

Die Inhaltsstoffe der Neutralöle aus mitteldeutschen Braunkohlenteerkresolen

VON FRIEDRICH WILHELM BECKHAUS

Inhaltsübersicht

Aus einer m,p-Kresolfraktion wurden Neutralöle durch alkalische Wasserdampfdestillation gewonnen. Die Behandlung mit Phthalsäureanhydrid und die anschließende Umsetzung mit GIRARD-Reagenz P erbrachte eine Auftrennung in Alkohole, Ketone und Äther, von denen die vorherrschenden Verbindungen nach fraktionierter Destillation identifiziert werden konnten.

Einleitung

Im Gegensatz zu synthetischen Phenolen enthalten Phenole aus Teerölen oder Schwelwässern geringe Mengen Verunreinigungen, die unter dem Namen Neutralöle zusammengefaßt werden. Bekanntlich unterwirft man die durch Extraktion der Phenole aus Teerölen mit Natronlauge erhaltene Phenolatlauge einer Klardampfung, um gelöste Neutralöle möglichst weitgehend zu entfernen. Über die in Rohphenolölen aus Phenosolvanextrakten verbleibenden Basen und Neutralöle gibt eine Arbeit von F. NERDEL und R. KAYSER¹⁾ Aufschluß.

S. PREISS²⁾ hatte in einer mitteldeutschen Braunkohlenteerxylenolfraktion Phenoläther gefunden. Uns interessierte die chemische Natur der nach der Rektifikation der Rohphenolöle aus Braunkohlenteeren in der m,p-Kresolfraktion enthaltenen Neutralöle.

Untersuchungsgang

Der Neutralölgehalt technischer m,p-Kresolfractionen beträgt etwa 0,1%. Die Zusammensetzung dieser Öle wurde unseres Wissens bisher nicht untersucht.

Die Gewinnung von Neutralölen für die geplanten Untersuchungen erfolgte in drei Stufen³⁾. 1,2 t einer m,p-Kresolfraktion lieferten nach

¹⁾ F. NERDEL u. R. KAYSER, Brennstoff-Chem. **38**, 167 (1957).

²⁾ S. PREISS, J. prakt. Chem. [4] **1**, 177 (1955).

³⁾ Vgl. F. W. BECKHAUS, Dissertation, Greifswald 1958.

dem Druck-Sodaverfahren⁴⁾ 37,5 kg Kondensatöl⁵⁾ und 79,5 kg Kondensatwasser⁵⁾. Durch Wasserdampfdestillation unter Zusatz von Natronlauge wurden daraus 1,606 kg phenolhaltige Neutralöle gewonnen, die wir in Äther lösten. Mit verdünnter Schwefelsäure entzogen wir zunächst der Lösung die Basen⁶⁾ und anschließend mit Alkali erneut Phenole⁷⁾. Demselben Reinigungsweg unterwarfen wir den Ätherextrakt aus dem Destillatwasser.

Die Analyse des Neutralöls zeigte neben Äthern die Anwesenheit von Sauerstoff- und Schwefelverbindungen. Durch Entschwefeln mit RANEY-Nickel ließen sich die Schwefelverbindungen als Thiokresol- oder Thiobenzyläther charakterisieren. Durch Bestimmung der OH- und CO-Zahl konnte gezeigt werden, daß als Sauerstoffverbindungen außer Äthern auch Alkohole und Ketone vorhanden waren.

Die Identifizierung von Einzelsubstanzen aus einem so heterogenen Gemisch erfolgt nach STAUDINGER⁸⁾ zweckmäßigerweise so, daß zunächst auf chemischem Wege eine Trennung in Stoffgruppen durchgeführt wird. Diese lassen sich dann mit physikalischen Methoden weiter auftrennen.

Zur Abscheidung der Alkohole wurde das Neutralöl mit Phthalsäureanhydrid behandelt und die dabei entstandenen Phthalsäurehalbestere mit Sodalösung extrahiert. Die durch Verseifung gewonnenen Alkohole reichten mengenmäßig für eine Feinfraktionierung nicht aus. In den durch Destillation in einer Mikrokolonne erhaltenen 5°-Fraktionen wurden Brechungsindex, OH- und Br-Zahl bestimmt. Aus den aufgenommenen Infrarotspektren ergab sich die Anwesenheit aliphatischer, primärer, zum Teil ungesättigter Alkohole. Zur weiteren Identifizierung wurden einzelne Fraktionen mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid umgesetzt.

Die Gewinnung der Ketone aus dem alkoholfreien Neutralöl erfolgte mittels GIRARD-Reagenz P. Die Feindestillation über eine Füllkörper-

⁴⁾ R. BEMMANN, DDR-Pat. Nr. 12135, Freiburger Forschungsh. Ausg. A 51, 89 (1956), Chem. Techn. 8, 578 (1956).

⁵⁾ Begriffserklärung s. 4).

⁶⁾ Die Analyse des Basengemisches ergab, daß in der m,p-Kresolfraction hauptsächlich α -Pikolin enthalten ist, daneben wurde Pyridin und 2,6-Lutidin identifiziert. β - und γ -Pikolin sind nicht anwesend. Anilin konnte durch Farbreaktionen nachgewiesen werden.

⁷⁾ Die Untersuchungen zeigten, daß die Hauptbestandteile dieser Phenole die aus alkalischen Lösungen leichtflüchtigen Phenole 2,6-Dimethylphenol (Kp. 201°) und o-Äthylphenol (Kp. 205°) sind.

⁸⁾ H. STAUDINGER, Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. Springer-Verlag Berlin, 6. Aufl. 1955.

kolonne mit etwa 35 theoretischen Böden war mit einer starken Zersetzung verbunden. In der Mehrzahl der Ketonfraktionen sprachen Brechungsindex und Infrarotspektrum neben dem Siedepunkt für Mono-methyl-cyclopentenone, was durch Permanganatoxydation sowie durch Fällung der Semicarbazone und 2.4-Dinitrophenylhydrazone weiter untermauert werden konnte.

Hauptbestandteil des nach der Abtrennung der Alkohole und Ketone verbliebenen Restneutralöles waren Schwefelverbindungen und Äther. Der Abbau mit RANEY-Nickel lieferte als Hauptprodukte Toluol und Methan, der Abbau mit Bromwasserstoffsäure schwefelarme Phenole und Methylbromid. Das demnach hauptsächlich vorliegende Gemisch aus Thiokresol- bzw. Thiobenzyl- und Phenolmethyläthern wurde wie die Ketone feinfraktioniert. Die Infrarotspektren aus verschiedenen Fraktionen ließen in den ersten noch Ketone erkennen, während in den letzten Phenole enthalten waren. Verschiedene Phenoläther lagen in mittleren Fraktionen vor. Nach Spaltung mit Bromwasserstoffsäure wurden die ihnen zugrunde liegenden Phenole identifiziert. Die Anwesenheit von m- und p-Thiokresolmethyläther wurde durch Aufnahme der UR-Spektren der reinen Verbindung⁹⁾¹⁰⁾ bewiesen.

Tabelle 1

	Nr. der Fraktionen	Kp. der Fraktionen	n_D^{20} der Fraktionen	identifiziert durch
Alkohole n-Octylalkohol	4—6	185—200° C	1,4420 bis 1,4434	UR-Spektrum 3.5-Dinitrobenzoat
Ketone 3-Methylcyclopenten- 2-on-(1)	9—13	73,4—74,8/ 74,8/50mm Hg	1,4692 bis 1,4698	Permanganatoxydation → CO ₂ + Bernsteinsäure Semicarbazone 2.4-Dinitrophenyl- hydrazon
Äther m-Kresolmethyläther p-Kresolmethyläther	8—16	62,2/10mm Hg	1,5097 bis 1,5115	UR-Spektrum Kresoxyessigsäuren
m-Äthylphenolmethyl- äther	21	73,8/10mm Hg bis 79,0/12mmHg	1,5103	m-Äthylphenoxy- essigsäure
m-Thiokresolmethyläther p-Thiokresolmethyläther	29	90,5—90,8/ 12 mm Hg	1,5590	UR-Spektrum UR-Spektrum

⁹⁾ D. S. TARBELL, D. K. FUKUSHIMA, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1456 (1946).

¹⁰⁾ K. AUWERS, F. ARNDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 537 (1909).

Die Tab. 1 enthält die identifizierten Verbindungen und die Fraktionen, aus denen sie isoliert wurden.

Beschreibung der Versuche

Gewinnung der Neutralöle

Isolierung der Neutralöle: In einer kleintechnischen Apparatur zur Phenolölsreinigung nach dem Druck-Sodaverfahren⁴⁾ wurden in 19 Ansätzen je etwa 60–70 kg technisches m,p-Kresol (N 0,10%; S 0,036%) mit der vierfachen Menge 10proz. Soda-lösung umgesetzt. Im Destillat trennte sich Kondensatöl und -wasser. Letzteres diente jeweils zur Verdünnung der zurückgewonnenen Karbonatlauge für die nächsten Ansätze. Die aus 1261 kg Kresol insgesamt erhaltenen 37,5 kg Kondensatöl wurden mit den 79,5 kg Kondensatwasser aus den letzten Ansätzen unter Zusatz einer Lösung von 15 kg Ätznatron in 13 l Wasser vereinigt.

Diese Mischung destillierten wir in einer 220-l-Blase und führten das Destillat über einen Separator in den Siedebehälter zurück. Das sich im Separator abscheidende Öl wurde abgetrennt (1,135 kg: N 2,17%; S 2,18%). Nach 6 Stunden bestand es zum überwiegenden Teil aus Phenolen (0,471 kg: N 1,65%; S 0,44%; Dichte > 1). Zur Gewinnung wasserlöslicher Anteile wurde daraufhin die Hauptmenge des Wassers abgetrieben (50,5 kg Destillatwasser).

Das Destillatwasser behandelten wir in einem 10-l-Perforator nach Sättigung mit Kochsalz mit Äther, der anschließend über eine 1-m-Kolonnen abdestilliert wurde. Als Rückstand hinterblieben 480 g (N 0,52%; S 0,050%).

Reinigung der Neutralöle: Jeweils etwa 500 g Rohneutralöl wurden in 2 l Äther gelöst und mit 20proz. Schwefelsäure geschüttelt. Nach Verjagen des Äthers erfolgte eine Behandlung des Rückstandes mit CLAISEN-Alkali (1 Mol KOH auf 100 g Rückstand) und Extraktion der Neutralöle mit Benzol. Die Reinigung des Rückstandes aus dem Ätherextrakt des Destillatwassers geschah analog, nur wurde statt CLAISEN-Alkali 20proz. Natronlauge angewandt und dementsprechend in ätherischer Lösung gearbeitet.

Nach Abdestillieren der Lösungsmittel aus den einzelnen Ansätzen über eine 1-m-Silbermantelkolonne bis zu einer Badtemperatur von 100°C hinterblieben insgesamt 1394 g benzolhaltige Neutralöle.

OH-Zahl 23,4 CO-Zahl 56,7.

Durch erneute Destillation bis zu einer Badtemperatur von 130°C gingen nochmals 641 g Benzol über. Im Rückstand verblieben 753 g Neutralöl.

Untersuchung der Neutralöle

Entschwefelung eines Neutralöles¹¹⁾: 10 g eines Neutralöles wurden 45 Minuten mit 45 g RANEY-Nickel in 250 ml Methanol zum Sieden erhitzt. Die Destillation über eine 80-cm-Silbermantelkolonne bei einem Rücklaufverhältnis von 1:25 lieferte eine Fraktion vom Kp. 63–64°C, aus der sich durch Zusatz von Wasser etwa 2 ml Toluol abschieden, das durch den Siedepunkt von 110°C und das UR-Spektrum identifiziert wurde.

Nach Filtration vom Nickel und Abtreiben des Methanols wurde der Rückstand destilliert. Die Ausbeute betrug 4 ml vom Kp.₂₅ 65–90°C.

¹¹⁾ Für diesen Versuch wurde ein aus Untersuchungen von R. BEMMANN stammendes, basenhaltiges Neutralöl eingesetzt.

Eingesetztes Neutralöl: Kp. 143–233° C

C 73,43% H 8,63% O 8,66% N 1,74% S 7,94% OCH₃ 7,24%

entschwefeltes Neutralöl:

C 76,23% H 10,37% O 12,94% N 0,61% OCH₃ 14,66%

Isolierung der Alkohole: 753 g Neutralöl wurden mit 135 g Phthalsäureanhydrid (0,9 Mol) unter Zusatz von 1 g Kaliumcyanid 4 Stunden auf 130° C erhitzt. Die Extraktion der sauren Phthalsäureester geschah nach Zusatz von 3 l Äther mit 2 n Sodalösung. Die Auszüge wurden mit Natronlauge gekocht und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieben 37 g Rückstand, die im Vakuum destilliert 28 g vom Kp.₃₉ 110 bis 130° C ergaben; n_D^{20} 1,4429.

C 74,02% H 12,75% O 13,22% Br-Zahl 32,6 OH-Zahl 395.

20,5 g Alkohole zerlegten wir destillativ in 5°-Fraktionen.

n-Octyl-3.5-dinitrobenzoat, isoliert, Schmp. 60° C, Misch.-Schmp. 60° C.

C₁₅H₂₀O₆N₂ (324,3)

ber.: C 55,54%; H 6,22%; O 29,60%; N 8,64%;

gef.: C 55,43%; H 6,33%; O 29,39%; N 8,56%.

Isolierung der Ketone: Nach Extraktion der Phthalsäuremonoester wurde die ätherische Lösung der alkoholfreien Neutralöle eingedampft und der Rückstand von 707 g getrocknet.

Diesen kochten wir mit 562 g Pyridiniumacethydrizidchlorid (3 Mol), 300 g Eisessig (5 Mol) in 3 l Methanol eine Stunde am Rückfluß und gossen nach dem Erkalten in 4 kg Eiswasser, dem 238,5 g Soda (2,25 Mol) beigemischt waren. Der Ätherextrakt aus dieser Lösung enthielt die nichtketonischen Substanzen.

Nach der Verseifung mit 666 g konz. Schwefelsäure (6,5 Mol) in der Kälte erfolgte nach 20 Stunden die Extraktion der Ketone mittels Äther. Nach Verjagen von Äther und Methanol aus den entsäuerten Extrakten über eine 1-m-Kolonne hinterblieben 500 ml wasserhaltige Ketone. Geringe Mengen Ketone wurden durch destillative Aufarbeitung der sauren Pyridiniumacethydrizidlösung aus der dabei anfallenden Methanolfraction über die Oxime abgetrennt und mit den ersteren vereinigt. Nach Trocknung und Destillation betrug die Ausbeute 136 g, die fraktioniert wurden.

Semicarbazon des 3-Methylcyclopenten-2-on-(1), isoliert, Schmp. 223° C, Misch.-Schmp. 223° C.

C₇H₁₁ON₃ (153,2)

ber.: O 10,45% N 27,43%; gef.: O 11,08% N 27,15%.

2.4-Dinitrophenylhydrazon des 3-Methylcyclopenten-2-on-(1)¹²⁾ wurden mit 17,5 ml 5proz. phosphorsaurer Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt und der Niederschlag aus Essigester umkristallisiert. Rote Blättchen, Schmp. 217° C.

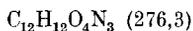
C₁₂H₁₂O₄N₃ (276,3)

ber.: C 52,17%; H 4,38%; O 23,17%; N 20,28%;

gef.: C 51,90%; H 4,46%; O 23,14%; N 20,25%.

¹²⁾ GODCHOT u. TABOURY, C. R. Acad. Sci. Paris 156, 1780 (1913).

2,4-Dinitrophenylhydrazon des 3-Methylcyclopenten-2-on-(1), isoliert, Schmp. 217° C, Misch.-Schmp. 217° C.



ber.: C 52,17%; H 4,38%; O 23,17%; N 20,28%;

gef.: C 51,95%; H 4,54%; O 23,64%; N 20,00%.

Isolierung der Äther: Aus dem Diäthylätherextrakt der nicht-ke-tonischen Substanzen wurden, nach Entfernen von Diäthyläther, Methanol und Wasser, 511 g Rückstand erhalten. Durch Destillation bei 30 mm ergaben sich 439 g „Äthergemisch“ vom Kp.₃₀ 80—143° C.

C 76,64%; H 8,16%; O 10,28%; S 4,75%; OCH₃ 11,62%.

Ätherspaltung: 10 g „Äthergemisch“ wurden in 40 ml Eisessig mit 200 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure zum Sieden erhitzt und die entweichenden Alkylbromide in einer Kühlfalle kondensiert.

Die entstandenen Phenole extrahierten wir mit Äther und reinigten sie über die Phenolate.

Ausbeute 6,5 g.

C 73,60%; H 8,76%; O 17,06%; S 0,71%.

Die aus dem Kühlfallenprodukt durch Umsetzung mit Trimethylamin erhaltenen Alkylammoniumbromide wurden mit abs. Alkohol getrennt.

Ausbeute an Tetramethylammoniumbromid 5,6 g.

Ausbeute an Trimethyläthylammoniumbromid 0,6 g.

Entschwefelung: 20 g „Äthergemisch“ wurden mit 100 g RANEY-Nickel in 500 ml Methanol 1 Stunde zum Sieden erhitzt und die freiwerdenden Gase in evakuierte Gaswürste abgezogen.

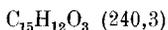
Gasanalyse:

H₂ 71,44%; N₂ 13,63%; O₂ 2,70%;

CH₄ 8,89%; C₂H₆ 0,17%; C₃H₈ 0,44%.

C₄H₁₀ 0,08%, nicht kondensiertes Methanol-Toluol-Acetrop 2,63%.

Bei der destillativen Aufarbeitung enthielten die ersten Fraktionen Toluol, Kp. 111° C. Identifiziert wurde es als 4'-Methyl-benzophenoncarbonsäure-(2), Schmp. 137° C, Misch.-Schmp. mit autentischem Material 137—138° C.



ber.: C 74,98%; H 5,04%; O 19,98%;

gef.: C 74,67%; H 5,10%; O 20,02%.

Fraktionierte Destillation: 400 ml „Äthergemisch“ zerlegten wir destillativ in 33 Fraktionen von je 10 ml. Die Analysen der Fraktionen 12, 22 und 29 enthält Tab. 2.

Tabelle 2

Fraktion Nr.	Kp.	C	H	O	S	OCH ₃
12	Kp. ₁₀ 62,2	78,34	8,25	13,52	—	20,60
22	Kp. ₁₂ 79,0—81,2	77,92	8,89	11,00	2,54	14,51
29	Kp. ₁₂ 90,5—90,8	74,01	7,52	—	14,96	—

m-Kresoxyessigsäure, isoliert, Schmp. 99° C, Misch.-Schmp. 101—102° C.

$C_9H_{10}O_3$ (166,2)

ber.: C 65,05%; H 6,07%; O 28,89%;

gef.: C 64,91%; H 6,11%; O 28,67%.

p-Kresoxyessigsäure, isoliert, Schmp. 136° C, Misch.-Schmp. 136° C.

$C_9H_{10}O_3$ (166,2)

ber.: C 65,05%; H 6,07%; O 28,89%;

gef.: C 65,04%; H 6,05%; O 28,45%.

m-Äthylphenoxyessigsäure, isoliert, Schmp. 75—76° C, Misch.-Schmp. 75 bis 76° C.

$C_{10}H_{12}O_3$ (180,2)

ber.: C 66,65%; H 6,71%; O 26,64%;

gef.: C 66,50%; H 6,77%; O 26,94%.

Leuna, Analytisches Laboratorium des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juni 1959.