

Über die Zusammensetzung des Neutralölanteiles einer Leunaer Orthokresolfraction

VON KLAUS DIETZSCH

Inhaltsübersicht

Aus 223 kg Leunaer Orthokresolfraction wurden 0,1% Neutralöle durch Ätherextraktion im alkalischen Medium gewonnen, destillativ zerlegt und die Fraktionen nach verschiedenen Methoden näher untersucht. Cyclopentanon, Cyclohexanol, m- + p-Kresolmethyläther und ein Amylmethylketon konnten als Inhaltsstoffe nachgewiesen bzw. mit großer Wahrscheinlichkeit erkannt werden. Ein großer Teil der Neutralöle besteht aus S-Verbindungen nicht näher untersuchter Zusammensetzung. Nachgewiesen wurden gaschromatographisch mindestens 27 Einzelkomponenten in stark unterschiedlichen Mengen. Durch papierchromatographische Auftrennung der 2,4-DNPH-Gemische konnten mindestens 13 Verbindungen in stark unterschiedlichen Anteilen erkannt werden.

Einleitung

Neutralöle sind unerwünschte Begleitstoffe der verschiedenen technischen Phenolgemische. Die mengenmäßige Neutralölbestimmung in Phenolprodukten erfolgt allgemein mit der in der TGL 3321 beschriebenen Kreislaufapparatur, indem die Neutralöle mittels Wasser aus der alkalischen Lösung des jeweiligen Phenolproduktes abdestilliert, nach ihrer Ansammlung in einem seitlichen Rückflußrohr des Rückflußkühlers als obere Phase abgetrennt und nach einer Natronlaugewäsche gemessen werden. Die unter dem Sammelbegriff „Neutralöle“ zusammengefaßten Produkte der Braunkohlenphenole sind Gemische verschiedener Stoffklassen und zahlreicher Einzelverbindungen. Die Neutralölanteile einzelner Phenolprodukte wurden schon früher untersucht. So wies u. a. PREISS¹⁾ bei der Aufklärung der Zusammensetzung der Xylenolfraction nach, daß in dieser in größeren Mengen (2,0%) Methyl- und Äthyläther verschiedener Phenole vorhanden sind. Von BECKHAUS²⁾ wurden die Neutralölanteile einer mitteldeutschen m-p-Kresolfraction auf Braunkohlenbasis untersucht, wobei n-Octylalkohol, 3-Methyl-

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

²⁾ F. W. BECKHAUS, J. prakt. Chem. (4) **9**, 187 (1959).

cyclopenten-2-on-(1), m-p-Kresolmethyläther, m-Äthylphenolmethyläther und m- und p-Thiokresolmethyläther nachgewiesen wurden. NERDEL und KAYSER³⁾ untersuchten die basischen und neutralen Begleitstoffe eines Rohphenolöles aus Braunkohlenschwefelwasser. Als „Neutralöl“ wurden dabei n-Butanol, Butylacetat, Butylphenyläther, Methylbutylketon, Acetophenon und Cyclohexanon nachgewiesen. YAMADA⁴⁾⁵⁾ identifizierte im „Kresol Nr. 1“ aus der Tieftemperaturverkokung o-Hydroxybenzaldehyd, Benzaldehyd, 4-Methylcyclohexanon, Acetophenon, p-Xylol, Mesitylen, Naphthalin, n-Propylmethylketon, Mesityloxyd, Isobutylmethylketon und n-Amylmethylketon.

I. Untersuchungsgang

Die Neutralöle wurden durch Ätherextraktion der durch Lösen der Orthokresolfraktion in Natronlauge entstandenen Kresolatlauge gewonnen, mittels kochsalzgesättigter Salzsäure von anhaftenden Basen befreit und destillativ in Feinfraktionen zerlegt. Von den einzelnen Fraktionen wurden verschiedene physikalische Konstanten und chemische Daten ermittelt, in zwei verschiedenen Trennsäulen eine gaschromatographische Auftrennung vorgenommen, die Carbonylverbindungen in Form ihrer 2,4-DNPHH papierchromatographisch aufgetrennt, die flüchtigen SCHMIDT-Reaktionsprodukte der einzelnen Fraktionen papierchromatographisch untersucht, bestimmte Fraktionen mit den höchsten Methoxylgehalten einer Ätherspaltung mit Bromwasserstoffsäure unterzogen und die Reaktionsprodukte gaschromatographisch analysiert und ausgewertet. Die Fraktionen mit den höchsten Ketonzahlen wurden durch Umsetzung mit Benzaldehyd und die Fraktionen mit den höchsten OH-Zahlen durch Umsetzung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid auf erhaltbare kristalline Dibenzalverbindungen bzw. 3,5-Dinitrobenzoate untersucht.

II. Ergebnis

In dem isolierten Neutralölgemisch (0,1% der Orthokresolfraktion) konnten etwa 3% Cyclopentanon (als Dibenzalverbindung und 2,4-DNPH), etwa 7% Cyclohexanol (als 3,5-Dinitrobenzoat und durch SCHMIDT-Reaktion) und etwa 8% m- + p-Kresolmethyläther (durch Ätherspaltung und gaschromatographische Analyse) nachgewiesen und die Anwesenheit eines Methylamylketons (durch SCHMIDT-Reaktion) wahrscheinlich gemacht werden. Gaschromatographisch konnten nach der Ätherspaltung noch geringe Men-

³⁾ F. NERDEL u. R. KAYSER, Brennstoff-Chem. **38**, 167 (1957).

⁴⁾ K. YAMADA, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. **60**, 1314 (1957), C. Z. **1959**, S. 665.

⁵⁾ K. YAMADA, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. **61**, 269 (1957) C. Z. **1959**, S. 15965.

gen als Äther vorliegendes o-, m- und oder p-Äthylphenol erkannt werden. Die Hauptanteile des Neutralölgemisches bilden O- und S-haltige C-H-Verbindungen, wobei die Verbindungsklassen der Ketone, Alkohole, Äther und vermutlich auch Thioäther maßgeblich an der Zusammensetzung beteiligt sind. Unter Zugrundelegung der bestimmten Carbonyl- und Hydroxylzahlen der einzelnen Feindestillationsfraktionen errechnet sich bei einem angenommenen Molekulargewicht von 100 ein Mindestgehalt an Carbonylverbindungen von 13% und an Hydroxylverbindungen von 43%. Rechnet man die in den einzelnen Fraktionen ermittelten S-Gehalte auf Thioäther der angenommenen Formel $C_8H_{10}S$ und die gefundenen Methoxylgehalte (unter Berücksichtigung, daß ein geringer Methoxylgehalt auch durch Thioäther vorgetauscht wird) auf Äther der angenommenen Formel $C_8H_{10}O$ um, so ergibt sich ein Thioäthergehalt von maximal 25% und ein Äthergehalt von mindestens 11%. Bei der gaschromatographischen Analyse konnten 27 verschiedene Stoffe bzw. Stoffgruppen in recht unterschiedlichen Konzentrationen und bei der papierchromatographischen Auftrennung der 2,4-DNPHH mindestens 13 verschiedene 2,4-DNPHH gefunden werden.

III. Experimenteller Teil

Analyse des Ausgangsproduktes (Orthokresolfraktion):

Dichte bei 20°C	1,051 g/ml	Phenolgehalt	25%
n_D^{20}	1,542	Guajakolgehalt	1,5%
Neutralölgehalt	0,18%	o-Kresolgehalt	53%
Fettsäuregehalt	1,2 g/kg (M = 100)	2,6-Xylenolgehalt	2%
Wassergehalt	0,11%	m- + p-Kresolgehalt	17,5%
Methoxylgehalt	0,23%	o-Äthylphenolgehalt	1%
Pyridinbasengehalt	0,10%	Flammpunkt	100°C

Siedeanalyse nach ENGLER (angew. 100 ml):

SB	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95 ml SE
	186,5	188	189	189	190	190	190	191	192	193	194 196 198 °C

Elementaranalyse: C 77,13%; H 7,12%; O 15,75%; S 0,12%; N 0,04%.

Zur Isolierung des Neutralöles wurden 223 kg Orthokresolfraktion aufgearbeitet, in dem je 5 l Orthokresolfraktion in 10 l 25proz. Natronlauge gelöst, die Neutralöle mittels 5 l Äther extrahiert, die Ätherextrakte mit je 500 ml 25proz. Natronlauge und anschließend mit 500 ml Wasser gewaschen und die gesammelten Ätherextrakte zur Entfernung von anhaftenden basischen Bestandteilen mit kochsalzgesättigter 2-normaler Salzsäure ausgeschüttelt wurden. Erhalten wurden 264 g weitgehend basenfreies Neutralöl und 42 g durch Ätherextraktion der alkalisch gestellten Salzsäure gewonnenes Basengemisch. 200 ml des noch etwas Äther enthaltenden Neutralölgemisches wurden bei 50 Torr feinfraktioniert. Das Siedintervall, physikalische Konstanten und einige chemische Daten der einzelnen Fraktionen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Infolge starker Eigenfärbungen der letzten Fraktionen sind die angegebenen Hydroxyl-, Verseifungs-, Keton- und Jodzahlen mit einem größeren Fehler behaftet.

Tabelle 1
Analysen der Fraktionen von der Feindestillation des

Fraktion	Farbe	Kp ₅₀ etwa	Brechungs- index 20 °C	Dichte 20 °C	Keton- zahl etwa mg KOH/g	Säure- zahl etwa mg KOH/g	Versei- fungszahl etwa mg KOH/g
1	farblos	50	1,4470	0,912	416	0	0
2	„	56	1,4640	0,924	211	4	25
3	„	83	1,4730	0,938	95	6	18
4	„	87	1,4778	0,945	35	13	17
5	schw. gelb	88	1,4911	0,953	15	45	49
6	orange	100	1,5256	0,994	14	81	81
7	„	105	1,5366	1,011	13	84	84
8	„	106	1,5340	1,014	0	65	65
9	rosaorange	107	1,5297	1,011	36	55	55
10	orangerot	108	1,5292	1,013	45	39	39
11	rosaorange	110	1,5323	1,011	35	57	57
12	rot	112	1,5406	1,018	91	67	67
13	rot	114	1,5478	1,021	-	99	99

SCHMIDT-Reaktion: Ausführung und papierchromatographische Untersuchung der essigsäuren Basendestillate sind einer früheren Mitteilung⁶⁾ zu entnehmen. Bemerkenswert war die im R_f-Wert kurz unterhalb des Propylamins im Chromatogramm aufgetretene gelbe Ninhydrinverbindung, die aus dem aus Cyclohexanol im Untersuchungsprodukt entstandenen 2-Methylpiperidin^{7) 8)} gebildet worden war. In den essigsäuren Basendestillaten der ersten Feindestillationsfraktionen (1—4) war — außer in dem der ersten Fraktion, bei der geringe Mengen einesamins gefunden wurden, das im R_f-Wert dem Pentylamin entspricht und auf die Anwesenheit einer Carbonylverbindung mit einem Amylrest (höchstwahrscheinlich auf ein Methylamylketon) hinwies, und dem die Gelbfärbung verursachenden 2-Methylpiperidin — kein höheres Amin als Äthylamin (bzw. ein im R_f-Wert dem Äthylamin entsprechendes Produkt) nachzuweisen. Bei den Feindestillationsfraktionen 5—10 wurden neben den den niederen Aminen (C₁—C₂) entsprechenden Flecken noch zwei bzw. drei weitere violette Flecke in geringen Konzentrationen gefunden, die in ihren R_f-Werten zwischen Äthyl- und Propyl-, Propyl- und Butyl- bzw. Butyl- und Pentylamin lagen und nicht näher identifiziert wurden, die aber durch aus Alkylcyclohexanolen entstandene Reaktionsprodukte bedingt sein können.

2,4-DNPHH: Durch Umsetzung von jeweils 0,5 ml Neutralölprodukt mit 20 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinhydrochloridlösung (salzsauer), 2malige Extraktion mit der Hälfte des Volumens an CHCl₃, Einengen der CHCl₃-Extrakte auf 5 ml, Auftragen von 0,02 bzw. 0,04 ml der eingeengten CHCl₃-Extrakte auf 60 × 40 cm Papierstreifen der Fa. VEB Niederschlag/Ergeb., welche vorher in einer methanolischen Monomethylformamidlösung

⁶⁾ K. DIETZSCH, J. prakt. Chem. (4) **18**, 23 (1962).

⁷⁾ K. DIETZSCH, J. prakt. Chem. (4) **20**, 202 (1963).

⁸⁾ K. DIETZSCH, J. prakt. Chem. (4) **23**, 48 (1964).

Tabelle 1

basenfreien Neutralöles aus Leunaer Orthokresolfraktion

Jodzahl etwa g Jod/100 g	Hydroxyl- zahl etwa mg KOH/g	Methoxyl- gehalt %	Elementaranalyse				
			% C	% H	% O	% S	% N
107	29	3,27	72,73	10,02	14,5	2,24	1,07
85	142	5,93	73,81	9,97	13,36	2,02	1,63
63	217	7,12	73,61	10,10	13,75	1,84	1,06
47	264	8,03	73,67	10,25	13,60	2,38	0,86
48	450	7,14	70,70	9,62	11,28	7,75	1,10
60	201	3,46	71,24	8,30	8,19	12,41	0,59
69	282	2,71	71,14	7,81	8,06	12,94	0,52
60	299	4,07	72,17	7,72	9,83	10,72	0,94
88	321	2,43	72,96	7,67	10,12	9,62	0,37
84	332	0,88	72,38	8,05	10,63	8,72	0,29
82	327	1,37	72,40	7,92	10,83	8,98	0,49
71	328	0,33	73,13	7,91	9,15	8,94	0,67
84	256	0,25	74,03	7,71	6,94	10,92	0,99

kurz getränkt und an der Luft 15 Minuten getrocknet worden waren, wurden die 2,4-DNPH-Gemische absteigend mit n-Heptan-Monomethylformamid 3:1 aufgetrennt. Nach etwa 3stündiger Laufzeit bei Zimmertemperatur waren die Chromatogramme entwickelt und die 2,4-DNPH als gelbe Flecke auf weißem Grund sichtbar. Insgesamt wurden 13 in ihrem R_f -Wert unterscheidbare 2,4-DNPH-Flecken nachgewiesen. Der Hauptanteil der Carbonylverbindungen ist in den Feindestillationsfraktionen 1 und 2 (siehe Tabelle) enthalten, die vier starke 2,4-DNPH-Flecken im Chromatogramm ergaben, von denen einer dem 2,4-DNPH des Cyclopentanons R_f -wertmäßig entspricht und durch F und MF identifiziert werden konnte (präparative papierchromatographische Auftrennung).

Umsetzung mit Benzaldehyd⁹⁾: Durch Zugabe von wenig Natronlauge zu einer alkoholischen Lösung von 1 Teil Neutralölgemisch und 2 Teilen Benzaldehyd wurde aus den Feindestillationsfraktionen 1 und 2 eine gelbe Dibenzalverbindung vom F 190 °C (umkristallisiert aus Äther) isoliert, die durch den MF mit einem authentischen Präparat als Dibenzalverbindung des Cyclopentanons identifiziert werden konnte.

Umsetzung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid: Durch 5minütiges Erhitzen von 0,5 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid und 1 ml Neutralölgemisch unter Rückfluß, Zugabe von 10 ml Eis-Wasser und Umkristallisation der abgeschiedenen Kristalle aus verdünntem Alkohol konnte aus den Feindestillationsfraktionen 4 und 5 ein kristallines 3,5-Dinitrobenzoat vom F 112–113 °C erhalten werden, das durch Elementaranalyse und MF mit einem authentischen Präparat als das des Cyclohexanols identifiziert werden konnte.

Gaschromatographische Untersuchung und Ätherspaltung mit Bromwasserstoffsäure: Durch Auftrennung des Neutralölgemisches in einem GIEDE-Gaschromatographen GCHF 18/2 in zwei verschiedenen Säulen (Säulenlänge 8 bzw. 4 m, Füllung Schamotte mit 10% Polypropylenglykol bzw. Kieselgur 0,3–0,5 mm mit 15% Bienenwachs,

⁹⁾ BAUER/MOLL „Die Organische Analyse“, 4. Aufl., S. 264.

160 °C, 5 bzw. 12 l H₂/h) wurden jeweils 27 Einzelkomponenten in stark unterschiedlichen Konzentrationen ermittelt. Bei Vergleich der gaschromatographischen Analyse vor und nach der Ätherspaltung ¹⁰⁾ mit 48proz. Bromwasserstoffsäure und Essigsäureanhydrid wurde eine Verschiebung innerhalb der Gaschromatogramme um etwa 30% festgestellt, wobei etwa 8% m-p-Kresol bei der Ätherspaltung neu entstanden. Speziell mit den Feindestillationsfraktionen 4 und 5 (hohe Methoxylgehalte) wurde das nach der Ätherspaltung mit Äther extrahierte, durch K₂CO₃ von dem Hauptteil der Essigsäure befreite Produkt in verdünnter Natronlauge gelöst und die Ätherextrakte vor und nach dem Ansäuern mit Salzsäure gaschromatographisch untersucht. Dabei zeigte sich, daß das bei der Ätherspaltung neugebildete und dem m-p-Kresol zugeordnete Produkt auch m-p-Kresol ist, während ein in geringer Menge bei den beiden Fraktionen nach der Ätherspaltung aufgetretenes Produkt, das im Gaschromatogramm an der Stelle des Phenols erscheint, kein Phenol ist, sondern im Gaschromatogramm des alkalischen Ätherauszuges erscheint und einem anderen Stoff zugeordnet werden muß.

Für die analytische Unterstützung (Elementaranalysen, Methoxyl-, Jod- und Hydroxylzahlbestimmungen) wird an dieser Stelle den Mitarbeitern des Analyt. Labors bestens gedankt.

¹⁰⁾ K. DIETZSCH, J. prakt. Chem. (4), 7, 178 (1958).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1964.