

Untersuchung der Carbonsäuren mitteldeutscher technischer Rohphenolöldestillationsrückstände

VON KLAUS DIETZSCH

Inhaltsübersicht

Die auf Braunkohlenbasis in Mitteldeutschland anfallenden technischen Rohphenolöldestillationsrückstände enthalten neben größeren Mengen an Alkylphenolen u. a. Bestandteilen etwa 5% Carbonsäuren in Form der Natriumsalze. In der vorliegenden Arbeit wird über die Zusammensetzung dieser Carbonsäuren berichtet. Die Carbonsäuren wurden nach zwei etwas verschiedenen Methoden aus zwei in Leuna angefallenen technischen Rohphenolöldestillationsrückständen gewonnen, indem einmal die Carbonsäuren in Form ihrer Natriumsalze mit Wasser extrahiert und die daraus gewonnenen Carbonsäuren destillativ zerlegt wurden, während aus einer anderen Probe die Carbonsäuren durch Extraktion mit Sodalösung und anschließender Veresterung über die Methylester destillativ aufgetrennt wurden. Die nach beiden Methoden erhaltenen Destillatfraktionen wurden neben anderen Untersuchungsmethoden dem Abbau nach SCHMIDT mit Stickstoffwasserstoffsäure unterworfen und die erhaltenen Amine papierchromatographisch charakterisiert. Die Analysenergebnisse stimmen dabei prinzipiell überein, lediglich bei der Untersuchung der Carbonsäuren über die Methylester wurden noch in Form der Amine eine größere Menge an C_{10} - und geringe Anteile an C_{11} -Carbonsäuren gefunden. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß in den in Leuna anfallenden technischen Rohphenolöldestillationsrückständen die Anwesenheit der Carbonsäuren bis C_{11} nachgewiesen werden konnte und die Säuren vorwiegend aliphatischer Natur sind. Höhere Fettsäuren ab Laurinsäure konnten nicht gefunden werden, die niederen Säuren unterhalb der Valeriansäure (C_2 -, C_3 - und C_4 -Säuren) sind nur in geringen Mengen enthalten (Gesamtmenge unter 4%). Die Hauptanteile der isolierten Carbonsäuren bilden auf Grund des SCHMIDT-Abbaues und den dabei papierchromatographisch nachgewiesenen Aminen die C_7 -, C_8 - und C_9 -Säuren, das Maximum liegt bei den C_8 -Säuren.

Einleitung

Bei der destillativen Aufarbeitung der Rohphenolöle auf Reinprodukte fallen in den Leuna-Werken in erheblichem Umfang Destillationsrückstände an, die noch eine große Menge an Alkylphenolen neben anderen Bestandteilen enthalten. Vom Standpunkt ihrer Inhaltsstoffe aus stellen diese Destillationsrückstände noch wertvolle, bisher nur unzureichend genutzte Rohstoffe dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Carbonsäurebestandteile dieser Rohphenolöldestillationsrückstände näher charakterisiert.

I. Kurze Beschreibung der Technologie der Rohphenolöldestillation

Als Rohstoffe dienen die in Espenhain, Zeitz und Leuna erzeugten Rohphenolöle. Außerdem werden die in anderen Werken anfallenden Phenolsolvanextrakte in Leuna ebenfalls auf Rohphenolöle aufgearbeitet und unabhängig von ihrer Herkunft gemeinsam zur Phenoldestillation eingesetzt. Die je nach Herkunft etwa 25–60% Phenol und etwa 30–50% Kresole enthaltenden Rohphenolöle werden unter vermindertem Druck einer destillativen Entwässerung unterzogen. Aus den entwässerten Rohphenolölen wird in einer Vorzerlegungskolonne die Hauptmenge der Carbonsäure im Vakuum abgetrennt. Das zurückbleibende carbonsäurearme Kresolkonzentrat – der Vorzerlegungssumpf – wird im Vakuum weiter ausdestilliert und dabei die Hauptmenge der Kresole abgetrennt. Der hierbei anfallende Destillationsrückstand, der noch geringe Kresolmengen und die höheren Alkylphenole enthält, wird einer Nachbehandlung¹⁾ mit verdünnter Schwefelsäure unterzogen. Dieser so mit Schwefelsäure behandelte Destillationssumpf wird vor dem Einsatz in einer Destillationsanlage mit 50proz. Natronlauge auf pH 8 eingestellt und in dieser weiter ausdestilliert. Zurück bleibt als Sumpf der zu untersuchende Rohphenolöldestillationsrückstand, der neben den höheren Alkylphenolen noch gewisse Mengen niedrig siedende Phenole enthält, aber aus technischen Gründen nicht weiter ausdestilliert wird. Der Vollständigkeit halber soll hier noch mit erwähnt werden, daß bei der weiteren destillativen Aufarbeitung der erhaltenen Phenolfractionen auf Verkaufsprodukte naturgemäß stets weitere Phenoldestillationsrückstände anfallen, die aber mengenmäßig gesehen im Vergleich zu diesem Hauptdestillationsrückstand von geringerer Bedeutung sind und an dieser Stelle nicht mit behandelt werden.

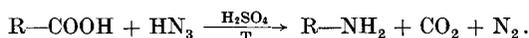
II. Untersuchungsgang

Die Carbonsäuren technischer Rohphenolöldestillationsrückstände wurden nach zwei voneinander etwas abweichenden Methoden untersucht. Einmal wurden die Carbonsäuren im technischen Rohphenolöldestillationsrückstand durch vollkommenes Ausdestillieren im Vakuum auf etwa den doppelten Wert angereichert, aus den Rückständen durch Wasserextraktion in Salzform gewonnen und nach Abtrennung von störenden Begleitstoffen durch Feindestillation zerlegt. Im anderen Fall wurden die Carbonsäuren einem technischen Rohphenolöldestillationsrückstand mit Sodalösung entzogen und das daraus isolierte Säuregemisch mit methanolischer Chlorwasserstofflösung in die Methylester überführt. Das Methylestergemisch wurde nach dem Abtrennen von Begleitstoffen

¹⁾ DP (DDR) 13048.

durch alkalische Wäsche destillativ in Fraktionen aufgetrennt. Die einzelnen Fraktionen von der Feindestillation des freien Carbonsäuregemisches und die Methylesterfraktionen wurden mittels des Abbaues nach SCHMIDT²⁾) und papierchromatographische Identifizierung der gebildeten Amine sowie nach anderen Methoden untersucht.

Die nähere Charakterisierung der Carbonsäuren durch den Abbau nach SCHMIDT beruht darauf, daß Carbonsäuren durch Umsetzung mit Natriumazid bzw. Stickstoffwasserstoffsäure und konzentrierter Schwefelsäure oder einer anderen geeigneten katalytisch wirkenden Substanz zu den um 1 C-Atom niedrigen Aminen abgebaut werden:



Die gebildeten Amine können danach papierchromatographisch näher bestimmt werden. Eine Schwierigkeit besteht darin, daß beim SCHMIDT-Abbau je nach den Bedingungen gleichzeitig auch andere geeignete reaktive Gruppen in Reaktion treten können, wie sie z. B. in ungesättigten Säuren, Hydroxysäuren und Ketosäuren vorliegen, die im Endeffekt dann zusätzlich Amine ergeben. Gleichzeitig kann man aber auch, zumindest grob, aus den papierchromatographisch gefundenen niederen Aminen abschätzen, inwieweit solche Säuren in der abgebauten Substanz vorhanden waren. Schon von J. v. BRAUN und Mitarbeiter⁴⁾ wurden Untersuchungen über ähnliche Probleme der Identifizierung der Säuren aus Braunkohlenschwelteer mit Hilfe des SCHMIDT-Abbaues durchgeführt, allerdings nicht papierchromatographisch. Nach diesen Untersuchungen soll es sich dabei im Gegensatz zu den von R. AVENARIUSS⁵⁾, durchgeführten Untersuchungen, der aus den Versuchsergebnissen die Annahme ableitete, daß in den niedrig siedenden Fraktionen Säuren der Zusammensetzung $C_nH_{2n-2}O_2$ und in den höher siedenden Fraktionen solche von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-4}O_2$ noch mit enthalten sind, ausschließlich um Verbindungen der aliphatischen Reihe (Wolfsheimer Braunkohlenschwelteer: $C_7H_{15}COOH$ bis $C_{15}H_{31}COOH$; Fresol: $C_{10}H_{21}COOH$ bis $C_{23}H_{47}COOH$) handeln. Auch auf dem Gebiet der Untersuchung der Carbonsäuren des Erdöls, der Naphthensäuren, wurde der SCHMIDT-Abbau angewandt⁶⁾.

In der Tab. 1 sind die aus der jeweiligen Säurerefraktion und in der Tab. 2 die aus den einzelnen Methylesterfraktionen mittels SCHMIDT-

²⁾ H. WOLF, *Org. Reactions* III, 307 (1946).

³⁾ v. FRANZEN u. K. KRAUCH, *Chem.-Ztg.* **79**, 738 (1955).

⁴⁾ J. v. BRAUN, E. ANTON u. K. KELLER, *Liebigs Ann. Chem.* **495**, 291–299 (1932).

⁵⁾ R. AVENARIUSS, *Angew. Chem.* **36**, 165–168 (1923).

⁶⁾ J. v. BRAUN, *Angew. Chem.* **44**, 661–664 (1931).

Abbaues und papierchromatographischer Identifizierung gefundenen Amine tabellarisch zusammengestellt. Bei der papierchromatographischen Identifizierung der Amine wurden die Aminlösungen jeweils im System n-Butanol-Eisessig-Wasser und im System 2-Äthylhexanol-Ameisensäure-Wasser getrennt, wobei im ersten System speziell die niederen Amine gut getrennt wurden, während im letzten System die höheren Amine (C₄-C₁₀) getrennt und näher identifiziert werden konnten.

In der Tab. 3 sind zur Übersicht die ermittelten R_f-Werte der als Modellsubstanzen durch SCHMIDT-Abbau der entsprechenden reinen Fettsäuren hergestellten aliphatischen Amine in den beiden verwandten Trennsystemen wiedergegeben.

Wie aus den Tabellen 1 und 2 ersichtlich ist, sind entsprechend den gefundenen Aminen in den in Leuna anfallenden technischen Rohphenolödestillationsrückständen niedere Säuren unterhalb der Valeriansäure (C₂-, C₃-, C₄-Säuren) nur in geringen Mengen enthalten. Während nach den Untersuchungen der SCHMIDT-Abbau-Produkte der Fraktionen der Feindestillation des freien Säuregemisches höhere Fettsäuren als n-Decylsäure nicht nachgewiesen werden konnten, wurden in den Fraktionen der Feindestillation des Methylestergemisches

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Zum SCHMIDT- Abbau eingesetzte Feindest.-Fraktion	gefundenes Amin entspricht im R _f -Wert etwa dem									
	C ₁ -	C ₂ -	C ₃ -	C ₄ -	C ₅ -	C ₆ -***)	C ₇ -***)	C ₈ -***)	C ₉ -	C ₁₀ - Amin
21	(×)	?	?	—	—	—	—	—	—	—
22	?	?	—	—	—	—	×	×	—	—
23	(×)	(×)	?	—	—	—	×	×	—	—
24	?	?	—	—	—	—	×	×	—	—
25	?	—	—	—	—	—	×	×	—	—
26	—	—	—	—	—	—	×	×	—	—
Rückstand	?	—	—	—	—	—	—	?	—	—

*) ? gerade wahrnehmbarer Fleck, (×) gut sichtbarer Fleck, × starker Fleck, × × sehr starker Fleck, × × × äußerst starker Fleck, ***) nicht näher identifizierte Zwischenfraktion

Tabelle 2

Gesamtergebnis der papierchromatographischen Untersuchungen der aus den Carbonsäuremethylesterfraktionen gebildeten Amine mit den beiden Verteilungssystemen Butanol-Eisessig-Wasser und 2-Äthylhexanol-Ameisensäure-Wasser

Zum SCHMIDT- Abbau eingesetzte Feindest.-Fraktion	gefundenes Amin entspricht im R _F -Wert etwa dem												
	C ₁ -	C ₂ -	C ₃ -	C ₄ -	C ₅ -	C _a .*)	C ₆ -	C _c .*)	C ₇ -	C _d .*)	C ₈ -	C ₉ -	C ₁₀ - Amin
1	?	(×)	(×)	× ×	× ×	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	?	×	× × ×	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	?	× × × ×	?	?	—	—	—	—	—	—
4	?	?	—	?	× ×	(×)	× ×	—	—	—	—	—	—
5	?	?	?	—	×	—	× × × ×	—	—	—	—	—	—
6	?	—	—	—	?	—	× × × ×	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—	× × × ×	—	—	—	—	—	—
8	?	?	—	—	—	—	× × × ×	(×)	(×)	—	—	—	—
9	?	?	—	—	—	—	× ×	(×)	×	—	—	—	—
10	?	—	—	—	—	—	× ×	(×)	× ×	—	—	—	—
11	?	?	—	—	—	—	× ×	(×)	× × × ×	—	—	—	—
12	?	?	—	—	—	—	(×)	—	× × × ×	—	—	—	—
13	?	?	—	—	—	—	?	—	× × × ×	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—	—	× × × ×	—	—	—	—
15	?	?	—	—	—	—	—	—	× × × ×	—	—	—	—
16	?	?	—	—	—	—	—	—	× × × ×	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	× × × ×	—	—	—	—
18	?	?	—	—	—	—	—	—	× × × ×	—	—	—	—
19	?	?	?	—	—	—	—	—	× × × ×	—	—	—	—
20	?	?	?	?	—	—	—	—	× × × ×	—	—	—	—
21	?	?	?	?	?	—	—	—	× × × ×	?	—	—	—
22	(×)	?	?	?	?	?	?	?	× × × ×	(×)	(×)	(×)	(×)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Zum SCHMIDT- Abbau eingesetzte Feindest.-Fraktion	C ₁ -	C ₂ -	C ₃ -	C ₄ -	C ₅ -	C ₆ -*	C ₆ -	C ₆ -*	C ₇ -	C ₈ -*	C ₈ -	C ₉ -	C ₁₀ - Amin
23	(X)	?	—	—	—	—	—	—	X X	—	X X	—	—
24	(X)	?	—	—	—	—	—	—	X X	—	X X	—	—
25	(X)	?	—	—	—	—	—	(X)	—	—	X X	—	—
26	?	?	—	—	—	—	—	—	—	—	X X	—	—
27	?	?	—	—	—	—	—	—	—	—	X X	—	—
28	(X)	?	—	—	—	—	—	—	—	—	X X	—	—
29	?	?	—	—	—	—	—	—	—	—	X X	?	—
30	?	—	—	—	—	—	—	—	—	—	X X	(X)	—
31	(X)	?	—	—	—	—	—	—	—	—	X X	(X)	—
32	(X)	?	—	—	—	—	—	—	—	—	X X	(X)	—
33	?	?	—	—	—	—	—	—	—	—	X X	X X	—
34	X	(X)	?	—	—	—	—	—	—	—	X X	X X	—
35	(X)	?	?	—	—	—	—	—	—	—	(X)	X	—
36	(X)	(X)	?	—	—	—	—	—	—	—	—	X X	—
37	X	(X)	?	—	—	—	—	—	—	—	—	X X	—
38	X	(X)	?	—	—	—	—	—	—	—	—	X X	—
39	(X)	(X)	?	—	—	—	—	—	—	—	—	X	(X)
Rückstand	(X)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	?	?

*) nicht näher identifizierte Zwischenfraktion

Tabelle 3
 Papierchromatographische Trennung von aliphatischen Aminen
 (Chromatographiepapier Niederschlag, WF 1)

Trennsystem	R _f -Wert der Amine									
	C ₁ -	C ₂ -	C ₃ -	C ₄ -	C ₅ -	C ₆ -	C ₇ -	C ₈ -	C ₉ -	C ₁₀ - Amin
n-Butanol-Eisessig- Wasser 4 : 1 : 5	0,42	0,50	0,61	0,71	0,79	0,85				
2-Äthylhexanol- Ameisensäure 4 : 1 : 5				0,07	0,14	0,30	0,52	0,74	0,86	0,90

noch Fettsäuren bis zur Undecylsäure gefunden. Beim SCHMIDT-Abbau der Säurefraktionen 4, 5, 6, 13 (Tab. 1) und der Methylesterfraktionen (Tab. 2) 3, 4, 9, 10, 11, 21, 22 wurden papierchromatographisch im System 2-Aethylhexanol-Ameisensäure-Wasser einwandfrei zwischen den im R_f-Wert den normalen aliphatischen C₅- und C₆-, C₆- und C₇- bzw. C₇- und C₈-Aminen entsprechenden Flecken weitere Amine aufgefunden, die nicht näher identifiziert wurden. Aus der Bestimmung der Jod- und Hydroxylzahl des zur Feindestillation eingesetzten Methylestergemisches ergibt sich, daß der Anteil an ungesättigten und Hydroxyverbindungen etwa 1/5 der Gesamtmenge ausmacht. Bei dem Abbau nach SCHMIDT entstehen aus diesen Verbindungen niedrigere Amine, die bei den einzelnen Fraktionen der Feindestillationen auch in unterschiedlichen Mengen (siehe Tab. 1 und 2) gefunden wurden, wobei in den dabei auftretenden niederen Aminen die niedrigsten Amine am stärksten vertreten sind.

Von den einzelnen Fraktionen der Feindestillationen wurden eine Reihe von Werten ermittelt, die für die Säurefraktionen in der Tab. 4 und für die Methylesterfraktionen in der Tab. 5 enthalten sind.

Interessant ist dabei, daß der höchste S-Gehalt bei den Säurefraktionen in den ersten Fraktionen vorhanden ist, das Maximum liegt bei 13% S in der 2. Fraktion, während bei den Methylesterfraktionen der höchste S-Gehalt in den letzten Fraktionen vorhanden ist, das Maximum bei der Fraktion 35 mit 4,7% S. Der N-Gehalt der einzelnen Fraktionen liegt unter 0,2%. Die hier nicht mit angeführten Elementaranalysen der einzelnen Fraktionen der Feindestillationen zeigen, daß die Methylesterfraktionen im Verhältnis zu den Fraktionen der Feindestillation des Carbonsäuregemisches gegenüber der Formel C_nH_{2n}O₂ nur einen relativ kleinen H-Unterschub aufweisen, was darauf hinweist, daß die Hauptanteile zumindest bis Fraktion 30 die aliphatischen Methylester sind. Bei

Tabelle 4
 Analysendaten der Carbonsäurefraktionen

Fraktion	Kochpunkt etwa °C 10 Torr	Erstarrungs- punkt °C	Brechungs- index 20 °C	Dichte 20 °C	Säure- zahl mg KoH/g	Ver- seifungs- zahl mg KoH/g	S %
Kühlfalle							
obere Ph.			1,4508		82	128	
untere Ph.			1,3392		20	25	
1	80	— 10	1,4515	1,000	293	371	4,4
2	90	— 50	1,4828	1,047	218	420	12,8
3	94	— 30	1,4678	1,001	271	390	5,6
4	99	— 23	1,4538	0,991	334	402	2,7
5	101	— 40	1,4588	0,980	318	373	2,4
6	102	— 35	1,4800	1,008	224	327	5,0
7	106	— 33	1,4658	0,979	283	343	2,7
8	108	— 20	1,4528	0,962	329	378	1,7
9	112	— 16	1,4462	0,953	352	406	1,9
10	114	— 15	1,4482	0,957	345	390	0,9
11	120	— 23	1,4571	0,975	317	376	0,9
12	122	— 27	1,4628	0,980	289	348	1,0
13	123	— 21	1,4672	0,988	271	349	1,7
14	124	— 6	1,4672	0,987	265	330	1,2
15	124	2	1,4635	0,978	291	329	1,0
16	124	5	1,4611	0,970	299	353	1,1
17	124	8	1,4572	0,963	299	360	1,1
18	124	9	1,4542	0,955	301	358	1,0
19	124	9	1,4558	0,956	271	357	1,2
20	124	8	1,4617	0,963	244	331	1,8
21	124	3	1,4663	0,968	214	304	1,9
22	124	— 2	1,4750	0,979	209	279	2,5
23	124	— 2	1,4750	0,977	226	272	2,0
24	124	— 4	1,4738	0,971	212	296	1,6
25	124	— 13	1,4803	0,978	212	277	1,5
26	127	— 21	1,4808	0,982	210	290	1,3
Rückst.					15		2,1

den Fraktionen der Feindestillation des Carbonsäuregemisches wurde ein Unterschuß von etwa 1--2 H, bei den letzten Fraktionen bis zu 3 H gegenüber dem den aliphatischen Carbonsäuren entsprechenden C—H-Verhältnis gefunden, der darauf hinweist, daß in den Fraktionen der Feindestillation des freien Carbonsäuregemisches cyclische Verbindungen vorhanden sind, die vermutlich vor allem aus nicht abgetrennten Begleitstoffen (z. B. phenolische Körper) bestehen. Zu dem gleichen Ergebnis kommt man bei der Betrachtung der Dichten und Brechungsindizes.

Tabelle 5. Analysendaten der Carbonsäuremethylesterfraktionen

Fraktion	Kochpunkt	Brechungsindex 20°C	Dichte 20°C	Säurezahl mg KOH/g	Verseifungszahl mg KOH/g	S %	Jodzahl g J/ 100 g
	Fr. 1—32 50 Torr Fr. 33—39 10 Torr °C						
1	70	1,4070	0,884	7	443	0,1	12
2	75	1,4092	0,884	7	418	0,1	9
3	80	1,4095	0,888	6	445	0,1	11
4	88	1,4096	0,888	5	420	0,1	12
5	92	1,4138	0,885	4	415	0,1	9
6	94	1,4150	0,884	3	393	0,1	19
7	94	1,4152	0,883	3	381	0,1	14
8	94	1,4152	0,885	2	379	0,2	18
9	97	1,4160	0,887	2	376	0,2	21
10	105	1,4179	0,890	2	366	0,4	21
11	108	1,4203	0,893	2	347	0,7	19
12	111	1,4240	0,891	2	344	0,7	19
13	111	1,4240	0,887	2	342	0,5	16
14	112	1,4234	0,885	2	350	0,4	16
15	112	1,4225	0,885	2	352	0,4	9
16	112	1,4222	0,885	2	355	0,4	9
17	112	1,4221	0,885	2	354	0,4	9
18	112	1,4221	0,886	2	355	0,5	10
19	112	1,4229	0,887	2	352	0,5	13
20	112	1,4232	0,888	2	352	0,6	13
21	112	1,4248	0,892	2	351	0,7	20
22	115	1,4263	0,895	2	345	1,0	21
23	125	1,4298	0,901	2	329	1,2	22
24	126	1,4300	0,901	2	330	1,3	23
25	126	1,4302	0,896	3	333	1,5	24
26	127	1,4294	0,895	3	325	1,6	22
27	128	1,4302	0,896	4	326	1,7	20
28	128	1,4306	0,895	4	326	1,7	21
29	129	1,4323	0,999	4	326	1,6	23
30	130	1,4349	0,904	4	323	1,8	26
31	131	1,4362	0,908	5	316	1,8	30
32	137	1,4408	0,894	6	307	1,9	31
33	100	1,4421	0,915	8	299	1,9	32
34	102	1,4511	0,935	27	312	3,6	36
35	107	1,4629	0,956	30	308	4,7	40
36	111	1,4661	0,957	28	294	4,3	43
37	112	1,4663	0,949	27	265	3,3	55
38	114	1,4688	0,948	29	264	3,0	45
39	116	1,4722	0,952	38	239	2,9	52
Rückstd.	—	1,6720	—	54	181	2,0	46

Diese liegen für reine Fettsäuren zu hoch und zeigen, wie auch andere gemessene Konstanten (Tab. 4), starke Unregelmäßigkeiten. Bei den Methylesterfraktionen sind die Schwankungen schon wesentlich geringer, obwohl auch hier die Dichten und Brechungsindizes noch etwas über denen liegen, die aus den bei den papierchromatographischen Untersuchungen gefundenen Aminen zu erwarten sind. Bemerkenswert ist das Vorhandensein von esterartigen Verbindungen in den Säurefraktionen, besonders hoch wieder in der 2. und 3. Fraktion (siehe Tab. 4), die gleichzeitig den höchsten S-Gehalt aufweisen. Diese Esterzahlen sind dadurch erklärbar, daß während der Isolierung und Aufarbeitung des Säuregemisches eine teilweise Veresterung der Säuren mit Hydroxyverbindungen erfolgte. Es ist schon längere Zeit bekannt, daß z. B. Naphthensäuren verschiedene Begleitstoffe sehr stark festhalten und nur schwierig von diesen zu trennen sind^{4) 6)}. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Trennung und Charakterisierung der im technischen Rohphenolödestillationsrückstand enthaltenen Carbonsäuren über die Methylester erwartungsgemäß etwas besser verläuft, als über die freien Carbonsäuren, insbesondere sind die Ester besser von Begleitstoffen zu reinigen. Nachgewiesen werden konnten in Form der Amine im technischen Rohphenolödestillationsrückstand die Carbonsäuren bis C₁₁, wobei das Maximum bei den C₈-Carbonsäuren liegt.

III. Beschreibung der Versuche

Analyse der als Ausgangsprodukte vorgelegenen techn. Rohphenolödestillationsrückstände:

	Produkt für 1. Versuch	Produkt für 2. Versuch
H ₂ O-dan pfflüchtige Carbonsäuren (berechnet mit M = 150)	3,5%	4,0%
Neutralöle (Kreislaufapparatur)	2,76%	1,84%
Wassergehalt	0,5%	0,3%
Asche (als Na ₂ SO ₄)	6,10%	5,06%
Viskosität in ENGLER-Graden bei + 50°C.	190	300
Dichte bei 50°C	1,107	1,103
Pyridine	0,25%	0,26%
Flammpunkt	134 °C	167 °C
Stockpunkt	— 2 °C	15 °C
N-Gehalt	0,34%	0,48%

1. Isolierung, Zerlegung und Identifizierung des Carbonsäuregemisches

14 kg Rohphenolödestillationsrückstand wurden portionsweise in 5-l-Dreihalschliffkolben bei 6 Torr ausdestilliert. Als Destillat und Rückstand fielen dabei je 50% an.

Praktisch die gesamten Carbonsäuren waren im Rückstand in Salzform vorhanden. Der Gehalt an wasserdampfflüchtigen Carbonsäuren (berechnet mit $M = 150$) betrug im Destillat 0,4%, an wasserdampfflüchtigen Neutralölen (bestimmt in Kreislaufapparatur) 5,3%.

Analyse des Rückstandes

Wasserdampfflüchtige Carbonsäuren (berechnet mit $M = 150$)	6,3%
Neutralöle (Kreislaufapparatur)	0,4%
Asche (als Na_2SO_4)	12,2%
N-Gehalt	0,48%

Isolierung des Carbonsäuregemisches

Die zerkleinerten spröden schwarzen Labordestillationsrückstände wurden mit der 4fachen Wassermenge 4 Stunden unter Rückfluß ausgekocht. Nach dem Erkalten wurde vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Das angesäuerte Filtrat wurde zweimal mit je der Hälfte Äther extrahiert und die vereinigten Ätherextrakte zweimal mit 10proz. Sodalösung ausgeschüttelt. Diese Sodauszüge wurden nach dem Ansäuern mit Salzsäure vereinigt und zweimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther auf dem Dampfbad abdestilliert. Als Extraktionsrückstände verblieben 919 g noch etwas Äther enthaltenes Carbonsäuregemisch.

Analyse des isolierten Säuregemisches

H_2O -dampfflüchtige Carbonsäuren (berechnet mit $M = 150$)	39,1%
Säurezahl	153
Verseifungszahl	216
Dichte bei 20 °C	1,071.

Siedeanalysen nach ENGLER: angew. 100 ml, Barometer 763 Torr:

SB	5	10	20	30	40	50	60	70	74	ml
	62	90	216	229	231	236	242	255	280	281 °C

Elementaranalyse der Hauptfraktion 216—281 °C der Siedeanalyse:

C	H	O	N	S	Halogen
64,30	9,39	23,58	0,76	1,94	0,02%

Elementaranalyse des Siedeanalysenrückstandes:

C	H	O	N	S	Halogen
79,28	5,57	11,18	1,46	2,30	0,02%

Die Ausbeute an isolierten Carbonsäuren betrug 82% (bezogen auf die vor der Wasserextraktion im Rückstand enthaltenen wasserdampfflüchtigen Carbonsäuren), im extrahierten Rückstand verblieben 10%.

Feindestillation des isolierten Carbonsäuregemisches

650 ml des isolierten Carbonsäuregemisches wurden bei 10 Torr in einer 600×25 mm Füllkörpersäule mit 2×2 mm V_2A -Wickelfüllung bei einer Belastung der Kolonne von

3 ml/Min. und einer Destillatabnahme von 6 ml/Std. durch Feindestillation in 10-ml-Fractionen zerlegt. Als Rückstand verblieben 210 g einer festen spröden schwarzen Masse.

Ausführung des SCHMIDT-Abbaues

0,5 g der jeweiligen Fraktion des Carbonsäuregemisches wurden in einem 100-ml-Erlenmeyer eingewogen, mit 20 ml Chloroform (mit Natriumbisulfidflösung gereinigt und über Natriumsulfat getrocknet) und 5 ml konzentrierte Schwefelsäure versetzt. Zu dieser Mischung wurden bei Zimmertemperatur portionsweise 0,25 g Natriumazid unter Umschütteln zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend im Wasserbad am Rückflußkühler bis zum Siedepunkt des Chloroforms erwärmt und 1 Std. am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit 50 ml Wasser versetzt, die Chloroformphase im Scheidetrichter abgetrennt, das Chloroform aus dieser auf dem Dampfbad abgedampft und der Rückstand mit der wäßrigen Phase vereinigt. Nach 5stündigem Kochen wurden der Lösung 30 ml Wasser zugesetzt, 60 ml abdestilliert und die gebildeten Amine durch Zugabe von 125 ml 20proz. Kalilauge in Freiheit gesetzt. Die Amine wurden durch Abdestillieren von zweimal jeweils 10 ml in mit je 5 ml Eisessig beschickten Vorlagen (der Vorstoß tauchte in den Eisessig ein) als essigsäure Lösungen für die papierchromatographischen Untersuchungen gewonnen.

Papierchromatographische Trennung der Amine

Je 0,02 ml der essigsäuren Aminlösungen wurden auf Chromatographiepapier Niederschlag WS 1 aufgetragen und mit den beiden in Tab. 3 angegebenen Trennsystemen, Butanol-Eisessig-Wasser 4:1:5 und 2-Äthylhexanol-Ameisensäure-Wasser 4:1:5, absteigend entwickelt. Die Amine wurden durch Ansprühen mit äthanolischer Ninhydrinlösung und anschließendem Trocknen der Chromatogramme im Trockenschrank bei 100°C sichtbar gemacht. Zur besseren Zuordnung der jeweiligen Aminflecken wurden auf den Papierstreifen neben der unbekanntem Aminlösung stets ein Gemisch unter gleichen Bedingungen aus Fettsäuren durch SCHMIDT-Abbau hergestellter definierter Amine mit aufgetragen. Die Ergebnisse der papierchromatographischen Amintrennung sind in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßt. Vor der Destillation des isolierten Carbonsäuregemisches wurde von einer Probe in Form der daraus hergestellten trockenen Natriumsalze in der oben beschriebenen analogen Weise der SCHMIDT-Abbau durchgeführt und die erhaltenen Amine papierchromatographisch getrennt. Das Ergebnis ist in Tab. 6 zusammengefaßt. Aus einem anderen in den Phenolbetrieben angefallenen technischen Rohphenolödestillationsrückstand wurde eine kleine Menge Carbonsäuregemisch durch Benzolextraktion an Stelle des Ausziehens mit Äther gewonnen, durch Eindampfen in Gegenwart entsprechender Laugenmengen die trockenen Natriumsalze gewonnen und aus diesen die Amine dargestellt und aufgetrennt. Das papierchromatographische Analyseergebnis ist in der zweiten waagerechten Spalte der Tab. 6 aufgenommen. Beide Ergebnisse sind praktisch gleich und stimmen mit dem Gesamtergebnis des SCHMIDT-Abbaues der durch Feindestillation erhaltenen einzelnen Carbonsäurefraktionen gut überein.

2. Isolierung, Zerlegung und Identifizierung der Carbonsäuren über die Methylester

16 kg Rohölphenoldestillationsrückstand, die im Perforator durch mehrtägige Ätherextraktion im alkalischen Medium von Neutralstoffen und Basen befreit wurden, wurden portionsweise in Äther aufgenommen und je zweimal mit 10proz. Sodalösung extrahiert.

Tabelle 6

Papierchromatographische Untersuchungen der aus verschiedenen Rohphenolöldestillationsrückständen isolierten Säuregemischen beim SCHMIDT-Abbau gebildeten Amine mit den beiden Verteilungssystemen Butanol-Eisessig-Wasser und 2-Äthylhexanol-Ameisensäure-Wasser

Zum SCHMIDT-Abbau eingesetztes Produkt	gefundenes Amin entspricht im R_f -Wert etwa dem									
	C ₁ -	C ₂ -	C ₃ -	C ₄ -	C ₅ -	C ₆ -	C ₇ -	C ₈ -	C ₉ -	C ₁₀ -Amin
zur Feindestillation eingesetztes Carbonsäuregemisch in Form der Natriumsalze	(×)	?	?	(×)	(×)	×	×	(×)	?	—
mittels Benzolextraktion aus anderem Rohphenolöldestillationsrückstand isoliertes Na-Salzgemisch der Carbonsäuren	(×)	?	?	(×)	×	×	×	(×)	?	—
zur Veresterung eingesetztes Carbonsäuregemisch in Form der Na-Salze	(×)	?	?	?	(×)	×	×	×	?	—
Gesamtestergemisch in Form der Na-Salze . .	(×)	?	?	?	(×)	×	××	×	(×)	—

Die Sodaextrakte wurden nach dem Waschen mit Äther mit Salzsäure unter Kühlung (20 C) angesäuert und je zweimal mit der Hälfte des Volumens der angesäuerten Sodalösung an Äther ausgeschüttelt. Die die Carbonsäuren enthaltenden Ätherextrakte wurden nach dem Trocknen mit Natriumsulfat auf dem Dampfbad eingengt. Als Rückstand verblieben 1630 g noch etwas Äther enthaltendes Carbonsäuregemisch. Die ermittelte Säurezahl betrug 227, der Gehalt an wasserdampflichtigen Carbonsäuren (berechnet mit $M = 150$) 37,5%.

Siedeanalysen nach ENGLER: angew. 100 ml, Barometer 759 Torr:

SB	5	10	12	14	15	20	25	35	40	45	50	55	60	65	ml
	50	68	88	100	200	222	228	231	239	241	244	244	245	251	253 °C

1337 g des isolierten Säuregemisches wurden mit 800 g Methanol und 80 g methanolischer Chlorwasserstofflösung 24 Std. unter Rückfluß verestert, nach dem Erkalten zu 2 l Wasser gegeben, der Ester (untere Phase) von der wäßrigen Phase abgetrennt, zweimal mit je 500 ml Sodalösung und anschließend zweimal mit je 500 ml 5proz. Natronlauge und Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 617 g Estergemisch. Die Soda- und Natronlaugeextrakte wurden mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die wiedergewonnenen Ätherextraktionsrückstände (61 g aus Sodalösung, 607 g aus Natronlaugeextrakt) wurden mit dem Rückstand der Ätherextraktion der oberen, wäßrigen Phase

(59 g) vereinigt und ein zweites Mal mit methanolischer Chlorwasserstofflösung durch 16stündiges Kochen unter Rückfluß verestert. Die Aufarbeitung des Veresterungsgemisches nach der zweiten Veresterung erfolgte analog. Ausbeute nach der zweiten Veresterung nochmals 84 g Estergemisch, Gesamtausbeute 701 g Estergemisch. Die Hauptmenge der bei der Veresterung nicht umgesetzten Substanzen wurde nach der Veresterung nicht aus den Sodaextrakten, sondern aus der Waschnatronlauge zurückgewonnen (etwa 450 g schwarze, viskose Flüssigkeit) und enthielt viel phenolische Bestandteile, wie diese z. B. auch schon von NENITZESCU, ISACESCU und VOLRAP⁷⁾ bei der Isolierung von Erdölsäuren beschrieben wurde.

Analyse des Gesamtstergemisches

Säurezahl	1
Verseifungszahl	284
Jodzahl	22
Hydroxylzahl	22
Carbonylzahl	Spuren
Dichte bei 20 °C	0,920

Elementaranalyse:

C	H	O	N	S	Halogen
68,35	10,41	19,62	0,15	1,57	0,02

Siedeanalyse nach ENGLER: angew. 100 ml, Barometer 770 Torr:

SB	5	7	10	20	30	40	50	60	70	80	82	89	ml	Rückst.
43	74	100	168	191	196	203	211	218	228	248	251	261	°C	17,5 g

Elementaranalyse der Hauptfraktion 100—261 °C der Siedeanalyse:

C	H	O	N	S	Halogen
68,58	10,51	20,33	0,13	1,26	0,02

Verseifungszahl der Hauptfraktion 100—261 °C: 337.

Feindestillation des Methylstergemisches

620 ml des Gesamtstergemisches wurden am Anfang bei 50 Torr und später bei 10 Torr in der gleichen Füllkörperkolonne, in der das Carbonsäuregemisch zerlegt wurde, durch Feindestillation in 10-ml-Fractionen aufgetrennt. Als Destillationsrückstand verblieben 69 g einer schwarzen, viskosen Flüssigkeit.

Ausführung des SCHMIDT-Abbaues und papierchromatographische Trennung der Amine

0,5 g der jeweiligen Fraktion des Carbonsäuremethylstergemisches wurden mit 0,1 n Natronlauge (10% Überschuß) verseift, zur Trockene eingedampft und der Rückstand in analoger Weise wie bei den Carbonsäurefraktionen zum SCHMIDT-Abbau eingesetzt. Die papierchromatographische Trennung der erhaltenen Amine erfolgte ebenfalls wie schon beschrieben. Das Ergebnis ist aus Tab. 2 zu ersehen. Von dem zur Veresterung

⁷⁾ C. D. NENITZESCU, D. A. ISACESCU u. T. A. VOLRAP, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2056—2062 (1938).

eingesetzten Carbonsäuregemisch und dem erhaltenen Gesamtesterngemisch wurde jeweils auch ein SCHMIDT-Abbau ausgeführt und die entstandenen Amine papierchromatographisch charakterisiert. Die Ergebnisse sind in den beiden unteren Spalten der Tab. 6 wiedergegeben.

Insgesamt gesehen wurde durch die papierchromatographische Untersuchung der aus den einzelnen Methylesterfraktionen erhaltenen Amine das Ergebnis aus den papierchromatographischen Untersuchungen der freien Carbonsäurefraktionen bestätigt. Lediglich etwas größere Anteile an im R_f -Wert dem C_8 - und C_9 -Amin entsprechenden Aminfraktionen und damit der C_9 - und C_{10} -Carbonsäuren (vgl. Tab. 2 und Tab. 1) neben geringen Mengen den C_{11} -Säuren entsprechenden Amin wurden in den letzten Methylesterfraktionen gefunden.

Leuna, Organische Abteilung der Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Dezember 1961.