sup>16</sup>) F. RASCHIG, Verfahren zur Trennung von m- und p-Kresol, DRP. 114 975 (1900).

<sup>17</sup>) H. BRÜCKNER, Angew. Chem. **41**, 1043 (1928).

- 2,5-Dimethylphenol: bei 111°, im Beisein von 2,4-Dimethylphenol,  
 2,4-Dimethylphenol: meistens zwischen 130 und 140°, jedoch auch 111–116° im  
 Beisein anderer Phenole.  
 2,3-Dimethylphenol: von 111–150°, im Beisein von m-Äthylphenol bei 118°, in  
 Gemeinschaft mit p-Äthylphenol bei 122°.  
 3,5-Dimethylphenol: regelmäßig in 7 Fällen bei 103°,  
 3,4-Dimethylphenol: in 3 Fällen bei 112°, in 2 Fällen von 120–123°, auch hier treten  
 die Spaltungstemperaturen paarweise auf, zunächst bei etwa  
 112°, dann bei 120°.

Die Methode der fraktionierten Spaltung der Phenolsulfonsäuren wurde konsequent durchgeführt. Es gelang damit immerhin, einen ausreichenden Überblick über die Zusammensetzung des untersuchten Xylenols zu gewinnen.

Die Identifizierung der Spaltungsfraktionen wurde vornehmlich mittels der AGS-Derivate durchgeführt. Ihre Reinigung war selten durch bloßes Umkristallisieren zu erreichen. Nachstehend wird ein Überblick über die angewandten Reinigungsmethoden der AGS der einzelnen Phenole gegeben:

- AGS von
- m-Äthylphenol: Eine vollständige Reinigung ließ sich nie erreichen.  
 p-Äthylphenol: Die Reinigung gelang leicht über das Kalium-, Natrium- oder Bariumsalz.
- 2,3-Dimethylphenol: Die Reinigung war möglich über das Natrium- oder Bariumsalz, durch Kristallisation aus Benzol oder Alkohol sowie durch Temperieren auf Ton oder Papier.
- 2,4-Dimethylphenol: Die Reinigung war durchzuführen über das Bariumsalz oder durch Kristallisation aus 30proz. Essigsäure sowie Benzol, oder durch fraktionierte Extraktion mit Natronlauge.
- 3,5-Dimethylphenol: Reinigung über das Kaliumsalz.
- 3,4-Dimethylphenol: Die Reinigung geschah durch Kristallisieren aus Benzol oder Essigsäure, oder Benzin/Benzol 10:1, auch über das Kaliumsalz und durch Temperieren auf Ton oder Papier.

## 4.2 Spezielle Angaben

### 4.21. Feindestillation

Zur Fraktionierung wurde eine Labodest-Apparatur nach STAGE mit einer zweiseitigen, insgesamt 2 m langen, heizbar-ummantelten Kolonne verwendet, der untere 1 m lange Teil hatte 35 mm, der obere 22 mm l. W. Die Kolonnenfüllung bestand aus 4 mm Stahldrahtwendeln. Destilliert wurde aus einem elektrisch beheizten und isolierten 2-Liter-Kolben. Das Vakuum wurde mit einem Frittendruckregler nach STAGE auf 20 Torr reguliert, in Verbindung mit einem automatischen Pumpenstand und einem auf 10 Torr eingestellten Vorvakuum. (Abbildung der Apparatur siehe Abb. 1.)

Die Konstanz des Druckes war schwierig einzuhalten. Es stellte sich heraus, daß das im Druckregler als Sperrflüssigkeit verwendete Quecksilber während der Destillation einer Verunreinigung durch Schwefelverbindungen unterliegt und geschützt werden muß. Außerdem muß der Regler völlig erschütterungsfrei aufgehängt werden. Auch ist das regulierende Restvolumen des Reglers bei konstanter Temperatur zu halten. Alle diese Einflüsse auf die Druckregulierung konnten bei der Destillation noch nicht berücksichtigt werden.

Destilliert wurden 1000 ml Xylenol mit einem Rücklaufverhältnis 10:1 bei 20 Torr, mit Abnahme von 1 ml in 10 Minuten, in ununterbrochenem Betrieb. Die Belastung betrug etwa 60 ml/Stunde und konnte mangels Durchlaß der Kolonne nicht gesteigert werden. Fraktionen zu 15 ml = 1,5% wurden abgenommen und die jeweils festgestellten Siedepunkte zu einer Siedekurve verwertet (Abb. 2). Nachdem 55 Fraktionen = 825 ml übergegangen waren, mußte die Destillation abgebrochen werden. Der verhältnismäßig hohe Betriebsinhalt der Kolonne und die teilweise Verharzung ließen eine weitere Destillation nicht zu.

Die restlichen Phenole wurden aus der Kolonne mit Methanol extrahiert.

Der Methanolrückstand wurde mit überhitztem Wasserdampf bei 150° abgeblasen und dadurch noch 94 ml Phenole gewonnen. Somit wurden insgesamt 919 ml Phenole zurück-erhalten. Der Verlust von 81 ml = 8,1% wurde größtenteils durch Verharzung des Destillationsrückstandes verursacht. Wasserabspaltung wurde während der Destillation nicht beobachtet.

Die 94 ml der nicht feindestillierten Phenole wurden durch nochmalige Destillation im Vakuum in 2 Fraktionen zu 47 ml = 4,7% grob getrennt. Die niedriger siedende Fraktion wurde mit 56, die höher siedende mit 57 bezeichnet. Die letzten 3 ml siedeten für sich unter Normaldruck von 230 bis 233°. Im ganzen wurden 57 Fraktionen erhalten, die entsprechend ihrer augenscheinlichen Gleichartigkeit zum Zwecke der weiteren Verarbeitung zu Gruppen vereinigt wurden.

Tabelle 5 zeigt die zu den einzelnen Fraktionsgruppen gehörenden Normaldrucksiedegrenzen, die in einer besonderen Klein-Apparatur unter Anwendung von jeweils 5 ml festgestellt wurden. Außerdem ist der unterschiedliche Neutralölgehalt mit qualitativer Bewertung, durch Auflösen der Phenole in 10facher Menge n-Natronlauge und Beobachtung der auftretenden Trübung, angegeben. Die Fraktionen 8–10 und 10–12 lösen sich völlig klar in Natronlauge. Das Neutralöl geht besonders mit den Fraktionen 39–55 anreicherter über, bei 54–55 lag der Neutralölgehalt um 6%.

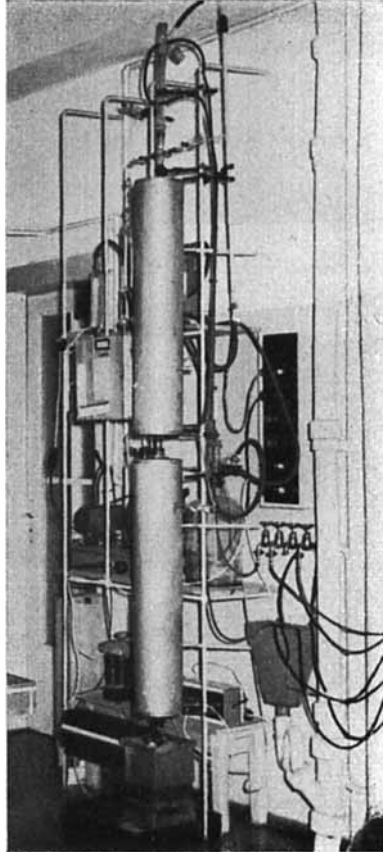


Abb. 1. Apparatur für die Feindestillation des technischen Xylenols

#### 4.22. Aufarbeitung der Fraktionen

Aus den Fraktionen wurden zunächst die Festbestandteile abgetrennt und mengenmäßig bestimmt. Es kristallisierten direkt oder bei Kühlung 2,5-, 2,3-Dimethylphenol und p-Äthylphenol. Die ölig gebliebenen Phenole der Fraktionsgruppen wurden gereinigt,

d. h. durch Lösen in n-Natronlauge und Ausfällen mit Kohlensäure von Neutralöl und eventuell Karbonsäuren befreit und nochmals für sich im Vakuum destilliert. Dabei ergab

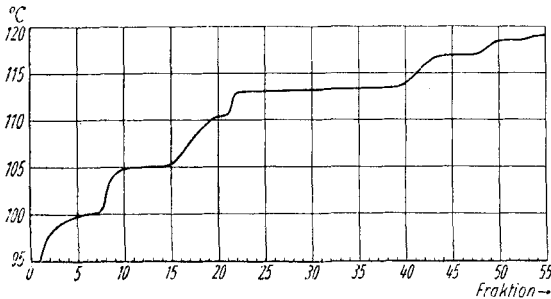


Abb. 2. Siedekurve des technischen Xylenols bei 20 Torr mit Fraktionen zu 1,5 Vol. %

sich, daß das Neutralöl nicht gleichmäßig auf die Fraktionen verteilt war. Nur von 3 Fraktionsgruppen wurden die Methoxygehalte bestimmt. — Später wurden die Bestimmungen auf alle Fraktionen ausgedehnt. Aus den Schwankungen der Methoxygehalte geht hervor, daß mindestens drei methoxylierte Phenole anwesend sind. — Es ist im Rahmen dieser Veröffentlichung nicht möglich, alle experimentellen Einzelheiten bei der Aufarbeitung der Fraktionsgruppen wiederzugeben. Es sei daher nur ein Beispiel angeführt: Die vereinigten Fraktionen (33–38) betragen 90 ml = 9,0% vom eingesetzten Xylenol. Durch Abkühlen kristallisierten daraus 3,0 g p-Äthylphenol = 0,3%. Somit verblieben rund 87 ml ölige Anteile = 8,7%. Der unbedeutende Unterschied zwischen Vol.- und Gewichtsprozent wurde nicht berücksichtigt.

3 g der von den Festbestandteilen abgetrennten öligen Phenole gaben nach STEINKOPF<sup>18)</sup> 1,475 g Trinitroprodukt, das mit seinem Rohschmelzpunkt von 80° als — nicht

Tabelle 5

Fraktion	Normaldruck-siedegrenzen °C	Neutralöl	Methoxygehalt in % der Fraktion
(1–3)	190–202	wenig	
(4–5)	200–202	wenig	
(6–7)	200–204	wenig	
(8–10)	202–208	null	
(11–15)	208–211	null	
(16–19)	211–213	minimal	
(20–22)	214–218	wenig	
(23–26)	215–218	wenig	
(27–32)	216–219	minimal	
(33–38)	217–220	wenig	4,5
(39–44)	218–221	beträchtlich	3,7
(45–48)	219–222	beträchtlich	0,8
(49–50)	219–223	beträchtlich	
(51–53)	220–224	beträchtlich	
(54–55)	222–224	beträchtlich	
(56)	226–233	wenig	
(57)	226–233	wenig	

<sup>18)</sup> S. unter <sup>6)</sup>, S. 36.

ganz reines — Trinitro-m-äthylphenol angesehen werden konnte und einem Gehalt von 32,4% m-Äthylphenol, auf die öligen Anteile der Fraktionsgruppe berechnet, entsprach.

Der Methoxylgehalt betrug 4,5% OCH<sub>3</sub>, was einen Gehalt von rund 20% Methylmethoxyphenol ausmachen würde.

Die öligen Phenole wurden dann über die Sulfonsäuren weiter getrennt.

15 g wurden mit 150 g Schwefelsäure 3 Stunden bei 100° sulfoniert. Dabei trat Braunfärbung ohne SO<sub>2</sub>-Entwicklung auf. Die Spaltung erfolgte nach Verdünnen mit 400 g Wasser bei verschiedenen Temperaturen unter Durchleiten von Wasserdampf. Die Phenole wurden aus dem Destillat durch Ausäthern isoliert.

Spaltung	° C	Menge in g
1.	103	0,16
2.	116	7,42
3.	128	6,71
Arbeitsverlust		0,71
		<hr/> 15,00

Die Mengen der einzelnen Spaltungsfractionen betragen, unter Abzug des Arbeitsverlustes von der eingesetzten Menge, in Prozent der öligen Anteile der Fraktionsgruppe bei

1.	1%
2.	52%
3.	<u>47%</u>
	100%

Die geringe Menge der Spaltungsfraction 1. rührt von 3,5-Dimethylphenol her, das immer bei 100° abgespalten wird.

Aus der Spaltungsfraction 2. wurde zunächst mit einer Probe von 1 g das 3,5-Dinitrobenzoat hergestellt. Es schmolz von 100—106°, konnte jedoch trotz mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol oder Butanol nicht weiter gereinigt werden.

Mit einer größeren Menge der Spaltungsfraction 2. wurde die AGS hergestellt. Sie wurde zum Teil in öliker Form erhalten. Der feste Anteil, 25% der Ausbeute, schmolz von 97—110° und ließ sich durch Temperieren auf Ton und Kristallisieren aus Benzin bis zu einer Substanz mit F 118° reinigen. Der ölige Anteil, 75% der Ausbeute, wurde durch Aufnehmen in Äther, Trocknen mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers als kristalline Masse erhalten, die, auf Ton abgepreßt, von 55—77° schmolz. Durch Temperieren auf Ton und Kristallisieren aus Benzin konnte ebenfalls die Substanz vom F 118° erhalten werden. Die vorhandene niedriger schmelzende Substanz — vom m-Äthylphenol herrührend, wie nachträglich als sicher festgestellt wurde — konnte nicht rein erhalten werden.

Die Substanz mit F 118° erwies sich als das AGS-Derivat des Kreosols, dem 4-Methyl-2-methoxyphenol.

C berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	61,30%	gefunden: 61,50%
H	6,13	6,81
OCH <sub>3</sub>	15,8	15,8

Der Mischschmelzpunkt mit der AGS des Methylmethoxyphenols, das durch Reduktion von Vanillin gewonnen worden war, zeigte keine Depression.

Im „Beilstein“ ist der Schmelzpunkt der AGS des Kreosols mit 84—85° unrichtig angegeben. — Wie später festgestellt wurde, kristallisiert die AGS aus Wasser mit 1 Mol

Kristallwasser, das beim Erwärmen um 80° abgegeben wird und ein Schmelzen vortäuschen kann. Wahrscheinlich ist auf diesen Umstand die fehlerhafte Angabe zurückzuführen. —

Wie nebenbei festgestellt wurde, läßt sich das Gemisch der Methylester der AGS von m- und p-Äthylphenol einerseits und von Kreosol andererseits durch fraktionierte Destillation im Mikroapparat nach KRELL, dessen Kolonnenenteil mit Metallwendeln gefüllt war, bei 10 Torr beachtlich gut trennen. Der Kreosol-AGS-Methylester hat einen um etwa 15° höheren Siedepunkt. m- und p-Äthylphenol lassen sich auch unter diesen Bedingungen destillativ nicht voneinander trennen.

Die Spaltungsfraction 3. erstarrte bei Zimmertemperatur kristallin, schmolz von 35–40° und erwies sich als geringfügig verunreinigtes p-Äthylphenol.

Auf Grund vorstehender Untersuchungen setzen sich die öligen Anteile der Fraktionsgruppe zusammen aus:

Spaltungsfraction 1. 3,5-Dimethylphenol	1%
2. m-Äthylphenol	32
Kreosol	20
3. p-Äthylphenol	47
	100%

Der m-Äthylphenol-Gehalt mit 32% wurde gemäß der Bestimmung des Trinitroproduktes nach STEINKOPF (s. o.) übernommen. Die 20% Kreosol ergaben sich einmal als Differenz auf die insgesamt 52% des Anteiles der Spaltungsfraction 2. und stimmten weiterhin mit den festgestellten Methoxylgehalt von 4,5% OCH<sub>3</sub> (s. o.) überein.

Auf die gesamte Menge des Xylenols berechnet, enthält die Fraktionsgruppe (33–38) in Prozent:

3,5-Dimethylphenol . . . . .	—
m-Äthylphenol . . . . .	2,8
Kreosol . . . . .	1,8
p-Äthylphenol	4,1
p-Äthylphenol als feste	} . . . 4,4
Substanz abgeschieden 0,3	
	9,0

Das 3,5-Dimethylphenol blieb wegen zu geringer Menge unberücksichtigt.

In analoger Art wurde auch die Zusammensetzung der anderen Fraktionsgruppen ermittelt.

Die erhaltenen Ergebnisse, in Prozent auf die Gesamtmenge des Xylenols angegeben, sind in Tabelle 6 aufgestellt.

Von den rund 12% unbekannt gebliebenen Phenolen sind noch etwa 5% als methoxyliert anzusehen. Das Phenol X<sub>1</sub> wurde als AGS mit F 132° erhalten. Das dazugehörige Phenol selbst siedet um 221° und dürfte daher 4-Methyl-2-äthylphenol sein. Der Schmelzpunkt der AGS vom Phenol X<sub>2</sub> entspricht dem der AGS des 2-Methyl-4-äthylphenols. — Später wurde festgestellt, daß der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat keine Depression hatte. — Die vorhandenen Thiophenole betragen auf Grund des ermittelten Schwefelgehaltes etwa 1,5%.

Die festgestellten Fremdstoffe, wie das Neutralöl mit 1,6%, die „Karbonsäuren“ mit 1,8% und die Basen mit 0,35%, wurden in die Aufstellung nicht mit eingereicht.

Die in Tabelle 7 unter Spalte a) aufgeführten Zahlen stellen das zusammengezogene Gesamtergebnis der Aufarbeitung der Fraktionen dar, unter b) ist die Zusammensetzung auf Hundertteile berechnet unter Weglassung des Destillationsverlustes in der Annahme,

Tabelle 6

Fraktion	Vorlauf	Kresol		Äthylphenol		Dimethylphenol					Kreosol	Phenol			Anteile der Fraktionen in %
		m-	p-	m-	p-	2,5-	2,4-	2,3	3,5-	3,4-		X	X <sub>1</sub> (AGS 132°)	X <sub>2</sub> (AGS 125°)	
1-3	1,3	1,3	1,3									0,6			4,5
4-5		1,4	1,3									0,3			3,0
6-7		1,5	1,3									0,2			3,0
8-10		0,7	0,6			1,0	0,9					1,3			4,5
11-15						3,4	4,1								7,5
16-19							1,6	3,4					1,0		6,0
20-22				0,5	0,5			3,0				0,5			4,5
23-26				1,5	2,8			1,7							6,0
27-32				2,7	5,1							1,2			9,0
33-38				2,8	4,4						1,8				9,0
39-44				2,0	3,3				0,9		1,3	1,0	0,5		9,0
45-48				1,8	1,7				1,7			0,8			6,0
49-50				0,8	0,6				1,2			0,2			3,0
51-53				0,3	0,2				2,4			1,6		0,2	4,5
54-55									1,5	0,3		1,2			3,0
56									1,2	2,9		0,6			4,7
57									0,9	3,3		0,5			4,7
Ins-gesamt:	1,3	4,9	4,5	12,4	18,6	4,4	6,6	8,1	9,8	6,5	3,1	11,0	0,5	0,2	91,9

Tabelle 7

	a)	b)	c)	d)
m-Kresol . . . . .	4,9	5,3	5	
p-Kresol . . . . .	4,5	4,9	5	
m-Äthylphenol . . . . .	12,4	13,5	14	18
p-Äthylphenol . . . . .	18,6	20,2	20	26
2,5-Dimethylphenol . . . . .	4,4	4,8	5	7
2,4-Dimethylphenol . . . . .	6,6	7,2	7	9
2,3-Dimethylphenol . . . . .	8,1	8,8	9	12
3,5-Dimethylphenol . . . . .	9,8	10,7	11	15
3,4-Dimethylphenol . . . . .	6,5	7,1	7	9
Kreosol . . . . .	3,1	3,4	3	4
Unbekannt gebl. Phenole . . . . .	12,3	13,4	14	
Phenol X <sub>1</sub> . . . . .	0,5	0,5		
Phenol X <sub>2</sub> . . . . .	0,2	0,2		
Verlust . . . . .	8,1			
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100</u>	<u>100</u>

daß sich der Verlust auf die ermittelten Mengen gleichmäßig verteilt, unter c) sind, zur Kenntlichmachung der verhältnismäßig unsicheren Methodik bei einer quantitativen Xylenoluntersuchung, abgerundete Zahlen angegeben.

Die Spalte d) betrifft die Bestandteile der Xylenolfraktion, für sich, ohne die Kresole und die unbekannt gebliebenen Phenole, auf Hundertteile berechnet. Danach stehen den Äthylphenolen mit zusammen 44% die Dimethylphenole mit 52% gegenüber. Als Einzelbestandteile übertreffen die Äthylphenole die einzelnen Xylenole.

Die Untersuchung von kompliziert zusammengesetzten Phenolen wird bei der Mengenermittlung erschwert durch den Umstand, daß es keine exakten Verfahren gibt. Die Mengenangaben dürften jedoch trotz der noch vorhandenen Unsicherheit einen Überblick über die Zusammensetzung einer Xylenolfraktion aus Braunkohlenteer gestatten.

### 5. Zusammenfassung

Es wurde ein technisches Xylenol, das als Fraktion betriebsmäßig von einem mitteldeutschen Verarbeitungswerk aus Braunkohlen-Schwelteer-Phenolen (Espenhainer Rohsäure) destilliert worden war, auf seine Zusammensetzung nach Art und Menge der Inhaltsstoffe untersucht. Nach vorbereitender Feindestillation des Xylenols wurden die einzelnen Fraktionen, gegebenenfalls nach Abtrennung kristalliner Ausscheidungen und deren besonderer Verarbeitung, sulfoniert, anschließend durch fraktionierte Spaltung der Phenolsulfonsäuren mit Wasserdampf bei Temperaturen zwischen 100–150° C in Spaltungsfractionen weiter aufgetrennt und diese über Derivate identifiziert.

Das Ergebnis der Ermittlungen wird nachstehend mit abgerundeten Prozentzahlen wiedergegeben

m-Kresol . . . . .	5	2,3-Dimethylphenol . . . . .	8
p-Kresol . . . . .	5	3,5-Dimethylphenol . . . . .	10
m-Äthylphenol . . . . .	12	3,4-Dimethylphenol . . . . .	7
p-Äthylphenol . . . . .	19	Kresol . . . . .	3
2,5-Dimethylphenol . . . . .	4	unbekannte Phenole . . . . .	12
2,4-Dimethylphenol . . . . .	7	Arbeitsverlust (Rest auf 100) . . . . .	8

*Leipzig, Institut für organisch-chemische Industrie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Mai 1954.