

Über ein bei der technischen Gewinnung von Benzoesäure aus Steinkohlenteer beobachtetes Produkt

von

Guido Goldschmiedt,

w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1907.)

Vor mehr als zwanzig Jahren hat K. E. Schultze,¹ gelegentlich einer Untersuchung über die hochsiedenden Phenole des Steinkohlenteers, die Beobachtung gemacht, daß in der bei 235 bis 260° siedenden Fraktion dieser Phenole etwa 8% Benzoesäure enthalten seien. Er sprach die Vermutung aus, diese verdanke ihre Entstehung der Bildung von Phenylisocyanid aus Anilin und Kohlenoxyd, welches sich bei der hohen Temperatur in Benzonitril umsetze, das dann, bei der nachfolgenden Destillation, unter Aufnahme von Wasser zu Benzoesäure und Ammoniak verseift würde.

Krämer und Spilker² haben später, anlässlich der Entdeckung des Cumarons, in dem von Phenolen und Basen befreiten Teeröl in der Tat Benzonitril aufgefunden, so daß die von Schulze aufgestellte Hypothese einen sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit hat.

Auf dieses Vorkommen von Benzonitril im Steinkohlenteer gründet sich ein der »Aktiengesellschaft für Teer- und Erdölindustrie in Berlin« erteiltes Patent³ »Verfahren zur Gewinnung

¹ Berl. Ber., 18, 615 (1885).

² Berl. Ber., 23, 83 (1890).

³ D. R. P. 109122 (1899).

von Benzoesäure aus dem Steinkohlenteer«, wonach die Leicht- und Mittelöle, nach dem Auswaschen der in ihnen vorhandenen Phenole mit verdünnter Natronlauge, mit einem Überschuß von Natronlauge (spez. Gew. 1·4) oder anderen entsprechend konzentrierten Alkalilaugen bis zur erfolgten Verseifung behandelt werden.

Nach diesem Verfahren wurde in der »Teerprodukten- und Dachpappenfabrik Julius Rütgers in Angern bei Wien« Benzoesäure gewonnen, wobei Herr Dr. Eduard Hübner, ehemals Assistent an meinem Laboratorium, zur Zeit Betriebsleiter der genannten Fabrik, ein Produkt beobachtete, welches er mir zur Untersuchung übersandte.

Herr Dr. Hübner hat mir gleichzeitig nachstehende Mitteilungen zugehen lassen:

»Zur Verwendung gelangte von Phenolen möglichst befreites „Handelsschwerbenzol“ vom Siedepunkt 165 bis 205°, das sich der Hauptmasse nach zusammensetzt aus zirka 80% Cumol (Siedepunkt 165 bis 172°) und zirka 20% neutralem Naphthalinöl, neben wenig Xylol; es enthält hiebei reichliche Mengen Cumaron. Dieses Produkt wurde durch kalte Lauge vorher möglichst von Phenolen befreit, enthält jedoch noch geringe Mengen von Phenol, respektive an Kresol. Die Operation gestaltete sich genau nach dem Patente und resultierte an Benzoesäure zirka 0·5%, an dem übersandten Produkt 0·015%.

Nachdem die Verseifung vollendet war, wurde die Lösung des benzoesauren Natrons mit Säure zerlegt, die resultierende rohe, geschleuderte Benzoesäure der Destillation unterworfen, wobei nach der Benzoesäure ein über 260° siedendes, flüssiges Destillat erhalten wurde, das durch Filtration von ausgeschiedener Benzoesäure durch kaltes Auslaugen mit zirka 15prozentiger Natronlauge von laugenlöslichen Stoffen befreit wurde.«

Ich habe nun dieses Produkt, das mir in der Menge von etwa 180 g zur Verfügung stand, einer Untersuchung unterzogen. Es hat einen angenehmen Geruch, löst sich, wie bereits Dr. Hübner beobachtet hat, in konzentrierter Schwefelsäure mit schön roter Farbe auf, was vielleicht auf einen Gehalt an Cumaron hinweist.

Ein kleiner Teil des Produktes wurde aus einem kleinen Retörtchen destilliert, wobei es genau bei 206° zu sieden begann, der Siedepunkt steigt aber sehr rasch auf über 300° . Es zeigte sich, daß die Substanz etwas Wasser enthält oder daß solches durch Zersetzung entsteht, und wenn dieses in die heiße Flüssigkeit zurücktropft, so bilden sich weiße Dämpfe; das zuerst übergehende riecht phenolartig. Eine neue Quantität — 32 g — des Präparates wurde deshalb in Ätherlösung zunächst mit kalter verdünnter Lauge wiederholt durchgeschüttelt, die abgetrennte Lauge mit Kohlendioxyd gesättigt, wodurch eine geringe Menge eines nach Phenol riechenden Öles ausgeschieden wurde; dieses wurde mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der ölige, auch in einer Kältemischung von Kochsalz und Eis, nicht kristallisierende, sondern nur dickflüssig werdende Rückstand — $2\cdot5\text{ g}$ — sott bei 206 bis 211° .

In Wasser löst sich das Öl schwer auf, die Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Die wässrige Karbonatlösung wurde eingedampft, sie scheidet beim Ansäuern einen weißen kristallinischen Niederschlag ab, der leicht als Benzoesäure erkannt wurde und der mit dem durch Ätherausschüttelung gewonnenen Anteil vereinigt $1\cdot1\text{ g}$ wog.

Die durch Schütteln mit Lauge von sauren Stoffen befreite ätherische Lösung wurde nun mit Wasser wiederholt geschüttelt, dann der Äther abdestilliert und der Rückstand mit 300 cm^3 25prozentiger Kalilauge, der zur Erzielung einer homogenen Lösung 100 cm^3 Alkohol zugesetzt wurden, 7 Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht. In der alkalischen Flüssigkeit war eine Spur schmieriger Substanz ungelöst geblieben, die durch Filtration beseitigt wurde,¹ worauf der Alkohol abdestilliert wurde. Das Destillat trübte sich schwach beim Verdünnen mit Wasser. Die Flüssigkeit im Destillierkolben hatte eine geringe Menge eines Öls abgeschieden, das mit Wasserdämpfen abgetrieben und dann aus dem Destillate

¹ Am Filter sind in der braunen Schmiere Kristallfitterchen zu sehen; die Masse hat einen an Diphenyl erinnernden Geruch.

durch Ausschütteln mit Äther gewonnen wurde; das gelbliche Öl — wenige Tropfen — ist größtenteils unlöslich in Laugen und gibt nach der Behandlung mit dieser mit konzentrierter Schwefelsäure eine schöne tiefrote Lösung; die Substanz kann wohl als Cumaron angesprochen werden.

Die alkalische Lösung wurde hierauf mit Kohlendioxyd gesättigt, wodurch ein braunes Öl zur Abscheidung kam, das durch mehrmaliges Schütteln mit Äther extrahiert wurde; die Ätherlösungen wurden mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und dann aus einem Scheidetrichter in ein kleines gewogenes Destillationskölbchen einfließen gelassen, das sich auf einem kochenden Wasserbade befand. Zur Vertreibung der letzten Spuren Äther wurde der Rückstand bei aufsteigendem Kühlrohre zu gelindem Sieden erhitzt. Er wog dann 13·5 g; ein kleiner Verlust entsteht dadurch, daß die Phenole, aus welchen er, wie schon der Geruch verriet, besteht, mit Ätherdämpfen ein wenig flüchtig sind.

Beim Ansäuern der von Phenolen befreiten Lösung fiel ein reichlicher voluminöser Niederschlag aus, der abgesaugt wurde; er bestand aus Benzoessäure, von welcher durch Extraktion der wässrigen Flüssigkeit mit Äther noch eine kleine Quantität erhalten wurde; die Gesamtausbeute betrug 15·3 g.

Aus 32 g des Untersuchungsobjectes waren daher isoliert worden:

Phenole im freien Zustande	2·5 g
Benzoessäure im freien Zustande	1·1
Phenole durch Verseifung	13·5
Benzoessäure durch Verseifung	15·3
Cumaron Spuren	—
	Summe . . . 32·4 g

Die Substanz besteht demnach im wesentlichen aus Benzoessäureestern von Phenolen und es war daher noch festzustellen, welche Phenole vorlagen.

In einer Kältemischung von Kochsalz und Eis erstarrt das Gemisch nicht; es wird nur sehr dickflüssig. Bei der Destillation ging der erste Tropfen bei 204° über, die Siedetemperatur steigt

allmählich, der größte Teil geht von 206 bis 208° über, ein kleiner Rest zwischen 208 und 210°. Die Flüssigkeit siedet demnach innerhalb desselben Intervalles wie die Phenole, die als solche aus dem Produkte isoliert worden sind.

Jede der drei Fraktionen erwies sich als sehr schwer löslich in Wasser und gab mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Es schien, wegen der zur Beobachtung gelangten Siedetemperatur, ausgeschlossen, daß sich in dem Phenolgemisch Phenol oder *o*-Kresol in irgendwie erheblicherer Menge vorfinden könnte, hingegen konnten eventuell *m*- oder *p*-Kresol und die Xylenole von niederem Siedepunkt in Betracht kommen. Zur Orientierung habe ich einen Teil der Hauptfraktion (Siedepunkt 206 bis 208°) durch Schütteln mit Lauge und Dimethylsulfat in Methylester übergeführt; diese wurden mit Wasserdampf übergetrieben, mit Benzol aufgenommen, die Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, schließlich das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand ging als wasserhelles dünnflüssiges Öl bei 185 bis 190° über.

Bei der Methoxylbestimmung gaben 0·2319 g Substanz 0·3690 g Jodsilber.

In 100 Teilen:	Berechnet für Methylester von			
	Phenol	Kresol	Xylenol	Propylphenol
OCH ₃ 21·0 ¹	28·7	25·4	22·8	20·7

Auch diese Bestimmung spricht dafür, daß Phenol und Kresole, wenn überhaupt, nur in ganz untergeordneter Menge vorhanden sein könnten.

Es wurden nun je 3 g der ersten (Siedepunkt 204 bis 206°) und der zweiten Fraktion (Siedepunkt 206 bis 208°) nach dem

¹ Bei mehreren Methoxylbestimmungen hatte ich zunächst niedrigere Werte erhalten (19·61, 20·09, 20·73), wohl wegen der Flüchtigkeit der Methyläther: obige Bestimmung ist in einem Doppelkölbchen, wie sie Herzig und Meyer für die Bestimmung von Methyl am Stickstoff empfohlen haben, ausgeführt worden; die aus dem ersten Kölbchen entweichenden Dämpfe mußten in dem zweiten durch Jodwasserstoffsäure streichen; als der größte Teil der Säure aus dem ersten in das zweite Kölbchen überdestilliert war, wurde die Flüssigkeit in das erste Kölbchen zurückfließen gelassen, nochmals zum Sieden erhitzt, schließlich das Kochen in dem zweiten Kölbchen fortgesetzt. Jedenfalls ist trotz dieser Vorsichtsmaßregeln die gefundene Zahl eher zu klein als zu groß.

vor kurzem von Gräbe und Kraft¹ empfohlenen Verfahren der Oxydation mit schmelzendem Kalihydrat unter Anwendung von Bleisuperoxyd behandelt und dabei genau die von den genannten Autoren gegebenen Vorschriften befolgt.

Die Ausbeute an Säuren war in beiden Fällen eine vortreffliche.

Die aus der ersten Fraktion gewonnenen Säuren wurden mit Wasserdämpfen destilliert, wodurch eine ganz kleine Quantität Salicylsäure übergetrieben worden ist, die an der Eisenreaktion und dem Schmelzpunkt leicht erkannt werden konnte. Der Schmelzpunkt des Präparates erlitt durch Beimischung reiner Salicylsäure keine Depression.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil der Säuren, der an Chloroform nur ganz wenig abgab, war in kaltem Wasser sehr schwer löslich; die wässrige Lösung gab mit Ferrichlorid eine schöne, sehr intensive kirschrote Färbung, der Schmelzpunkt der übrigens auch nach mehrmaligem Umkristallisieren nicht ganz farblosen Säure wurde bei wiederholter Beobachtung nicht scharf übereinstimmend² gefunden; er lag zwischen 285 und 194°. Erhitzt man die Substanz im Proberöhrchen vorsichtig, so entsteht ein Sublimat, das mit Ferrichlorid die violette Salicylsäurereaktion gibt.

Alle diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß es sich um die 4-Oxyisophtalsäure handelt. In der Tat zeigte das Präparat, als es im Gemisch mit aus 1:3:4-Xylenol nach Gräbe und Kraft bereiteter Säure erhitzt wurde, dieselbe Schmelztemperatur wie eine Probe jeder der beiden reinen Säuren, die sich gleichzeitig in demselben Bade befanden.

¹ Berl. Ber., 39, 794 (1906).

² Der Schmelzpunkt der 4-Oxyisophtalsäure wird von verschiedenen Beobachtern sehr abweichend angegeben: Ost über 270°, Schall 305 bis 306°, Tiemann und Reimann um 300°, Jacobson 283 bis 285° (korr.), Iles und Remsen 298 bis 299° (unkorr.), Barth und Schreder 288 bis 290°, Goldschmiedt und Herzig 281 bis 282°, Gräbe und Kraft 304 bis 305°. Die Ursache dieser geringen Übereinstimmung dürfte nicht so sehr in dem verschiedenen Reinheitsgrade der untersuchten Präparate liegen, als in dem Umstande, daß die Säure sich während oder unmittelbar nach dem Schmelzen zersetzt; solche Substanzen zeigen bekanntlich einen von der Art des Erhitzens oft sehr stark beeinflussbaren Schmelzpunkt.

Die zweite Fraktion ergab in der Oxydationsschmelze ebenfalls 4-Oxyisophthalsäure in sehr guter Ausbeute, so daß andere Säuren, wenn überhaupt, gewiß nur in Spuren entstanden sein konnten.

Von der Oxydation der kleinen dritten Fraktion wurde abgesehen, da durch die vorstehenden Befunde die Natur des Untersuchungsobjektes genügend aufgeklärt ist und es von geringem Interesse gewesen wäre, etwa noch die Anwesenheit eines anderen Phenols in geringer Menge nachzuweisen.

Die Entstehung des Estergemisches, das vorzugsweise 1:3:4-Xylenolbenzoat ist, zu erklären, fällt nicht schwer: Das technische Rohmaterial für die Gewinnung von Benzoesäure »Handelsschwerbenzol« enthält, trotz der Behandlung mit Alkalien, noch kleine Mengen von Phenolen, welche nach der Verseifung des Benzonitrils beim Ansäuern der Flüssigkeit freigemacht werden; die in Wasser leichter löslichen Phenole gehen dabei offenbar in die wässrige Lösung, während die schwerlöslichen, und zwar vorzugsweise 1:3:4-Xylenol bei der ausgefallten Benzoesäure bleibt; bei der Destillation derselben sind die Bedingungen für die Esterbildung wegen des kolossalen Überschusses an Säure sehr günstig.