

heimrat Duisberg. Ihm und allen anderen Stiftern klang ein donnerndes Hoch.

Als Vertreter der Vereinigten Staaten sprach Herr Dr. William H. Nichols, namens Frankreichs Herr E. Lindet und namens Englands Sir William Ramsay. Den Redner und sein Land zu ehren, sang die Versammlung nach jeder Rede stehend die betreffende Nationalhymne.

Unterbrochen wurde der offizielle Gang des Kommerses durch ein wohlgelungenes Bierspiel „909 oder der Triumph der Chemie“, der „göttlichen, proskribierten, einzigen Chemie“, bei dem auch ältere Herren sich noch einmal jung fühlten. —

Die Fidelität hat begonnen, aus dem Saal schallt's herüber „Der Sang ist verschollen, der Wein ist verraut“.

Doch der Bericht wäre nicht vollständig, wollte er nicht auch der liebenswürdigen Aufmerksamkeit Erwähnung tun, die den Damen der deutschen Gäste zuteil geworden ist. Der Abend vereinigte sie zu einer Unterhaltung im Knickerbocker-Theater, in dem Robin Hood gespielt wurde, — hoffentlich in künstlerisch gleich vollendetem Weise wie „909“.

K. Pietrusky.

Die wissenschaftliche und technische Bedeutung der Teerphenole.

Von Dr. F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh.

Vortrag, gehalten bei der Jubiläumsfeier in Neu-York am 2.9. 1912. (Vgl. vorige Seite.)

(Eingeg. 14. 8. 1912.)

M. H.! Als mir von seiten des Vorsitzenden des Vereins deutscher Chemiker der ehrenvolle Auftrag zuteil wurde, bei Gelegenheit der Schlußfeier unseres 25. Stiftungsfestes, die in Neu-York stattfinden sollte, einen Vortrag zu halten, nahm ich diesen Antrag dankbar an, ohne viel darüber nachzudenken, was ich als Thema wählen würde. Die Schwierigkeiten wurden mir erst bewußt, als ich die Frage des Gegenstandes dieses Vortrages eingehend überlegte. Denn da stellte sich heraus, daß ich mich schon früher derart ausgegeben hatte, daß ich halbwegs interessante chemische Neuigkeiten nicht vorzubringen wußte. Andererseits durfte ich aber eine so ausgezeichnete Zuhörerschaft, wie sie in Neu-York zu erwarten stand, nicht mit bekannten Dingen langweilen. In diesem Dilemma verfiel ich schließlich darauf, zu versuchen, Ihnen alte Fragen in neuer Zusammenstellung und Beleuchtung vorzuführen. Wer in der chemischen Industrie steht und seit 20 Jahren mit einem verhältnismäßig beschränkten Gebiet der chemischen Technik sich eingehend hat beschäftigen müssen, dem kommen ganz von selbst Gesichtspunkte in der Betrachtung der einschlägigen chemischen Stoffe und Vorgänge, die einem Fremdling auf diesem Gebiete nicht zufliegen, und er sammelt Erfahrungen, die einem ferner Stehenden unbekannt bleiben müssen. Wenn es nun auch von vielen dieser Erfahrungen, weil sie geschäftliche Verwertung finden oder zulassen, nicht angeht, daß man sie bekannt gibt, so daß auch hier das Goethe'sche Wort Geltung findet:

„Das Beste, was Du wissen kannst,

Darfst Du den Buten doch nicht sagen,“ so bleiben doch manche übrig, deren Bekanntgabe

dem einzelnen nicht schadet, die Allgemeinheit aber doch interessiert und ihr vielleicht auch etwas nützt.

Wie Sie wissen, ist die Technik der Teerdestillation nicht alt und entstand erst gegen die Mitte des verflossenen Jahrhunderts, als mit der zunehmenden Verbreitung der Gasbeleuchtung auch die Frage auftauchen mußte, was mit den bei der Gasbereitung abfallenden Teermengen anzufangen wäre. Runge (Pogg. Ann. 31, 69; 32, 308) war es, der erstmals eine eingehende chemische Untersuchung des Gasteers vornahm. Entdeckte 1834 neben verschiedenen anderen neuen Substanzen im Teer einen Körper von Säurenatur, der im Wasser in geringen Mengen löslich war, und dessen Lösung durch Eisenchlorid blau gefärbt wurde. Er nannte ihn „Carbolsäure“.

Die gedachte Blaufärbung ist äußerst unbeständig, und es kann daher nicht wundernehmen, daß man mehr wie ein halbes Jahrhundert lang über ihre Ursache im Unklaren war. Erst in den letzten Jahren hat man ihr Wesen erkannt. Es stellte sich nämlich heraus, daß sie eine allgemeine Reaktion der phenolartigen Substanzen ist, und daß sie bei gewissen Phenolderivaten, so namentlich bei den Sulfosäuren in ganz besonderer Schönheit und auch Beständigkeit erscheint. So ist die Blaufärbung der Parakresoldisulfosäure durch Eisenchlorid oder auch durch Eisenhydroxyd dermaßen beständig, daß man durch Eindampfen der Lösung das färbende Prinzip in schönen, gelben Krystallen gewinnen kann. Ihre Untersuchung (diese Z. 20, 2065) lehrte, daß hier keineswegs ein chemischer Eingriff in das Phenolmolekül stattgefunden hat, wie man wohl vermutet hatte, sondern einfach eine Salzbildung. Die gelbe Substanz ist nichts als ein Ferrisalz der unveränderten Parakresoldisulfosäure von der Formel $Fe(O.C_6H_4CH_3SO_3H)_3$. Und zwar ist in diesem Salze das Eisen nicht an die Sulfogruppe, sondern an das Phenolhydroxyl gebunden, und dieser Bindung verdankt die Lösung augenscheinlich ihre schöne blaue Farbe. Sättigt man die Sulfogruppen mit Natronlauge ab, so verschwindet die Farbe augenblicklich und das Eisenhydroxyd fällt in braunen Flocken aus. Das parakresoldisulfosäure Natrium hat eben die Eigenschaft, Eisen an das Phenolhydroxyl zu binden, nicht; dieses Vermögen kommt nur der freien Disulfosäure zu, und man erhält den Eindruck, daß die Sulfogruppen darin ihre Säurenatur auf das Phenolhydroxyl zu übertragen imstande sind und diesem sogar einen stärkeren sauren Charakter verleihen, als sie selber besitzen. Denn nur so ist zu erklären, daß das Eisen sich lieber an das Phenolhydroxyl als an die Sulfogruppe bindet. Die mit Natron abgesättigte Sulfogruppe hat keinen sauren Charakter mehr, vermag also auch dem Hydroxyl keinen solchen mehr zu verleihen. Das parakresoldisulfosäure Natrium bildet daher kein blaues Eisensalz.

Bei Phenolen mit zwei oder gar drei Hydroxylgruppen nimmt die Intensität und die Tiefe des Farbtones der Eisenverbindung noch erheblich zu. Eine derartige Verbindung ist sogar seit uralter Zeit bekannt; die schwarze Flüssigkeit, die aus Gericssäure und Eisenoxydsalzen entsteht und unter dem Namen Tinte von jener zu Schreibzwecken dient.

Nach demselben Verfahren, das vor 80 Jahren Runge einschlug, stellt man Carbolsäure heute noch her; man schüttelt sie aus Teerölen mittels Na-

tronlauge aus, trennt das Öl von der alkalischen Lösung und fällt aus letzterer die Carbolsäure durch Ansäuern aus. Man erhält so eine ölige Flüssigkeit, die reines Phenol, seine Homologen, die Kresole und Xylenole und etwas Wasser enthält. Aus ihr wird dann durch ausgiebige fraktionierte Destillation und Krystallisation der Destillate die reine Carbolsäure gewonnen.

Die erste praktische Verwendung, welche die reine Carbolsäure fand, war die zu Desinfektionszwecken. Denn zur selben Zeit, wo man ihre Herstellung lernte, kam in der Heilkunde, namentlich unter dem Einfluß von Pasteur und Lister, die Ansicht auf, daß die Wundkrankheiten, denen man bis dahin noch machtlos gegenüberstand, veranlaßt seien durch eine Infektion mit niederen Lebewesen, den Bakterien, und durch deren massenhafte Vermehrung im erkrankten Organismus. Man fand, daß Carbolsäure ein vorzügliches Mittel zur Abtötung dieser Lebewesen sei; und die antiseptische Operationsmethode, die daraufhin eingeführt wurde, arbeitete unter einem Sprühregen von Carbolwasser und mit Carbolverbänden. Als dann später, im wesentlichen durch die Arbeiten von Robert Koch die wissenschaftliche Grundlage für die Richtigkeit der Lister'schen Ansicht geschaffen wurde, und sie sogar noch eine wesentliche Erweiterung erfuhr, indem man dahin gelangte, fast alle Krankheiten als Infektionskrankheiten aufzufassen, wuchs der Carbolsäurekonsum zum Zwecke der Abtötung von allen möglichen Krankheitskeimen ins ungeheure.

Durch die Koch'schen Methoden, welche erstmals ein quantitatives Arbeiten auf diesem Gebiete möglich machten, stellte man aber auch um das Jahr 1890 fest, daß die reine Carbolsäure C_6H_5OH , die bis dahin fast ausschließlich verwandt wurde, an Desinfektionswert wesentlich übertrroffen wird von ihren Homologen, den Kresolen, die als flüssiges, ziemlich wertloses Gemisch von Orthokresol, Metakresol und Parakresol bei der Herstellung von kry stallisierter Carbolsäure abfielen. Leider stand die Schwerlöslichkeit der Kresole in Wasser ihrer allgemeinen Verwendung hindernd im Wege, denn während reines Phenol zu etwa 8% in Wasser löslich ist, kann man vom Kresol kaum 2%ige Lösungen erzeugen.

Das sonst in der organischen Technik beliebte Mittel, schwer lösliche Verbindungen in leicht lösliche überzuführen, das Sulfurieren, konnte hier nicht zur Anwendung kommen. Denn wenn auch die Sulfosäuren der Kresole sehr leicht, schon durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100°, herstellbar sind und sich auch als überaus leicht löslich in Wasser erweisen, so sind sie doch für Desinfektionszwecke nicht brauchbar, weil ihre Salze keine irgend erhebliche keimtötende Kraft besitzen. Die freien Säuren freilich töten Bakterien ab, aber sie verdanken diese Eigenschaft nicht ihrem Kresolgehalt, sondern nur ihrer Säurenatur. Freie Schwefelsäure in entsprechender Konzentration wäre ein ebenso gutes Desinfektionsmittel. Aber es ist praktisch nicht brauchbar, weil jede Neutralisation, wie sie beim Zusammenbringen mit den meist alkalisch reagierenden Substanzen oder mit kalkhaltigem Wasser nicht zu vermeiden ist, ihre Wirkung aufhebt. So haben denn auch die Kresolsulfosäuren,

die man schon vor etwa 20 Jahren unter dem Namen „Sanatol“ in die Desinfektionspraxis einzubürgern versuchte, keinen Anklang finden können; und auch ein neuerdings mit großem Aufwand von Reklame angestellter Versuch, das gleiche Mittel unter dem Namen „Automors“ einzuführen, ist fehlgeschlagen.

Wenn man also dem Kresol als keimtötendes Mittel Eingang verschaffen wollte, so müßte man seine Löslichkeit im Wasser erhöhen, ohne seinen chemischen Charakter zu ändern. Dies gelang 1884 einem deutschen Fabrikleiter, J. Schenkel (diese Z. 4. 639) in Braunschweig, der die Beobachtung machte, daß man durch Zusatz von Seife Kresol im Wasser so leicht löslich machen könne, daß man ein flüssiges Gemisch von Kresol, Seife und wenig Wasser tatsächlich mit jeder beliebigen Wassermenge ohne Kresolabscheidung verdünnen kann. Damit hatte man eine Form gefunden, die an Handlichkeit die bis dahin allgemein angewandte kry stallisierte oder durch geringen Wasserzusatz verflüssigte Carbolsäure (Acidum carbolicum liquefactum) weitaus übertrat; denn letztere war in stärkeren als 8%igen Lösungen nicht herstellbar.

Schenkel brachte sein Präparat unter dem Namen „Sapocarbol I“ in den Handel. Es fand bald zahlreiche Nachahmungen (D. R. P. 52 129; D. R. P. 87 275), von denen namentlich das Lyol infolge großer, keimtötender Kraft und stets gleichbleibender Beschaffenheit auf dem Wege einer ausgiebigen und zieltewußten Reklame sich eine große Verbreitung erwarb. Die Kresolseifenlösungen wurden dann auch unter dem Namen „Liquor cresoli saponatus“ den Arzneibüchern aller zivilisierten Staaten einverlebt und haben sich heutzutage dermaßen fest in die Desinfektionspraxis eingewachsen, daß sie dem Verbrauch der reinen Carbolsäure gewaltig Abbruch getan haben. Man hat inzwischen auch andere Substanzen (D. R. P. 57 842 und 128 880) kennen gelernt, durch deren Zusatz man die Löslichkeit der Kresole in Wasser vermitteln kann, so die salicylsauren Salze und die Sulfosalze des Ricinusöles, die sog. Türkischrotöle; aber keines hat die gewöhnliche Seife verdrängen können.

Aber ebenfalls Schenkel hat festgestellt, daß das Lösungsvermögen der Seife noch erheblich zunimmt, wenn man den größeren Teil ihres Fett säuregehaltes durch Harzsäure (Kolophonium) ersetzt. Gemische von Fettseife und Harzseife lösen nicht nur Kresole auf, sondern sogar Teerkohlen wasserstoffe. Man macht von dieser Eigenschaft zur Herstellung von ganz besonders billigen Desinfektionsmittels Gebrauch, indem man die kostspielige Abtrennung der Teerphenole aus den Teerölen umgeht. Man löst direkt ein Teerdestillat mit ungefähr 33% Gehalt an Phenolen und 66% Kohlenwasserstoffen in einem Gemisch von Harzseife und Fettseife auf und erhält eine dicke, vollkommen homogene, braune Flüssigkeit, die von Schenkel als „Sapocarbol II“ in den Handel gebracht wurde, und die jetzt unter der Bezeichnung „Kreolin“ oder „Sheep-dip“ starke Verwendung namentlich zur Vertilgung von tierischen Parasiten findet. Zum Gebrauch verdünnt man sie stark mit Wasser; bei dieser Verdünnung verschwindet das Lösungsvermögen der Seife für die Kohlenwasserstoffe, die sich daher abscheiden, und zwar in Gestalt äußerst kleiner Tröpfchen als Milch. Es scheint, daß die

milchig feine Verteilung der Teeröle für gewisse Zwecke gerade von besonderem Vorteil ist; beim Waschen von Schafen mit Kreolinmilch z. B. sollen die Tröpfchen des Teeröles im Fell der Tiere hängen bleiben und so eine Dauerwirkung gewährleisten, die bestehen bleibt, auch wenn die Schafe hinterher eine Wäsche mit reinem Wasser durchgemacht haben.

Wie schon gesagt, hat mit dem Aufkommen der Desinfektionsmittel aus Kresolen der Konsum der krystallisierten Carbolsäure einen empfindlichen Rückgang erlitten. In Deutschland z. B. dürfte der Verbrauch der Apotheken kaum mehr der hundertste Teil sein von dem vor 25 Jahren; und wenn auch andere Länder, wie die Vereinigten Staaten, noch starke Verbraucher sind, so reicht das doch nicht hin, um die infolge der wachsenden Ausdehnung der Teerdestillation stets zunehmende Produktion von Carbolsäure aufzunehmen. Ersatz für diesen Konsumsausfall bietet aber die zunehmende Verwendung der Carbolsäure zur Herstellung der mannigfaltigsten, chemischen Produkte, die ermöglicht ist durch eine ganz hervorragende Reaktionsfähigkeit des Phenols nach den verschiedensten Richtungen, wie sie von allen technisch angewandten organischen Substanzen wohl nur von einer einzigen zum zweitenmal zu verzeichnen ist, vom Anilin.

Sie wissen, daß bei höheren Temperaturen, zwischen 500 und 1000°, die Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe unbeständig sind und unter Wasserstoffabspaltung und Ringschluß in eine beständige Form, in Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe übergehen. Daher erhält man letztere, wenn man Dämpfe von Paraffinen, wie Petroleum, durch ein glühendes Rohr treibt. Daher fangen im Dieselmotor, wo man Kohlenwasserstoffe in komprimierte Luft einspritzt, die auf 500–600° erwärmt ist, die Paraffine sofort Feuer, die Teeröle von benzolartiger Konstitution aber nicht. Auch im gewöhnlichen Gasmotor, so in dem des Autos, kann man Gemische von Benzoldampf mit Luft viel stärker komprimieren, also auf weit höhere Temperatur bringen, ohne daß Selbstentzündung eintritt, als Benzinluftgemische. Hier ist also Benzol viel reaktionsträger als Benzin.

Gerade umgekehrt ist es bei gewöhnlicher Temperatur, also unter Verhältnissen, wie die meisten unserer organischen chemischen Reaktionen vorgenommen werden. Da sind Benzolkohlenwasserstoffe den Paraffinen an Reaktionsfähigkeit weit überlegen. Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure wirken weit leichter darauf ein und bilden häufig sogar Disubstitutionsprodukte unter Umständen, wo Paraffine ganz unangegriffen bleiben.

Das Phenol nun und seine Homologen zeigen die Reaktionsfähigkeit des Benzols noch in stark erhöhtem Grade; der Eintritt einer Hydroxylgruppe hat die Beweglichkeit der Wasserstoffatome dermaßen vergrößert, daß das Phenol mit größter Leichtigkeit chemischen Angriffen unterliegt und häufig sogar mit einer Geschwindigkeit, die an die Ionenreaktionen der anorganischen Chemie erinnert. Dabei sind es aber fast ausnahmslos nur die in Ortho- und Parastellung zum Hydroxyl befindlichen Wasserstoffatome, die in Mitleidenschaft gezogen werden; die in Metastellung verhalten sich in der Regel absolut indifferent, und ich kenne nur einen Fall, wo sie sich glatt substituieren lassen. Es ist das bei

der Einwirkung des Chlors auf Phenol, wo, nachdem die Ortho- und Parastellungen besetzt sind und Trichlorphenol entstanden ist, sich schließlich auch Tetra- und Pentachlorphenol bildet. Brom und Jod dagegen, die mit beispieloser Leichtigkeit auf Phenol schon in wässriger Lösung einwirken, erzeugen nur Tribrom- bzw. Trijodphenol, und damit hat die Reaktion ihr Ende; denn daß schließlich noch die Hydroxylwasserstoffatome sich durch Halogen ersetzen lassen, wobei sich leicht zersetzbare Körper bilden, die sich mit Vorliebe in die Halogenphenole zurückverwandeln, hat mit der Reaktionsfähigkeit der Kernwasserstoffatome nichts zu tun.

Es gibt nur wenige, außerordentlich mild wirkende Agenzien, die, selbst in Überschuß angewandt, das Phenol nur einmal substituieren. Dahn gehört z. B. das Sulfurylchlorid (Peratoner G. 28. I. 210), das auf Phenole wie ein reaktionsschwaches Chlor wirkt und bei niedriger Temperatur nur Monochlorphenol erzeugt. Dahn gehört vor allen Dingen die Kohlensäure die nach der ewigen denkwürdigen Kolbeschen Entdeckung (Liebigs Ann. 113. 126) aus Phenolnatrium die Monocarbonsäure, die Salicylsäure erzeugt, während Di- und Tricarbonsäuren sich auf diesem Wege direkt nicht herstellen lassen.

Sehr bemerkenswert ist dabei, daß die Carboxylgruppe sich ausschließlich in die Orthostellung zum Hydroxyl begibt, während es sonst nur auf Umwegen gelingt, Phenol ausschließlich in ein Ortho-derivat überzuführen. Es ist der Umstand, daß aus Phenolnatrium und Kohlensäure ausschließlich Orthooxybenzoësäure entsteht, um so auffallender, als aus Phenolkalium und Kohlensäure Paraoxybenzoësäure (J. f. prakt. Chem. [2] 10, 100) gebildet wird.

Bekanntlich ist die Großherstellung der Salicylsäure bald nach Auffindung der Herstellungsweise von Kolbe selbst in die Wege geleitet worden in der Erwartung, daß dieser Körper als ungiftiges Desinfektionsmittel weite Verbreitung finden würde. Diese Hoffnung ist auch nicht enttäuscht worden, und die Salicylsäure wird noch heute in sehr erheblichen Mengen zu solchen Zwecken verbraucht. Aber es ist ihr in mancher Hinsicht doch ähnlich ergangen, wie der Carbolsäure auch: Der Hauptteil der ganz gewaltigen Produktion, die ich auf über 1000 t im Jahre schätze, dient nicht mehr zur Desinfektion und zu Heilzwecken, sondern er wird in der chemischen Industrie weiter verarbeitet, entweder zu anderen Heilmitteln, wie Salol usw., oder aber auf gewisse Azofarbstoffe, von denen sich einige, wie Diamantschwarz und Chrysamin, sehr starken Absatzes erfreuen. Zu ähnlichen Zwecken dienen auch recht beträchtliche Mengen der homologen Salicylsäure aus Orthokresol, der Orthokresotinsäure.

Mit ganz anderer Intensität wie die Kohlensäure wirkt Salpetersäure auf Phenol ein. Hier ist es nur mit Aufbietung großer Vorsicht möglich, den Nitrierungsprozeß bei den Monostufen stehen zu lassen. Und zwar erhält man hier stets die beiden möglichen Isomeren, Ortho- und Paranitrophenol nebeneinander. Sie lassen sich zwar leicht durch Destillation mit Wasserdampf, in dem nur der erstere flüchtig ist, trennen und rein darstellen. Immerhin aber ist eine solche gemeinschaftliche Bildung zweier verschiedener Substanzen dem Tech-

niker unerwünscht, weil er nie erwarten kann, daß sich beide Produkte in den gerade entstehenden Mengen gleich gut werden verkaufen oder verwenden lassen. So hat das Paranitrophenol seit einem Vierteljahrhundert starke Verwendung als Muttersubstanz des Phenacetins, des Äthyläthers des Paramidophenols. Allein auch das Orthonitrophenol hat man in der chemischen Industrie unterbringen können in Gestalt seines Methyläthers, der einmal, alkalisch reduziert, das Dianisidin liefert, ein geschätztes Ausgangsmaterial für gewisse substantive Azofarbstoffe, oder sauer reduziert, in den Orthoamidophenoläther übergeht, aus dem man dann, indem die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird, den Brenzcatechinmonomethyläther herstellt, bekannt unter dem Namen „Guajacol“. Das Guajacol findet in neuerer Zeit in Form von geruch- und geschmacklosen Abkömmlingen, wie als Carbonat oder als sulfosäures Salz starke Verwendung in der Heilkunde. Es wurde früher ausschließlich aus dem Holzter gewonnen, dessen Phenol, das sog. Kreosot, zum wesentlichen Teil aus Guajacol besteht. Neuerdings reichen aber die hier zur Verfügung stehenden Mengen nicht mehr zur Deckung des Bedarfes hin; man hat daher zur erwähnten synthetischen Herstellung aus Orthonitrophenol schreiten müssen.

Läßt man Salpetersäure im Überschuß auf Phenol oder besser seine Sulfosäure einwirken, so entsteht das Trinitrophenol, die bekannte Pikrinsäure. Weiter kann man die Nitrierung unter keinen Umständen treiben, und auch die Verwendung der größten Überschüsse an Salpetersäure und noch so langes Erhitzen haben nur zur Folge, daß ein Teil der entstandenen Pikrinsäure wieder zerstört und in Produkte der Fettreihe, namentlich Oxalsäure, übergeführt wird. In die Metastellungen zum Hydroxyl tritt der Nitrorest unter keinen Umständen ein. Trotzdem aber sind Tetrtnitro- (Ber. 30, 184) und sogar Pentanitrophenol (Chem. Zentralbl. 1902, II, 518) existenzfähige Körper, aber sie sind herstellbar nur durch Nitrieren eines Phenols, das schon von vornherein eine oder beide Metastellungen durch die Nitrogruppe besetzt hat, was auf Umwegen erreichbar ist.

Die Pikrinsäure hat eine merkwürdige Geschichte. Man kennt sie jetzt schon über 150 Jahre; denn sie wurde 1771 beim Nitrieren von Indigo zuerst beobachtet. Später (Liebigs Ann. 43, 219) fand man ihre Herstellung aus Phenol auf, und sie wurde allmählich Gegenstand der technischen Herstellung, da man sie zu Färbezwecken in beschränkten Mengen anwandte. Man fand auch heraus, daß gewisse pikrinsaure Salze, wie das Kalium-, Kalk- und namentlich das Bleisalz, explosive Eigenschaften besitzen, und man suchte daraufhin diese Salze zu Sprengzwecken nutzbar zu machen, doch ohne wesentlichen Erfolg. Denn diese Salze waren auf der anderen Seite viel zu schlag- und feuerempfindlich, so daß eine gewisse Verwendungssicherheit ausgeschlossen war.

Hundert und zwanzig Jahre lang kannte man die Pikrinsäure, ohne zu wissen, daß diese Säure selbst einer der kräftigsten und dabei handhabungssichersten Sprengstoffe ist, die man kennt. Erst in der Mitte der achtziger Jahre des verflossenen Jahrhunderts fand der französische Chemiker Tur-

pin¹), daß die sonst so harmlose Pikrinsäure, die mit einem Zündholz kaum zum Brennen gebracht werden kann, mit einer Sprengkapsel zur heftigen Detonation kommt, die an Intensität der der stärksten bekannten Sprengstoffe, wie Schießbaumwolle oder Nitroglycerin, wenig nachsteht.

Turpin's Entdeckung zeigte mit einem Schlag den Sprengstoff für militärische Zwecke, den man solange gesucht hatte; keine Mischung, sondern ein chemisches Individuum mit konstanten Eigenschaften, unbegrenzt haltbar, handhabungssicher und nur auf Initialzündung durch eine Knallquecksilberkapsel detonierend, dann aber mit höchster Gewalt. Es wurde sofort unter dem Namen „Melinit“ als Sprengladung für Granaten in das französische Heer eingeführt, die anderen Staaten folgten nach, Deutschland, England, wo man den Körper „Lyddit“ nannte, auch Japan, wo es im russisch-japanischen Kriege unter dem Namen „Shimosepulver“ eine große Rolle spielte. Die Pikrinsäureherstellung nahm um die Jahre 1888 bis 1890 eine gewaltige Ausdehnung an, und es mögen in dieser Zeit wohl jährlich an die 2000 t Pikrinsäure hergestellt worden sein. Die Carbolsäuremengen, welche damals aus Teer gewonnen werden konnten, reichten nicht entfernt hin, um den Bedarf zu decken. Man mußte sich nach anderen Quellen umsehen und man fand sie, indem man damals zum erstenmal technisch das Phenol synthetisch herstellte, aus Benzol durch Überführen in benzolsulfosäures Natrium und Verschmelzen desselben mit Natron. Nach einigen Jahren nahm die Nachfrage, in dem Maße wie die großen Militärstaaten ihren voraussichtlichen Kriegsbedarf eingedeckt hatten, ab; die Teer-carbolsäure wurde wieder billiger, und die Herstellung auf synthetischem Wege wurde eingestellt. Aber schon mehrmals sind seitdem Konjunkturen aufgetreten, welche ein Wiederaufgreifen der Fabrikation nötig machten, und auch heutzutage wird synthetische Carbolsäure in sehr erheblichen Mengen dargestellt. Namentlich kommt dabei in Betracht, daß man Salicylsäure aus ihr herstellen kann (D. R. P.-Anm. R. 15 192, 1902; D. R. P. 133 500), ohne sie erst zu isolieren, indem man Kohlensäure direkt auf die Schmelze aus benzolsulfosäurem Natrium mit Ätznatron, die ja aus Phenolnatrium und Natriumsulfit besteht, einwirken läßt.

In den Zeiten, wo Carbolsäure teuer war, richtete sich der Blick naturgemäß immer auf die bei seiner Gewinnung abfallenden billigen Kresole; und es warf sich stets erneut die Frage auf, ob es nicht möglich sei, das Phenol, das in der Desinfektionspraxis durch Kresolpräparate leicht Ersatz gefunden hat, auch in seinen chemischen Verwendungsarten durch Kresolderivate zu ersetzen. Schon vor 25 Jahren unterwarf man in Frankreich die sog. 100%ige rohe Carbolsäure, das käufliche billige Kresolgemisch, das im allgemeinen aus 25% o-Kresol, 45% m-Kresol und 30% p-Kresol besteht, der Nitrierung nach dem zur Herstellung von Pikrinsäure aus Phenol üblichen Verfahren. Man bekam auch, allerdings in schlechter Ausbeute, einen Trinitrokörper,

1) H. Sprengel hat dieselbe Beobachtung schon 1873 (Journ. of the Chemical Society 26, 796) veröffentlicht. Doch ist seine Entdeckung späterhin in Vergessenheit geraten.

der als Ersatz für Pikrinsäure zu Sprengzwecken tauglich war und Kresylit genannt wurde. Es stellte sich aber bald heraus, daß diese Substanz ausschließlich ein Abkömmling des Metakresols war, und daß Ortho- wie Parakresol bei diesem Nitrierungsprozeß vollständig verbrannten, bzw. zu löslichen Substanzen, wie Oxalsäure, oxydiert wurden. Die Folge dieser Erkenntnis war natürlich eine Nachfrage nach Metakresol, bei dessen Verwendung man auf bessere Ausbeuten bei geringerem Salpetersäureverbrauch rechnen konnte.

Es tauchte also das Problem auf, die drei Kresole voneinander zu trennen. Ein Blick auf die Siedepunkte

Orthokresol siedet bei 188°.

Metakresol siedet bei 200°,

Parakresol siedet bei 199,5°.

läßt erwarten, daß man durch fraktionierte Destillation das Orthokresol vom Gemisch des Meta- und Parakresols muß trennen können. Das gelang auch, wenn auch mit großen Schwierigkeiten und unter oftmaliger Wiederholung der Destillation. Man erhält so, wenn man schließlich noch eine Krystallisation und Zentrifugieren der erhaltenen Krystalle zu Hilfe nimmt, einerseits reines Orthokresol vom Erstarrungspunkt 30—31°, andererseits ein Gemisch von Meta- und Parakresol mit ungefähr 60% bzw. 40% Gehalt.

Nachdem das Orthokresol einmal in reinem Zustande der chemischen Industrie zur Verfügung gestellt war, stellten sich bald auch Verwendungsmöglichkeiten dafür ein. Ich will nur eine davon hier erwähnen. Man fand, daß genau so wie aus Toluol durch Chlorieren Benzalchlorid und daraus durch Verseifen Benzaldehyd (Bittermandelöl) entsteht, so auch aus Orthokresol ein Oxybenzalchlorid und daraus der Orthooxybenzaldehyd, der auch in der Natur vorkommende Salicylaldehyd, zu gewinnen ist (D. R. P. 233 631). Freilich darf man das Orthokresol nicht direkt chlorieren; denn dann tritt das Chlor unfehlbar in den Benzolkern ein. Aber wenn man den in dieser Richtung wirkenden Einfluß der Hydroxylgruppe lähmlegt, indem man sie verestert, also entweder durch Phosgen den Kohlensäureester oder durch Phosphoroxychlorid den Phosphorsäureester herstellt, und alsdann auf diese Chlor wirken läßt, so entstehen substituierte Benzalchloride, aus denen man später durch Verseifung Salicylaldehyd erhält. Mit Hilfe von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid stellt man dann aus ihm den bekannten Riechstoff Cumarin (Ber. S. 1599), das wohlriechende Prinzip des Waldmeisters, her.

Mit der Gewinnung des Meta-Para-Kresolgemisches an Stelle des bis dahin verkauften Ortho-Meta-Para-Gemisches war den Wünschen der Sprengstoffindustrie, die den Gegenstand zur Herstellung von Trinitrokresol gebrauchte, schon sehr entgegengekommen; denn hatte sie bis dahin eine Ausbeute von 60—70% des Ausgangsmaterials gehabt, so kam sie jetzt doch auf etwa 100%, und das mit geringerem Salpetersäureverbrauch. Auch die Desinfektionstechnik machte sich das orthokresolfreie Kresolgemisch zu nutze; denn man hatte inzwischen gefunden, daß von den drei Kresolen gerade das Orthokresol das giftigste, dabei aber am wenigsten keimtötende ist, während Metakresol gerade die entgegengesetzten Eigenschaften zeigt,

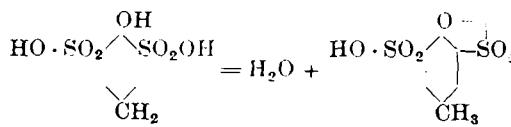
und Parakresol in der Mitte steht. Die Arzneibücher verschiedener Länder haben daher nach dem Vorgange Deutschlands für das zu Liquor cresoli sapo-natus verwandte Kresolgemisch einen Metakresolgehalt von mindestens 50% vorgeschrieben, wie er nur zu erzielen ist, wenn man das rohe Kresol zum wesentlichen von seinem Gehalt an Orthokresol befreit. Zur Wertbestimmung (diese Z. 13, 759) solcher Gemische macht man von deren schon oben erwähnter Eigenschaft Gebrauch, beim erschöpfenden Nitrieren ausschließlich Trinitrometakresol zu liefern, und zwar bei Innehaltung gewisser Bedingungen in einer Menge, die genau der des vorhandenen Metakresols proportional ist und 174% davon beträgt. Man sulfuriert das Kresolgemisch zunächst, indem man genau 10 g davon in 15 ccm konz. Schwefelsäure gelöst eine Stunde auf 100° erwärmt. Dieses Sulfogemisch wird dann mit 90 ccm Salpetersäure spez. Gew. 1,4 gemischt, wobei schnell Nitrierung eintritt, und die Temperatur von selbst auf 110—115° steigt. Zum Schluß wird mit Wasser verdünnt, das ausfallende Trinitrokresol abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen.

Aber die Bemühungen, auch noch Meta- und Parakresol voneinander zu trennen, hörten natürlich nicht auf und führten schließlich zum Erfolg. Da bei den fast vollkommen gleichen Siedepunkten an eine Trennung durch Destillation nicht zu denken war, so mußte man nach chemischen Methoden suchen. Da wurde zunächst gefunden (D. R. P. 112545, 114975), daß bei ausgiebigem Sulfurieren in der Wärme das Kresolgemisch in eine Disulfosäure übergeht, die beim Erkalten zu einem krystall-durchsetzten Brei erstarrt. Trennt man mittels Zentrifugieren die Krystalle ab und untersucht sie, so findet man, daß sie ausschließlich aus der Disulfosäure des Parakresols bestehen, und daß sie bei Spaltung mit Wasserdampf bei 140° reines Parakresol liefern. Die Lauge dagegen enthält alle Metakresoldisulfosäure nebst einem kleinen Rest der Parakresoldisulfosäure. Spaltet man sie bei etwa 130° mit Wasserdampf, so wird nur erstere zersetzt, und man erhält reines Metakresol. Beide reinen Kresole haben sich bereits ihren Platz in der chemischen Industrie erobert; das Parakresol wird, genau wie oben vom Orthokresol dargelegt wurde, in Paroxybenzaldehyd übergeführt, der in Gestalt seines Methyläthers den Anisaldehyd bildet, einen geschätzten Riechstoff, der unter dem Namen „Aubépine“ in den Handel kommt; das Metakresol aber dient, abgesehen von seiner Verwendung zu Trinitrokresol, zur Herstellung von künstlichem Moschus (D. R. P. 62 362).

So hat sich das früher unentwirrbare Gemisch der Teerkresole in seine drei Bestandteile zerlegen lassen. Weitere Substanzen von der Zusammensetzung des Kresols findet man im Gemisch nicht. Wie die Kunst des Chemikers bisher nur die drei genannten Kresole hat herstellen können, so liefert auch die Natur nicht mehr als diese selben drei Isomeren, und es scheint mir in dieser Tatsache eine neue Bestätigung der genialen Kekulé schen Theorie zu liegen, die sich auf dem ganzen Gebiete der aromatischen Kohlenstoffverbindungen so überaus fruchtbringend erwiesen hat.

Noch eine merkwürdige, technisch allerdings bisher nicht angewandte Eigenschaft des Parakre-

sols möchte ich hier vorführen. Wie ich schon sagte, entsteht daraus bei ausgiebiger Behandlung mit Schwefelsäure seine schön krystallisierende Disulfosäure. Natürlich trägt sie beide Sulfogruppen in der Orthostellung, da die Parastellung durch Methyl besetzt ist. Die Metastellen sind wieder frei, und es scheint auch hier gar keine Möglichkeit vorzuliegen, sie zu ersetzen. Läßt man Salpetersäure oder Chlor auf die Disulfosäure wirken, so werden die Sulfestreste durch Chlor oder die Nitrogruppe verdrängt. Auch das stärkste Oleum ist nicht imstande, die Sulfurierung weiter zu treiben; die Metastellungen bleiben stets unangegriffen. Aber es bewirkt die Abspaltung von 1 Mol. Wasser in dem Sinne, daß eine Art Anhydridbindung zwischen einer Sulfogruppe und dem Hydroxyl

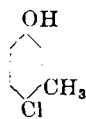


eintritt. Man kennt solche Vorgänge bereits in der Naphtholreihe und nennt die so entstehenden Körper „Sultone“. In der Phenolreihe waren sie bisher unbekannt.

Die Parakresol-sulton-sulfosäure, welche man so erhält, zeigt nun merkwürdige Eigenschaften, aus denen so recht hervorgeht, wie die ganze Reaktionsfähigkeit der Phenole und ihrer Sulfosäuren an die Anwesenheit der Hydroxylgruppe gebunden ist und sofort verschwindet, sobald man diese, wie in den Sultonen, festlegt. Ich sagte schon, daß Parakresoldisulfosäure durch Salpetersäure dahin verändert wird, daß die Nitrogruppe an Stelle des Sulfrestes tritt und zuerst Nitroparakresolsulfosäure und alsdann Dinitroparakresol entsteht. Diese Reaktion findet auch in sehr verd. wässerigen Lösungen statt. Die Parakresolsultonsulfosäure dagegen kann man aus kochender rauchender Salpetersäure unverändert umkrystallisieren; sie wird dadurch gar nicht angegriffen.

Selbstverständlich zeigt sie auch die Eisenchloridreaktion der Phenole, die ja, wie eingangs erwähnt, gerade für Parakresoldisulfosäure besonders typisch ist, nicht. Wenn man aber die Lösung mit ein wenig Natronlauge aufkocht — wobei die Sultonbildung aufgehoben wird — und dann wieder angesäuert, so tritt die Blaufärbung durch Eisenchlorid sofort in voller Schönheit wieder auf.

Noch eine andere Trennungsmethode für Meta- und Parakresol ist aufgefunden worden (D. R. P. 232 071). Sie liefert freilich nur das Parakresol rein, das Metakresol aber als Chlorlderivat. Da aber dieses



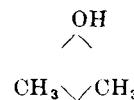
Parachlormetakresol ein ausgezeichnetes Desinfektionsmittel ist, das in mancher Hinsicht sogar das Sublimat an Wirksamkeit übertrifft, da es ferner abweichend von allen anderen Chlorphenolen fast ganz geruchlos ist, so kann man ihm wohl eine große Zukunft in Aussicht stellen; und dann wird auch die gedachte Trennungsmethode in größerem

Maßstabe Anwendung finden. Sie beruht auf der Anwendung des Sulfurylchlorids als Chlorierungsmittel. Sulfurylchlorid hat stets die Neigung, Phenole in der Parastellung zum Hydroxyl zu chlorieren. Ist diese besetzt, tritt das Chlor zwar auch in die Orthostellung ein, aber nicht so leicht und erst bei erhöhter Temperatur. Wenn man daher das genannte Gemisch von Meta- und Parakresol in der Kälte mit nur so viel Sulfurylchlorid behandelt, wie seinem Metakresolgehalt entspricht, so wird, weil nur bei diesem die Parastellung frei ist, ausschließlich das Metakresol chloriert, das Parakresol bleibt übrig, und beide können nachher, da ihre Siedepunkte (235° bzw. 199,5°) weit genug voneinander liegen, leicht durch fraktionierte Destillation getrennt werden.

Das Parachlormetakresol ist ein schön krystallisierter Körper, der in Wasser sehr schwer löslich ist, aber ebenso wie das Kresol durch Seifenzusatz löslich gemacht werden kann. Unter dem Namen „Lysochlor“ hat diese Lösung bereits einige Verwendung, namentlich in der Händedesinfektion, gefunden.

Es sind noch einige andere Trennungsverfahren von Meta- und Parakresol bekannt geworden (D. R. P. 148 703, 152 652), doch führt keines von ihnen zu einigermaßen parafreiem Metakresol. Bemerkenswert ist eines (D. R. P. 137 584, 141 421), das auf Verwendung von wasserfreier Oxalsäure beruht, die nur mit Parakresol, nicht aber mit Metakresol einen krystallisierten Ester bildet. Aber sie führt nicht den gesamten Parakresolgehalt eines Kresolgemisches in den Ester über; ein Teil bleibt unverestert, und daher ist ein reines Metakresol auf diesem Wege nicht herzustellen.

Noch komplizierter als die Chemie der Kresole stellt sich die der nächst höheren Homologen, der Xylenole, dar. Hier sind nicht weniger als sechs verschiedene Isomere denkbar, die — wie es scheint — sämtlich im Teer vorkommen. Auch durch die weitestgehende und noch so oft wiederholte Fraktionierung ist es bisher nicht gelungen, mehr als eines dieser Isomeren aus den Teerölen herzustellen. Dieses ist das symmetrische Metaxylenol, ein Kör-



per, der sich durch ganz hervorragende Reaktionsfähigkeit auszeichnet und in dieser Hinsicht fast dem Resorcin gleichkommt. Es ließ sich dies Verhalten auch vorhersehen; denn die Beweglichkeit, welche die Hydroxylgruppe den beiden orthoständigen und dem paraständigen Wasserstoff verleiht, wird durch eine paraständige Methylgruppe noch erhöht. Daher ist Metakresol weit reaktionsfähiger als Phenol; und das beiderseitige Metakresol, als welches man das symmetrische Xylenol ansehen kann, zeigt nochmals eine Steigerung. Mittels Sulfurylchlorid wird es mit allergrößter Leichtigkeit in der Parastellung zum Hydroxyl chloriert und das so entstehende Chlorxylenol zeigt wiederum die von den sonstigen Chlorphenolen so angenehm abstechende Eigenschaft der Geruchlosigkeit, wie auch eine ganz hervorragende Desinfektionskraft. Sym-

metrisches Xylenol und sein Chlorderivat werden sicher noch in der organischen Technik ihre Verwendung finden.

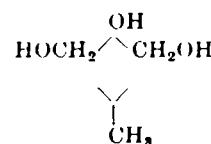
Nun muß ich noch auf eine Verwendungsart des Phenols und der Kresole eingehen, die jüngsten Datums ist und ihren Ausgang in Amerika genommen hat. Ich meine die Erfindung des Prof. B a e k e l a n d , den Bakelit. Man wußte seit langem, daß Phenol und Kresol mit Formaldehyd unter gewissen Umständen sich zu Körpern von harzartiger Natur verbinden, die man eine Zeitlang, als Schellack sehr teuer war, hoffte, als Schellackersatzmittel (Blum, Chem.-Ztg. 1903, 1010) verkaufen zu können. Diese Hoffnungen haben sich als trügerisch erwiesen.

Man weiß auch schon sehr lange, daß unter anderen Umständen Phenole mit Formaldehyd unschmelzliche Pulver (Liebigs Ann. 263, 283) liefern, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich sind.

Aber B a e k e l a n d (Chem.-Ztg. 1909, 317) war, soweit ich sehe, der erste, der zeigte, daß man die erstgenannten Harze, ohne ihre äußere Form zu ändern, in Körper von der chemischen Widerstandsfähigkeit und der Unlöslichkeit der letztgenannten Pulver überführen kann, wobei man in der Regel bernsteinfarbige durchsichtige Massen von hohem Glanz und bedeutender Elastizität erhält, die sich dabei leicht bearbeiten und so in beliebige Form bringen lassen. Die Herstellung solcher Massen, denen eine große Verwendungsmöglichkeit als Bernsteinersatz, zu Stock- und Schirmgriffen, Türdrückern, ev. auch, da sie gut isolieren, als Formstücke in der elektrischen Industrie zukommt, ist in Europa von den verschiedensten Seiten in Angriff genommen worden; und hier in Amerika ist der Bakelitgesellschaft ein beachtenswerter Konkurrent unter der Ägide von Edison in der Condensite Co. aufgetreten, die einen bakelitähnlichen Körper unter dem Namen „Condensite“ herstellt. Wenn die Phenol- und Kresolmengen, die zurzeit für diese Zwecke dienen, auch noch nicht sehr groß sind, so ist doch zu beachten, daß diese Industrie erst in der Entwicklung begriffen ist. Wenn nicht alles trügt, wird sie einen sehr großen Umfang annehmen.

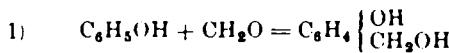
Über die Chemie des Bakelits tappen wir noch vollständig im Dunkeln. Ja sogar seine Formel steht nicht fest und eine Analyse durch Verbrennung kann uns keinen Aufschluß darüber geben. Denn sicher ist der käufliche Bakelit oder auch ein solcher, den man sich nach B a e k e l a n d s Vorschriften selbst herstellt, kein einheitliches Material. Er enthält vielmehr noch recht beträchtliche Mengen von unverändertem Phenol, von Formaldehyd und von dem Alkali, mit dessen Hilfe die Kondensation stattfand, in der Regel Ammoniak. Und wenn man ihn auch, wie dies Baeckeland getan hat, vor der Analyse fein pulvert und mit allen möglichen Lösungsmitteln behandelt, so ist man doch nie sicher, alle Verunreinigungen auf diese Weise entfernt zu haben. Auf die Ergebnisse seiner Verbrennungen, die ungefähr auf eine Formel $C_{12}H_{38}O_7$, oder $C_{13}H_{38}O_7$ stimmen, ist daher nicht viel zu geben, zumal sich herausgestellt hat, daß der Bakelit beim Erwärmen auf $200 - 300^\circ$ noch Wasser verliert. Er ist daher vermutlich sauerstoff- und wasserstoffärmer, als diese Formel aussagt.

Vielelleicht kommt man eher zu einem Begriff über seine Konstitution, wenn man davon ausgeht, wie Phenole sich erfahrungsgemäß bei weniger energetischem Behandeln mit Formaldehyd benehmen, und wie die ersten Reaktionsprodukte vermutlich weiter aufeinander einwirken. In dieser Hinsicht steht fest, daß wiederum nur die Ortho- und Parastellungen zum Hydroxyl von Formaldehyd angegriffen werden, und daß die Erstprodukte der Einwirkung stets Phenolalkohole sind. Und zwar entstehen beim Phenol Orthooxybenzylalkohol (Saligenin) und Paraoxybenzylalkohol nebeneinander. Es steht ferner fest, daß diese Monoalkohole Neigung haben, bei Formaldehydüberschüssen in Dialkohole überzugehen; namentlich beim Parakresol ist der sehr charakteristische Dialkohol

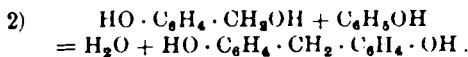


sehr genau untersucht. Beim Erwärmen spalten diese Dialkohole wieder Formaldehyd ab.

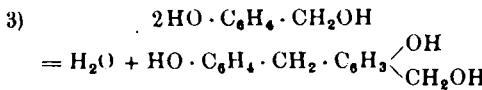
Das erste Stadium der Bakelitbildung entspricht also der Gleichung



Die Monoalkohole treten mit unverändertem Phenol sehr gern zu Dioxydiphenylmethan zusammen:



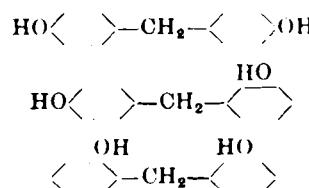
Es kann aber auch ein Molekül eines Oxyalkohols mit einem zweiten Molekül des gleichen Alkohols (oder eines anderen) zum Alkohol des Dioxydiphenylmethans zusammentreten:



und zwar scheint die Reaktion sogar lieber nach Gleichung 3 wie nach 2 zu erfolgen.

Ein solcher Alkohol kann wieder in Phenol oder in einen Phenolalkohol eingreifen und so fort.

Wenn man hierbei noch in Betracht zieht, daß schon beim Eingreifen der Oxyalkohole in Phenol vier verschiedene Stellungsmöglichkeiten vorliegen, indem sowohl Ortho- als auch Paraoxybenzylalkohol in ein Phenolmolekül in Ortho- wie in Parastellung zum Hydroxyl eingreifen können, wobei drei verschiedene Isomere



entstehen, und daß beim Eingreifen in Phenolalkohol und bei weiterer Kondensation die Zahl der möglichen und wahrscheinlich auch die der entstehenden Isomeren rasch zunimmt, so wird man einsehen,

daß bei energischer Durchführung der Reaktion zwischen Phenol und Formaldehyd das Entstehen einer derartigen Anzahl verschiedenartiger Verbindungen denkbar ist, daß eine Trennung in die einzelnen Bestandteile mit den heutigen Mitteln der Chemie kaum möglich erscheint. Aber gerade diese Fülle verschiedener Verbindungen ist es vielleicht, die dem Reaktionsprodukt, möge es nun ein alkoholösliches Harz sein und als Schellackersatz dienen sollen, oder möge es den in Alkohol und sogar in Natronlauge unlöslichen Bakelit vorstellen, den amorphen Charakter und damit seinen Wert verleiht. Eben daß hier ein vollkommen homogenes Gemisch der verschiedenenartigsten Körper entsteht, das dann auch noch imstande ist, Fremdkörper, wie unangegriffenes Phenol, Ammoniak und das bei der Reaktion auftretende Wasser, homogen in sich aufzunehmen, dürfte die Reaktion technisch wertvoll machen.

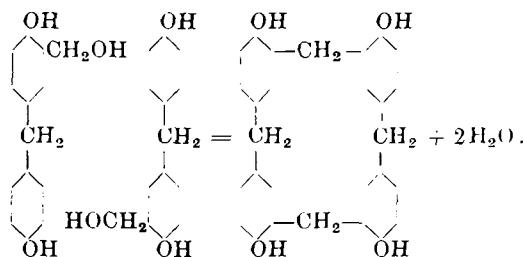
Der Unterschied zwischen den löslichen Harzersatzmitteln und dem unlöslichen Bakelit besteht nun im wesentlichen darin, daß man bei Herstellung der ersten auf 1 Mol. Phenol weniger als 1 Mol. Formaldehyd, in der Regel nur 0,5 Mol., beim letzteren aber mindestens 1 Mol. Formaldehyd, in der Regel 10—20% mehr zur Anwendung bringt. Daher kann man auch die löslichen Harze nachträglich durch Erwärmen mit mehr Formaldehyd in den unlöslichen Bakelit überführen. Die löslichen Harze sind also ein Zwischenprodukt auf dem Wege zum Bakelit. Nun braucht man sich nur die vorhin auseinander gesetzten Reaktionsmöglichkeiten chemisch durchzudenken, um zu sehen, was die Natur des Zwischenproduktes ist. Aus 1 bzw. 2 Mol. Phenol und 0,5 bzw. 1 Mol. Formaldehyd kann bei glattem Verlauf der Reaktion nur Dioxydiphenylmethan entstehen; eine weitere Veränderung ist aus Mangel an Formaldehyd unmöglich. Wenn nun auch die Reaktion keineswegs glatt verläuft, so wird doch das lösliche Harz im wesentlichen ein Gemisch der drei isomeren Dioxydiphenylmethane sein, verunreinigt auf der einen Seite durch eine gewisse Menge unverändertes Phenol (daher riecht es stets danach), auf der anderen Seite durch etwas Alkohol des Dioxydiphenylmethans, der möglicherweise auch schon wieder in Phenolmoleküle eingegriffen hat. Im wesentlichen sind es also niedermolekulare Verbindungen, die hier entstehen: daher ihre Löslichkeit.

Gibt man aber, entweder nachträglich oder auch gleich von vornherein, größere Formaldehydmengen in das Reaktionsgemisch, so werden sich nicht nur Dioxydiphenylmethane, sondern in erheblicher Menge deren Alkohole bilden, die dann wieder in Phenol oder Dioxydiphenylmethan oder gar in dessen Alkohol eingreifen mögen; die so entstehenden Alkohole können wieder in andere eintreten und so fort, bis schließlich das Molekül zu groß und damit zu reaktionsträge wird. Auf alle Fälle können hier hochmolekulare und daher schwer oder gar unlösliche Körper entstehen, eben der Bakelit.

Eine chemische Formel für ihn zu suchen, ist demnach müßig, da es sich um ein Gemisch nicht nur von Isomeren, sondern auch von Homologen handeln kann, wobei hier aber die Homologie nicht wie sonst im Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe, sondern durch einen Phenolrest besteht.

Aber es ist möglich, Grenzwerte zu finden, zwischen denen sich die Zusammensetzung des Bakelits bewegt. Dies gelingt, von der einen Seite her, indem man Phenol mit sehr wenig Formaldehyd zu einem Gemisch der beiden Monoalkohole kondensiert, den Phenolüberschüß entfernt und nun zusieht, ob dieses Gemisch der Alkohole, in dem also auf 1 Mol. Phenol 1 Mol. Formaldehyd vorliegt, beim weiteren Erhitzen Bakelit gibt. Das ist nun in der Tat der Fall; während der Orthooxybenzylalkohol, für sich mit einem Kondensationsmittel erhitzt, keinen Bakelit liefert, und der Paraoxybenzylalkohol sich ebenso verhält, entsteht solcher mit seiner ganzen charakteristischen Unlöslichkeit aus dem Gemisch²⁾. Man sieht hier genau, daß sowohl Para- wie Orthobindungen für den Bakelit in Betracht kommen, und daß mit einer dieser Bindungsarten allein kein Bakelit zustande kommt.

Die einfachste Vorstellung, die man sich über den Mechanismus dieser Reaktion machen kann, besteht darin, daß man sich zuerst aus 1 Mol. Ortho- und 1 Mol. Paraalkohol den Alkohol des Dioxydiphenylmethans entstanden denkt, von dem dann je 2 Mol. unter Wasserabspaltung zusammentreten:

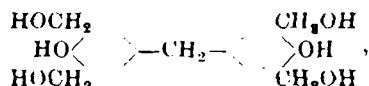


Vermutlich findet dann noch eine anhydridartige Bindung zwischen je zweien der Phenolhydroxyle statt; denn da der Bakelit in Natronlauge unlöslich ist, muß man annehmen, daß keinerlei Phenolhydroxylgruppen in ihm vorhanden sind. Ich will diesen Körper aus 1 Mol. Phenol und 1 Mol. Formaldehyd „Bakelit I“ nennen.

Sucht man von der anderen Seite zu einem Grenzwert zu kommen, indem man nämlich 1 Mol. Phenol mit einem großen Überschuß von Formaldehyd, 3—4 Mol., kondensiert und dann zusieht, wie viel Aldehyd übrig bleibt, so bemerkt man, daß auch aus 1 Mol. Phenol und 2 Mol. Formaldehyd ein unlöslicher Körper entsteht, den ich „Bakelit II“ nennen will. Leitet man diese Reaktion bei gelinder Wärme ein, so findet man zunächst, daß auf 1 Mol. Phenol nahezu je 2,5 Mol. Formaldehyd verbraucht werden. Hier geht also die Reaktion noch über die Entstehung eines Dialkohols hinaus auf den Trialkohol zu. Aber dieser ist augenscheinlich nicht für sich beständig, sondern, sobald 1 Mol. davon ge-

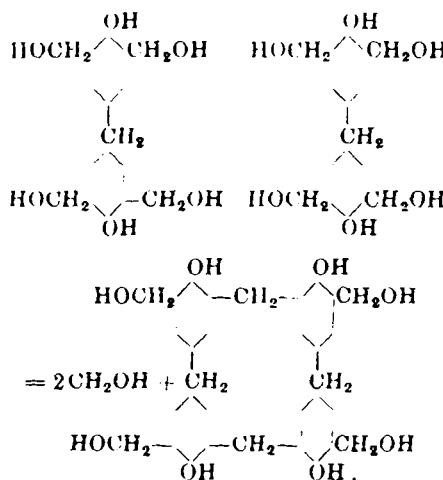
²⁾ Freilich sind obige Sätze einzuschränken, da sowohl Ortho- als auch Paraoxybenzylalkohol bei längerem Erhitzen auch Bakelit mit seiner typischen Alkalilöslichkeit liefern. Der Grund hierfür liegt aber darin, daß jeder dieser beiden Alkohole sich allmählich in Formaldehyd und Phenol spaltet, die dann wieder zum anderen Alkohol zusammen treten können, so daß am letzten Ende sowohl aus Ortho- als auch aus Paraoxybenzylalkohol ein Gemisch der beiden entsteht.

bildet ist, tritt er mit 1 Mol. Dialkohol zu einem Tetraalkohol des Dioxydiphenylmethans zusammen:

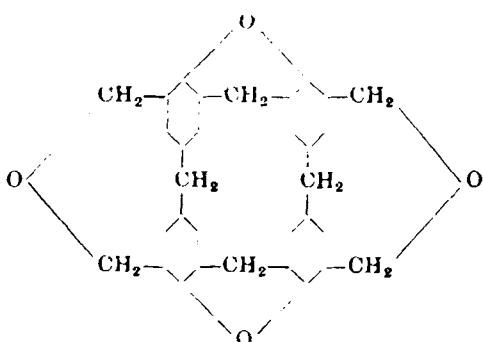


wobei es dahin gestellt bleibt, ob außer dem eben formulierten Parakörper nicht noch die entsprechenden Orthoverbindungen und die Ortho-Paraverbindung entstehen.

Erhitzt man nun weiter, so entsteht ein ganz typischer Bakelit, wobei sich Formaldehyd abspaltet, aber nur so viel, daß schließlich im Bakelit 2 Mol. Formaldehyd auf 1 Phenol verbleiben. Man wird sich auch hier den Vorgang ähnlich der Entstehung des „Bakelit I“ vorstellen können: je 2 Mol. Tetraalkohol des Dioxydiphenylmethans treten zusammen, wobei aber 2 Mol. Formaldehyd ausgetrieben werden:



Schließlich tritt Anhydridbindung zwischen den Phenolhydroxylgruppen und den Alkoholhydroxylgruppen ein, so daß das Molekül „Bakelit II“ etwa so aussehen würde:



„Bakelit I“ enthielt demnach auf je 4 Phenolmoleküle 4 Formaldehydreste, „Bakelit II“ dagegen 8. In technischen Bakelit liegen beide Substanzen emisch vor; wieviel „Bakelit II“ in ihm vorhanden ist, hängt davon ab, mit welchen Formaldehydmengen die Reaktion unternommen hat und wie sie geleitet worden ist. Sind erhebliche Mengen unverändertes Phenol oder erstes Reaktionsprodukt öslisches Harz) in ihm vorhanden, so wird dafür

um so mehr Formaldehydüberschüß da sein, also um so mehr „Bakelit II“ entstehen.

„Bakelit II“ würde im wesentlichen von derselben Konfiguration entstehen, wenn man ihn sich nicht aus Para-, sondern aus Orthodioxydiphenylmethan aufgebaut denkt. „Bakelit I“ aber würde, aus der Orthoverbindung oder aus der Ortho-Para-verbindung hervorgegangen, ganz anders konstituiert erscheinen, und es bleibt eine offene Frage, ob nicht alle diese denkbaren Verbindungen im „Bakelit II“ auch vorliegen. Es gibt vorläufig nur eine Andeutung, die wenigstens vermuten läßt, daß die Konstitution des „Bakelit I“ doch einfacher ist, als man zu befürchten hat, und daß sich nur Para-dioxydiphenylmethan zu seinem Aufbau eignet: der Umstand nämlich, daß Parakresol, aus dem mit Formaldehyd weder ein Para- noch ein Ortho-Paradioxydiphenylmethan entstehen kann, absolut kein bakelitartiges Kondensationsprodukt liefern will, während die anderen Kresole, aus denen dimethylierte Paradioxydiphenylmethane entstehen können, auch Bakelite bilden. Vielleicht darf man daraus schließen, daß „Bakelit I“ nur aus Para-Dioxydiphenylmethan und seinen Homologen entstehen kann, und dann wäre seine Konstitution durch die oben gegebene Formel bestimmt.

Technisch stellt man allerdings zurzeit Bakelit auch aus dem billigen Parakresol haltenden Gemisch aller drei Kresole her. Vermutlich aber nimmt hier das Parakresol nicht an der Reaktion teil, sondern findet sich als solches oder in Form seines Alkohols, also als Ballast, im fertigen Produkt vor. Denn Bakelit ist — wie schon gesagt — imstande, außerordentlich große Mengen von Fremdkörpern, Wasser, Alkohol, Phenole und Phenolalkohole, auch Di-oxydiphenylmethan, homogen aufzunehmen. Aber mit der zunehmenden Kenntnis und den wachsenden Ansprüchen an die Güte des Fabrikates wird auch die Bakelitherstellung zweifellos immer mehr auf den Weg gedrängt werden, sich reiner oder wenigstens in ihrer Zusammensetzung genau bekannter Ausgangsmaterialien zu bedienen, und wird das in seiner Zusammensetzung wechselnde Gemisch der drei Kresole verlassen. Denn nur die zweifellose Sicherheit, stets chemisch gleiches Ausgangsmaterial anzuwenden, hebt die Fabrikation aus dem Bereich der Zufallsmöglichkeiten heraus und bringt sie auf den Grad von Zuverlässigkeit, den man heute von der chemischen Technik verlangt.

M. H.! Ich hoffe, Ihnen gezeigt zu haben, daß Phenol und die Kresole in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht noch lange nicht erschöpft sind, sondern dem eifrig suchenden Chemiker noch neue wissenschaftliche Funde und dem Techniker neue wirtschaftliche Erfolge versprechen. An eine Schwierigkeit allerdings muß der technische Chemiker immer denken, nämlich daß im selben Maße, wie die Wissenschaft die Technik durchdringt, die Nachfrage für einen bestimmten Zweck sich immer mehr auf ganz bestimmte chemische Individuen erstrecken wird. Die Fälle, wo man mit einem Gemisch der drei Kresole chemische Erfolge erzielen konnte, wie früher beim Nitrieren und jetzt noch beim Bakelitverfahren, werden immer seltener werden. Damit wächst aber für die herstellende Industrie die Gefahr, daß ein Körper, nach dem die Nachfrage gerade ruht, der aber doch der anderen Isomeren

wegen hergestellt werden muß, ihr zur Last wird, wie es eine Zeitlang z. B. mit dem Orthokresol der Fall war und mit den Xylenolen noch heute ist. Man muß daher bestrebt sein, auch für solche zeitweiligen Abfallprodukte Verwendung zu finden. Früher war die Desinfektion der große Abnehmer für Phenolgemische jeder Art und Zusammensetzung. Aber wir haben gesehen, daß sie auch schon wählerrisch geworden ist und ihr Hauptaugenmerk jetzt auf das Metakresol richtet, so daß sie allmählich als Käufer der Reste abspringen wird. Man mußte einen neuen Käufer suchen, dem die Konstitution wirklich gleichgültig ist. Vielleicht ist er gefunden worden in der Sprengstoffindustrie, indem sich herausgestellt hat, daß die sulfosäuren Salze jeden Phenols, Kresols oder Xylenols, mit Natronalsalpeter in geeigneter Weise gemischt, Explosivstoffe liefern, die dem alten Schwarzpulver nicht nachstehen, aber erheblich billiger sind. Auf diese Frage will ich aber heute, da ich erst vor kurzem darüber berichtet habe (diese Z. 25. 1194), nicht weiter eingehen.

[A. 171.]

Chemie und Technologie des Erdöls im Jahre 1911.

Von L. GERWITSCH, St. Petersburg.

(Schluß von S. 1904.)

IV. Fabrikation.

Destillation. Neue Mitteilungen über die Kolonnenapparate von K. Kubierschky finden wir in seinen letzten Patenten, sowie in den Aufsätzen von C. Borrman ⁸²⁾. Für bloße Entbenzinierung von Rohöl wird eine einfache Tellerkolonne in Vorschlag gebracht, in welche das Erdöl von oben, der Wasserdampf im Gegenstrom von unten zugeführt wird. Sollen die Benzinfraktionen gleichzeitig rektifiziert werden, so läßt man den Wasserdampf wieder von unten, das Rohöl aber etwa in der Mitte der Kolonne eintreten, deren obere Hälfte nunmehr als Rektifikator funktioniert; über der Kolonne kommt ein Röhrendephlegmator, in welchem das Rohöl vorgewärmt wird; auf diese Weise lassen sich mit Sattdampf Öle bis Siedetemperatur von 200° abtreiten, wobei 5 Teile Dampf pro 1 Teil Öl verbraucht werden. Für Schmierölfractionen wird auf etwa 400° überhitzter Dampf gebraucht, und zwar bis 15 Teile Dampf auf 1 Teil Öl. Da der Verbrauch von so großen Wasserdampfmengen den Prozeß zu teuer gestalten würde, läßt Kubierschky das Dampfölgemisch, welches die Kolonne mit einer Temperatur von ca. 250° verläßt, im Rohgutvorwärmer nicht unter 100° erkalten, und führt den Wasserdampf mittels Gebläse oder Zentrifugalpumpen wieder durch den Überhitzer und in die Kolonne zurück.

S. Sadochlin ⁸³⁾ bespricht die theoretischen Grundlagen der Rektifikationskolonne von Ponomarjew (D. R. P. 193 216) und berichtet über die Versuche, welche mit dieser Kolonne auf der

Benzinfabrik der Gehr. Nobel in Baku ausgeführt wurden. Die Idee der Ponomarjewschen Konstruktion basiert auf der Annahme, daß beim üblichen Durchtretenlassen der frischen Benzindämpfe durch das Phlegma dieses gerade die leichteren Dampfbestandteile, da es an diesen ärmer als der Dampf ist, in sich auflöst und zurückhält; das direkte Zusammentreffen von Dämpfen und Phlegma müßte somit vermieden werden; die Kolonne besteht daher aus mehreren Etagen von Röhrensystemen, deren einzelne Röhren vom Phlegma umspült und gekühlt werden; das Zurücklaufen des Phlegmas in die Röhren wird durch besondere Traufbleche vermieden. Die praktische Prüfung der Kolonne auf der Nobelschen Fabrik ergab ganz zufriedenstellende Resultate, obwohl die von Sadochlin angeführten Zahlen leider zu lückenhaft und daher nicht lehrwirksam sind. Auch kann die von Sadochlin verfochtene Prämisse über die Schädlichkeit des direkten Zusammentretens von Dämpfen und Phlegma nicht als richtig anerkannt werden.

Der Rektifizierapparat von M. Tichwinsky ⁸⁴⁾ stellt eine Monnet'sche Kolonne dar, die in ihren oberen Teile mit einem seitlichen Ableitungsrohre für die Destillatdämpfe versehen ist; nur ein kleiner Teil der zu rektifizierenden Flüssigkeit wird im Anfang des Prozesses in das Destilliergefäß eingefüllt; die übrige Menge läßt man, sobald die Kolonne angewärmt worden ist, von oben zufließen: wenn dieser Zufluß richtig reguliert ist, geht die Fraktionierung sehr glatt vor sich, und es lassen sich leicht Fraktionen innerhalb je 2° entnehmen.

Ein ähnliches Verfahren ließ sich auch E. Guillau me ⁸⁵⁾ patentieren, der das Rohpetroleum in die Destilliersäule von oben einfließen läßt, die einzelnen Fraktionen auf verschiedenen Höhen der Säule in Dampfform abführt und sie in je eine besondere Rektifiziersäule leitet; in diesen wird der flüchtigste Anteil der betreffenden Fraktion abgetrennt und nach dem Kondensator geleitet, während der Nachlauf in die Destilliersäule auf den unmittelbar unterhalb der Entnahmestelle der betreffenden Fraktion befindlichen Boden zurückfließt.

Unter dem Namen „Birektifikator“ beschreibt A. Golodetz ⁸⁶⁾ einen vorerst für den Laboratoriumsbedarf ausgebildeten Apparat, dessen Konstruktion darauf beruht, daß der Dampf, nachdem er den Weg der üblichen Rektifikation durchgemacht hat, nicht wie sonst in den Kühler, sondern, zu einem Kondensat von gewisser Temperatur verdichtet, in einen zweiten Rektifikator geleitet wird; dieser befindet sich aber im Innern des ersten und wird durch dessen Dämpfe erhitzt. Indem das erste Kondensat in diesem inneren Rektifikator von oben nach unten herunterrieselt, wird es wieder zum Sieden gebracht und scheidet die am leichtesten siedenden Anteile in Dampfform ab; der neue Dampf passiert wieder den Weg der Rektifikation nach oben und gelangt in den Kühler, während die schwer flüchtigen Anteile in das Destilliergefäß zurückgebracht werden.

Eine ganz zweckmäßige Befestigungsweise der zur Destillation in hohem Vakuum bestimmten

⁸²⁾ Petroleum 6, 2303; Chem.-Ztg. 1911, 345 u. 355; diese Z. 24, 1440 (1911).

⁸³⁾ Trudi der Terschen Techn. Ges. 1911. Nr. 1.

⁸⁴⁾ Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1911, 808.

⁸⁵⁾ D. R. P. 240 580; diese Z. 24, 2447 (1911).

⁸⁶⁾ Mitt. des Polyt. Inst. Kiew 1911.