

## Die Phenole des Braunkohlentheers.

Von

Edgar von Boyen.

Als Ausgangsmaterial zur Isolirung der Phenole wurde das der Fabrikation entstammende Rohkreosot benutzt. Zur Reinigung desselben verweise ich hier auf den von mir seinerzeit im Techniker-Verein der sächsisch-thüringischen Mineralölindustrie gehaltenen und im Jahresbericht 1889 dieses Vereins veröffentlichten Vortrag über Braunkohlenkreosot (Fischer's J. 1890, 77).

Diesmal wurde nicht der Laugenabgang vom Rohsolaröl, sondern vom Gesamtkreosot benutzt. Derselbe war aus 5 verschiedenen Schwellereien entnommen.

Es destillirten vom Gesamtkreosot

von 190° bis 225° etwa 60 Proc. Phenole

- 225°	- 250°	- 30	-
- 250°	- 300°	- 10	-

Das gereinigte Kreosot wurde wiederholt (etwa 13 mal) von 5° zu 5° fractionirt, da Anhäufungen bei bestimmten Punkten sich nicht beobachteten liessen.

Die niedrigste Fraction begann nach der Entwässerung bei 190° zu sieden; tiefer liess sich der Siedepunkt nicht herunterbringen. Durch weitere Fractionirung gelang es nicht, reine, krystallinisch erstarrende Carbolsäure darzustellen, ebenso musste von einer selbst annähernden Trennung der höher siedenden Homologen auf diese Weise Abstand genommen werden.

Sämmtliche Fractionen wurden mit Schwefelsäure von 66° B. behandelt, die entsprechenden Phenolsulfosäuren und deren Natronsalze hergestellt, welche im Allgemeinen gut krystallisirten und sich durch Salpetersäure glatt in Nitroverbindungen überführen liessen. Zur Sulfonirung mischte man gleiche Gewichtstheile Kreosot und Schwefelsäure, erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbad, goss in Wasser, neutralisirte mit Natronlauge und kohlensaurem Natron und dampfte ein. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigten sich etwa 5 bis 10 Proc. unveränderten Kreosots.

Die niedrigst siedende Fraction 190 bis 195° konnte durch diese Behandlung leicht in 2 augenscheinlich verschiedene Salze zerlegt werden. Zuerst krystallisierte aus Wasser das Natriumsalz der Phenol-p-sulfosäure in langen, durchsichtigen, glänzenden, rechteckigen Tafeln oder flachen Nadeln mit 2 Mol. Wasser, welche sich leicht in heissem Wasser, sehr schwer dagegen in Alkohol lösten, mit neutralem Eisenchlorid eine schwache blassviolette Farbenreaction gaben

und einen salpeterartigen Geschmack besaßen. Die Schwefel- und Natriumbestimmung, sowie die übrigen Eigenschaften des bei 105° bis zum constanten Gewicht getrockneten Körpers bestätigten das Natriumsalz der Phenol-p-sulfosäure. Die durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure abgeschiedene Sulfosäure stellte einen äusserst leicht löslichen, farblosen Syrup dar, welcher nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Durch Erwärmen des trocknen Salzes mit dem gleichen Gewicht concentrirter Salpetersäure wurden blassgelbe Tafeln oder flache Nadeln erhalten, welche in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol leicht löslich waren, nach dem Umkrystallisiren bei 114° schmolzen und durch die Analyse des in gelben Tafeln krystallisirenden Natriumsalzes als p-Nitrophenol identifiziert wurden. Eine weitere Verbindung konnte durch diese Nitrirungsform aus der Phenol-p-sulfosäure nicht erhalten werden. Schliesslich wurde das Phenol aus der Sulfosäure regenerirt und zwar durch Erhitzen des Natriumsalzes mit rauchender Salzsäure in geschlossenen Flaschen auf 150°. Zwei Stunden genügten, um die völlige Umwandlung zu vollziehen. Das ausgeschiedene rothbraune Phenol siedete nach der Entwässerung zwischen 181 bis 182° und erstarnte sofort krystallinisch. Der Geruch war süßlich, das Product von aussergewöhnlicher Reinheit und mit dem käuflichen Carbolsäure garnicht zu verwechseln. Nachdem schliesslich noch das Tribromphenol vom Schmelzpunkt 91,5° aus dieser Fraction dargestellt worden war, wurde die Anwesenheit der Carbolsäure im Braunkohlentheer als erwiesen betrachtet. Dennoch dürften nur ausnahmsweise mehr als 2 Proc. dieser Verbindung im Gesamtkreosot enthalten sein.

Neben der Phenol-p-sulfosäure fand sich in der Fraction 190 bis 195° noch eine andere vor, deren Natriumsalz aus Wasser in feinen, atlasglänzenden Nadelchen, aus starkem Alkohol in kleinen Schüppchen krystallisierte, äusserst leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich war, mit Eisenchlorid eine prachtvolle kornblumenblaue Färbung gab und einen bitteren Geschmack besaß. Die Analyse stimmte genau auf das Natriumsalz einer Kresolmonosulfosäure.

Die Fractionen 195° bis 200° und 200° bis 205° gaben ebenfalls das nämliche Salz, welches zwar etwas schwerer, jedoch immer noch leicht löslich in heissem Wasser war. Eine fractionirte Fällung der Natriumsalze führte ebenso wenig wie eine solche der Baryumsalze zur Trennung der isomeren Kresole. Die Baryumsalze waren ebenso leicht löslich wie die Natriumsalze, denn wurden

z. B. von den Fractionen 195 bis 205° mehrere Krystallfractionen der Salze dargestellt und jede dieser für sich mit Salzsäure unter Druck behandelt, oder mit Chlorzink destillirt, so liessen sich keine constanten Siedepunkte erhalten, sondern das regenerirte Kresol erwies sich wieder als Gemenge der Isomeren.

Die Reaction von P. Riehm erwies sich erfolgreicher. Durch Zusammenschmelzen der Kresolfractionen mit der berechneten Menge Baryhydrat bildeten sich nach dem Abkühlen reichlich Krystalle, welche durch Alkohol gereinigt und mit Salzsäure abgeschieden wurden. Das erhaltene Phenol siedete von 205 bis 213° und erstarre zu Krystallen, welche bei Zimmertemperatur und vor Feuchtigkeit geschützt immerhin einen niedrigeren Schmelzpunkt und höheren Siedepunkt als reines p-Kresol zeigten. Selbst wenn man aus diesem Phenol wieder das Baryumsalz darstellte, aus Alkohol umkrystallisirte und durch Salzsäure zerlegte, erhielt man bei der Destillation keinen einheitlichen Siedepunkt. Die Substanz ging vielmehr wiederum zwischen 205 und 213° über, auch zeigte sie den gleichen zu niedrigen Schmelzpunkt.

Da nun die Anwesenheit des Kresols nicht in Abrede zu stellen war und dasselbe auch voraussichtlich nicht nur in einer Modification vertreten sein musste, so wurde die Überführung desselben in Derivate und deren Identificirung nothwendig, um zu erfahren, ob sich noch andere Phenole von gleichem Siedepunkt in der Kresolfraction vorfänden oder nicht.

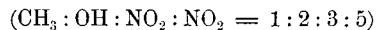
Durch Versetzen der in wenig Wasser suspendirten Natriumsalze der Sulfosäuren mit der berechneten Menge gewöhnlicher conc. Salpetersäure liessen sich in guter Ausbeute die Natriumsalze der Kresolnitrosulfosäuren darstellen. Die Salze dieser Säuren, bei welchen nur der Wasserstoff der Sulfogruppe durch Metall ersetzt worden war, krystallisirten gelb, während diejenigen, bei denen ausserdem noch der Hydroxylwasserstoff in Reaction getreten war, orange bis roth krystallisirten. Erhitzte man das kresolnitrosulfosäure Natrium mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure, so wurden ausschliesslich Dinitrokresole gebildet; dasselbe fand statt, wenn die nitrosulfosäuren Salze mit Salpetersäure gekocht wurden.

Das aus Fraction 195 bis 200° erhaltene, in atlasglänzenden Nadeln krystallisirende Natriumsalz einer Kresolsulfosäure gab bei der Nitrirung unter Vermeidung der Wärme eine in Wasser sehr leicht lösliche Nitrosulfosäure, deren Mono-Natriumsalz in feinen, strohgelben, deren Di-Natriumsalz dagegen

in orangefarbigen Nadeln krystallisirten. Durch diese Reaction konnten jedoch die isomeren Kresole mit Sicherheit nicht getrennt oder erkannt werden, da auch die isomeren Nitrosulfosäuren oder deren Salze gleiche Eigenschaften und gleiche Löslichkeit zeigten.

Die Darstellung der Dinitrokresole ging leicht und glatt vor sich beim Erwärmen der trocknen sulfosauren Salze mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure. Die erhaltene gelbe Lösung schied auf Zusatz von Wasser die Dinitroverbindung in Form eines gelben Öls ab, welches in kurzer Zeit zu einem festen Krystallkuchen erstarre. Aus den Fractionen 195 bis 210° wurden auf diese Weise immer nur drei verschieden charakterisirte, durch Krystallisation leicht zu trennende Dinitrokresole erhalten. Die erste, namentlich in der Fraction 195 bis 200° reichlich enthaltene Verbindung bildete grosse, derbe, honiggelbe Krystalle, Schmelzp. 85 bis 86°, quadratische Prismen aus Alkohol, lange Nadeln aus Benzin, von kratzendem Geschmack; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzin und Schwefelkohlenstoff. Mit Soda gab sie ein goldgelbes Natriumsalz, welches in sammtartigen, glänzenden Nadeln krystallisirte und durch die Analyse als Natriumsalz eines Dinitrokresols bestimmt wurde. Das Ammonium- und Baryumsalz waren ebenfalls goldgelb, leicht löslich in Wasser und krystallisirten daraus in Nadeln. Das Silbersalz war orangeroth. Beim Erwärmen des Natriumsalzes auf 100° verwandelte sich unter Wasseraustritt die goldgelbe Farbe in Scharlachroth, wobei der feurige Glanz verloren ging.

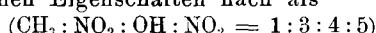
Aus allen diesen Eigenschaften ging zur Genüge hervor, dass der vorliegende Körper als Dinitrokresol



aufzufassen war und voraussichtlich von einer o-Kresolsulfosäure, und diese wieder von dem o-Kresol deriviren konnte, obwohl es nicht gelingen wollte, durch Einengung der um 189° siedenden Fraction, Überführung in sulfosaures Salz und Regenerirung desselben reines o-Kresol darzustellen.

Der zweite Körper, welcher besonders reichlich aus den Fractionen 200 bis 210° zu erhalten war, bildete lange, feine, citronengelbe Prismen, Schmelzp. 82 bis 83°; in Alkohol und Äther leicht, schwer löslich in Wasser, Benzin, Schwefelkohlenstoff, von kratzendem Geschmack; gab mit Soda ein scharlachrothes Natriumsalz, welches sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löste und aus ersterem Lösungsmittel in schönen, glänzenden, gespaltenen Nadeln anschoss.

Das Ammoniumsalz war dunkel orange, kry-  
stallisierte in leicht löslichen, von einem  
Punkte verzweigten Nadeln. Das Baryum-  
salz war schwer löslich, krystallisierte in  
feinen orangefarbigen Nadelchen, welche einen  
Schwamm bildeten, während das Silbersalz  
in dunkelrothen Nadeln krystallisierte. Die  
Analyse stimmte auf Dinitrokresol, während  
er seinen Eigenschaften nach als



Derivat der p-Kresolsulfosäure und diese  
wieder des p-Kresols aufgefasst werden  
konnte. Hierdurch und durch die Reaction  
von Riehm war das Vorhandensein des  
p-Kresols im Braunkohlenkreosot festgestellt.

Die dritte Verbindung war ein gelbes  
Öl, welches erst nach längerem Stehen bei  
kühl Temperatur erstarrte. Durch wieder-  
holtes Umkrystallisiren aus Benzin wurden  
schliesslich grosse quadratische, honiggelbe  
Tafeln oder starke Prismen erhalten, welche  
zwischen 24 und 25° schmolzen und dann  
erst wieder nach einiger Zeit fest wurden.  
Das aus diesem Körper in vorhin beschrie-  
bener Weise dargestellte Natriumsalz kry-  
stallisierte in scharlachrothen, glänzenden,  
langen, feinen Nadeln aus Wasser, die durch  
Erwärmung auf 100° oder Waschen mit Alko-  
hol entwässert und glanzlos wurden. Das  
orangerote Baryumsalz war in Wasser schwer  
löslich und krystallisierte in äusserst feinen  
Nadelchen, die sich zu einem voluminösen  
Schwammkörper zusammenballten. Das dun-  
kelrothe Silbersalz war leicht löslich in  
Wasser und krystallisierte daraus in feinen  
kurzen Nadelchen. Die Analyse des Natrium-  
salzes liess diese Verbindung ebenfalls als  
Dinitrokresol erkennen, von welchem indessen  
nicht mit Bestimmtheit auf seine Stamm-  
substanz geschlossen werden konnte.

Der am reichlichsten erhaltene dieser  
3 Körper war der erste, welcher dem p-Kresol  
entstammen konnte; weniger Ausbeute gab  
der dritte Körper, dessen Stammsubstanz  
nicht vorauszusehen war; die geringste Aus-  
beute wurde von dem Dinitro-p-kresol er-  
halten. Diese Thatsache berechtigt jedoch  
keineswegs zu der Annahme, dass das Mengen-  
verhältniss der 3 Kresole im Braunkohlen-  
kreosot aus dem der isomeren Dinitrokresole  
gefollgt werden darf, denn danach müsste  
das o-Kresol vorherrschen. Dass dieses aber  
nicht der Fall ist, sondern dieses Isomere in  
der Minderheit steht, geht aus der Reaction  
von Riehm hervor, nach welcher, näm-  
lich durch Bildung der Kresolbaryumsalze es  
mir nicht gelingen wollte, o-Kresol nach-  
zuweisen. Die durch wiederholtes Umkry-  
stallisiren des Kresolbaryums erhaltenen  
glänzenden Schuppen ergaben nach dem Zer-

legen durch Säure und Rectification stets  
wieder ein Destillat, welches zwischen 105  
bis 113° überging, bei niedriger Temperatur  
krystallinisch erstarrte und der Hauptmenge  
nach aus p-Kresol bestand. o-Kresol konnte  
ich nicht erhalten, sondern sämmtliche auf  
o-Kresol deutende Fractionen lösten sich  
durch Regenerirung der Kresolbaryumsalze  
und die der sulfosäuren Salze wieder in  
Carbolsäure und flüssiges, also m-Kresol auf.

Um nun ein annäherndes Bild zu be-  
kommen von dem Mengenverhältniss der  
durch heisse Nitrirung der Kresolsulfosäuren  
erhaltenen 3 verschiedenen Dinitrokresole,  
schätze ich vom 1. Körper Schmelzp. 85 bis  
86° = 60 Proc.; vom 2. Schmelzp. 82 bis  
83° = 10 Proc.; vom 3. Körper Schmelzp.  
24 bis 25° = 30 Proc.

Aus den bis 225° siedenden Fractionen  
konnte ausser Carbolsäure, den Kresolen  
und dem Kreosol, über welche Substanz ich  
bereits früher berichtet habe, kein anderes  
Phenol nachgewiesen werden, so dass ich  
das Ergebniss meiner Untersuchung in Fol-  
gendem kurz zusammenfasse: Das bis 225°  
siedende gereinigte Kreosot des Braunkohlen-  
theers besteht aus Carbolsäure, den isomeren  
Kresolen und dem Kreosol. Nach oberfläch-  
licher Schätzung dürfte der erste Körper  
nicht mehr als 2 Proc. vom Gesamtkreosot  
betragen.

Die 2. Substanz, etwa 40 Proc. vom ge-  
reinigten Gesamtkreosot ausmachend, be-  
steht aus etwa 70 Proc. Meta-, 20 bis 30  
Proc. Parakresol. Ob Orthokresol überhaupt  
vorhanden ist, lasse ich unentschieden, in  
jedem Falle dürften in dem von mir unter-  
suchten Kreosot nur äusserst geringe und  
leicht übersehbare Mengen davon enthalten  
sein.

Die Menge des Kreosol beträgt etwa  
20 Proc. vom gereinigten Gesamtkreosot.

#### Ein Universal-Gasvolumeter.

Von

G. Lunge.

Wie leicht begreiflich, hat der fortgesetzte  
Gebrauch des Gasvolumeters in meinen Hän-  
den und derjenigen meiner Schüler Erfah-  
rungen über diejenigen Punkte gezeitigt, in  
denen sich jener Apparat weiter verbessern  
lässt, natürlich nur in Einzelheiten, da ja  
das allgemeine Prinzip, als ein mathematisch-  
physikalisches, ein- für allemal feststeht.  
Ich habe nun auf Grund unserer Erfahrungen