

Über Braunkohlenteere, ihre Aufarbeitung und Inhaltstoffe*).

Arbeiten aus dem Institut der Gesellschaft für Braunkohlen- u. Mineralölforschung an der Techn. Hochschule Berlin.

II. Die Kreosotöle des Braunkohlenteers.

Bearbeitet von R. AVENARIUS¹⁾.

(Eingeg. 14.1. 1923.)

Die Kreosotöle bestehen aus Phenolen und geringen Mengen scheidlichen Carbonsäuren, welche letztere sich fast ausschließlich in solchen Teeren befinden, die bei niedriger Temperatur gebildet werden. Sie sind in Braunkohlen-, Schwel- und Generatorenen, sowie im Steinkohlenparaffinteer neben den Phenolen bei der Trennung der Teere durch Lösungsmittel ohne Destillation von Marcusson und Picard²⁾ nachgewiesen worden, während sie unter analogen Versuchsbedingungen im gewöhnlichen Steinkohlenteer nicht gefunden wurden. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß sie bei den hohen Temperaturen zerstört werden, bei welchen die Steinkohlenteere entstehen.

Bereits in den Kohlen selbst sind Stoffe vorhanden, die als Bildner für die Phenole und Säuren in Frage kommen. Nach E. Erdmann³⁾ bestehen die organischen Bestandteile der mitteldeutschen Braunkohle aus dem Montanwachs, den Huminsäuren und der sogenannten Restkohle, das ist das in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche. Die Huminsäuren, die aus dem Lignin und der Cellulose entstanden sind, stellen bereits ein Gemenge von Carbonsäuren dar. Als Phenolbildner werden alle drei Bestandteile der Braunkohle angesehen. Neuerdings hat F. Hoffmann⁴⁾ gezeigt, daß sowohl Säuren als auch Phenole bereits in der Kohle enthalten sind, denn er hat durch Lösungsmittel bei Temperaturen unter 100° beide Körperräume isoliert.

Über die Natur der in den Teeren vorkommenden Säuren ist bislang nichts mit Sicherheit ermittelt. Man nimmt gewöhnlich an, daß sie den in den Erdölen enthaltenen Naphthensäuren analog sind.

Für die Untersuchung der Carbonsäuren diente derselbe Generatorenteer, welcher für die vorhergehende Arbeit über die Neutralöle benutzt wurde. Die Carbonsäuren wurden sowohl den mit Wasserdampf flüchtigen Ölen als auch dem Rückstand der Wasserdampfdestillation durch Sodalösung entzogen. Da sich das Säuregemisch bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck teilweise zerstört, wurde es im Vakuum fraktioniert, allein auch bei diesem Versuch blieben, zumal bei den höher siedenden Anteilen, pechartige Produkte zurück. Eine Trennung der Säuren durch fraktionierte Destillation war kaum zu erwarten, da ihre Siedepunkte nahe beieinander liegen. Um wenigstens annähernd einen Aufdruck für die Molekulargröße der Säuren des mit Wasserdampf flüchtigen Öles zu erhalten, wurden die innerhalb 5° destillierenden Anteile des Säuregemisches mit Kalilauge von bekannter Stärke titriert. Die gefundenen Werte können jedoch keinen Anspruch auf Genauigkeit haben, da infolge der Färbung der Öle der Farbumschlag des Indikators nicht sicher zu erkennen war. Daher wurden diese Versuche nicht fortgesetzt, auch konnten aus Mangel an Material andere Methoden bei der Untersuchung der wasserdampfflüchtigen Säuren nicht eingeschlagen werden. Ein besserer Erfolg wurde bei der Herstellung d. r. bei der Wasserdampfdestillation zurückgebliebenen Säuren erzielt, und zwar durch Überführung derselben in ihre Methylester. Diese Operation verlief sehr glatt, allein bei der Fraktionierung des Estergemisches zeigten sich dieselben Schwierigkeiten wie bei den Säuren: Es ließen sich nur Anteile mit je 10° Siedeintervall gewinnen. Die Werte, welche ihre Analyse ergab, deuten darauf hin, daß wir es mit einbasischen Säuren zu tun haben, bei denen der Wasserstoffgehalt mit steigendem Siedepunkt abnimmt; ferner läßt das Zahlenmaterial darauf schließen, daß die unteren Fraktionen wesentlich Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$, die höher siedenden Anteile, außerdem solche vom Typus $C_nH_{2n-4}O_2$, enthalten.

Das Verhalten der Ester gegen Brom führt zu der Annahme, daß sie cyclischen Charakter tragen; denn bei der Einwirkung des Halogens im Sonnenlicht und unter Eiskühlung fand zwar anfänglich in geringem Maße Addition statt, der aber alsbald Substitution unter starker Bromwasserstoffentwicklung folgte. Die bromierten Ester destillierten selbst im Vakuum nicht unzersetzt, sondern spalteten

Bromwasserstoff ab. Unter Zurücklassung asphaltartiger Produkte ging ein Öl über, das durch Schütteln mit Natronlauge und wiederholter Rektifikation zunächst unter vermindertem, alsdann unter gewöhnlichem Druck fast vollständig von Halogen befreit wurde; bei erneuter Behandlung mit Brom fand keine Addition mehr statt. Die Analysen und Siedeintervalle entsprechen den vor der Einwirkung des Halogens erhaltenen Werten für gesättigte Naphthensäuren; es fehlen die höher siedenden Produkte mit geringerem Wasserstoffgehalt.

Die Phenole.

Während nach F. Fischer⁵⁾ im Steinkohlenparaffinteer zwischen 15 und 45% Phenole enthalten sind, kommen nach Scheithauer⁶⁾ in allen Destillaten des Braunkohlenschwelteers 10–15% Kreosote vor. Von den nach Fischer bei niedriger Temperatur gewonnenen Teeren liefert sächsische Schwelkohle solche mit 15% und rheinische Braunkohle Teere mit 36% Phenolen.

Das Phenol selbst kommt in größerer Menge in gewöhnlichem Steinkohlenteer vor, in geringer Menge ist es zuerst von Rosenthal⁷⁾ im Braunkohlenschwelteer nachgewiesen worden; höhere Glieder sind wohl in allen Kreosotölen enthalten, auch schwefelhaltige Phenole sind in einzelnen Teeren angetroffen worden.

Die Trennung der Phenole von den Neutralölen geschieht, trotz der Kostspieligkeit des Verfahrens, im Großbetrieb wesentlich durch Behandeln mit Natronlauge. In der Braunkohlenindustrie ist aber durch die Riebeckschen Montanwerke⁸⁾ eine Methode eingeführt worden, welche die Trennung durch die verschiedene Löslichkeit der Teerbestandteile in heißem Sprit bewirkt.

Für die Zerlegung der im Steinkohlenteer enthaltenen Phenole sind in der Literatur eine Anzahl von Verfahren beschrieben, allein diese sowohl wie die von Boyen⁹⁾ bei seinen Untersuchungen über die Phenole des Braunkohlenschwelteers angegebene Methode konnten für die vorliegende Arbeit nicht angewendet werden, da sie bedeutend größere Quantitäten an Material erforderten, als für diese Arbeit zur Verfügung standen.

Nach verschiedenen Versuchen wurde in der Überführung der Phenole in ihre Carbaminsäureester und in der fraktionierten Kristallisation dieser Ester ein Mittel gefunden, die Zerlegung, selbst bei Vorliegen geringer Materialmengen, zu bewerkstelligen. Dieser Klasse von Verbindungen sind zuerst Liebig und Wöhler begegnet. Durch Einwirkung von dampfförmiger Cyansäure auf Alkohol erhält man, je nachdem ein oder zwei Moleküle an der Reaktion teilnehmen, Carbaminsäureester $NH_2 \cdot CO_1OC_2H_5$ und Allophansäureester $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$. Auf ähnliche Weise wurde eine größere Reihe von aliphatischen und aromatischen Estern dieser Säuren gewonnen.

Für diese Arbeit erwies sich die von Gattermann¹⁰⁾ empfohlene Methode als sehr geeignet, die auf der Einwirkung von Harnstoffchlorid auf die ätherische Lösung der Phenole beruht; bei Anwendung eines Überschusses von Harnstoffchlorid entsteht auch in diesem Falle neben dem carbaminsauren Ester der entsprechende Ester der Allophansäure. Das Phenolgemisch wurde zunächst durch sechsmal wiederholte Vakuumdestillationen in Fraktionen von 5° Siedeintervall zerlegt.

Infolge von Pechbildung und Abgabe von gelöstem Wasser wurde die Phenolmenge bei der Destillation um ein Drittel herabgemindert. Die im experimentellen Teil zusammengestellten Analysen lassen erkennen, daß alle Fraktionen aus Gemischen von Homologen bestehen.

Durch Behandlung der einzelnen Anteile des Kreosotöls mit Harnstoffchlorid in absolutem Äther wurden farblose Kristalle erhalten, die sich mechanisch von den, besonders den höheren Fraktionen beigemengten, harzigen Produkten trennen ließen, welche keinen Phenolcharakter mehr besaßen. Als Lösungsmittel für die Carbaminsäureester wurde von Gattermann heißes Wasser empfohlen; es ist jedoch dafür ganz ungeeignet, weil die Ester durch längeres Kochen damit vollständig hydrolysiert werden. Als passende Solventien haben sich Benzol und niedrig siedender Petroläther erwiesen. Auf diese Weise gelang es, häufig erst nach mehrfachem Umlösen, gut kristallisierte Verbindungen zu gewinnen, deren Zusammensetzung durch ein reiches Analysenmaterial bestimmt wurde.

Carbolsäure konnte in diesem Gemisch nicht nachgewiesen werden; die Annahme erscheint berechtigt, daß sie in den bei höheren Tempe-

⁵⁾ Brennstoffchemie I, 34 [1920].

⁶⁾ Scheithauer, Die Schwelteere, 147 [1911].

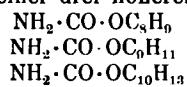
⁷⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 5, 402 [1892].

⁸⁾ D. R. P. 232657.

⁹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 5, 657 [1892].

¹⁰⁾ Ann. 244, 43 [1888].

raturen gebildeten Teeren durch Abbau aus größeren Molekülkomplexen entsteht. Dagegen ist es gelungen, die Carbaminsäureester des Kresols $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ und seiner drei höheren Homologen:



sowie einer um zwei Wasserstoffatome ärmeren Verbindung, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_11$, zu isolieren.

Da man annehmen durfte, daß in diesen Produkten Gemische von Isomeren vorlagen, wurden zum Vergleich die Carbamate und Allophanate der Kresole, der drei zugänglichen Xylenole und des Pseudocumenols dargestellt. Durch wiederholte Kristallisation des aus dem Kreosot gewonnenen Kresolesters gelang es, ein Präparat zu isolieren, das sich als identisch mit dem Carbaminsäure-m-Kresylester erwies.

Bei der Einwirkung von Harnstoffchlorid auf die Fraktion 100 bis 104° (i. V.) wurde ein Produkt erhalten, dessen analytische Zahlen mit den für den Allophansäure-Ester des Xylenols berechneten übereinstimmen. Diese Verbindung konnte mit dem aus 1,4,5-Xylenol dargestellten Allophanat identifiziert werden. Somit ist die Anwesenheit dieses Phenols in dem untersuchten Teer erwiesen.

Die Schmelzpunkte der Carbamate und Allophanate lassen sich nicht mit Sicherheit bestimmen, da sie entgegen den Angaben der meisten Autoren mit den Zersetzungspunkten zusammenliegen. Bei der Schmelztemperatur oder bei einer wenigen Grade oberhalb derselben liegenden Temperatur erfolgt eine durch die Bildung von Cyanursäure hervorgerufene Trübung. Eine solche im folgenden Sinne: $\text{NH}_2 \cdot \text{COOAr} = \text{ArOH} + \text{HCNO}$ sich vollziehende Zersetzung erleidet das Phenolcarbamid selbst, wenn es über den Schmelzpunkt erhitzt wird, und sie wird vollständig nach wiederholter Destillation des Carbamat bei Atmosphärendruck. Dabei wird die Cyanursäure teilweise polymerisiert und bleibt bei der Operation als Cyanursäure im Destillationsrückstand, während das Phenol übergeht. Dieses Verhalten läßt sich mit Erfolg zur Abscheidung der Phenole aus ihren Carbaminsäureestern benutzen. Es diente dazu, das Kresol aus dem bei der Einwirkung von Harnstoffchlorid auf das Kreosot gewonnenen Carbamat zu isolieren und durch den Siedepunkt und die Analyse als m-Kresol zu charakterisieren.

Die Rohphenole enthalten auch nach mehrfacher Destillation etwas Schwefel, und zwar wurden in der unteren, bei $94-96^\circ$ (ca. 12 mm Druck) siedenden Fraktion nur 0,1%, in dem Anteil $143-148^\circ$ (12 mm Druck) 1,1% dieses Elements gefunden. Entsprechend ergab die Analyse eines aus Fraktion 100-104° (i. Vak.) isolierten Allophanaten keine Spur Schwefel, während das aus Fraktion 143-153° (i. Vak.) gewonnene Carbamat 1,65% Schwefel aufwies.

Experimenteller Teil.

Verarbeitung des Teers auf seine sauren Bestandteile.

Der, wie vorher angegeben, vorbereitete Teer, 12,67 kg, wurde der Destillation mit Wasserdampf bei 100° unterworfen, und der übergegangene Anteil, 4,594 kg, sowohl wie der Rückstand behufs Abtrennung der Basen mit 10%iger Schwefelsäure behandelt und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen. Die basenfreien Öle, 4369 g aus dem mit Wasserdampf flüchtigen Teer a und 7647 g aus dem Rückstand b, wurden alsdann mehrmals mit gesättigter Sodalösung geschüttelt. Um die Trennung der Schichten zu beschleunigen, war zumal bei dem Trennstück b eine reichliche Zugabe von Äther erforderlich. Aus den tief dunkel gefärbten Sodaextrakten wurden die organischen Säuren durch verd. Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels betragen die Säuremengen aus a 20 g und aus b 109 g.

Da die Untersuchung der Phenole sich in dieser Arbeit auf den Teeranteil a beschränkte, wurde nur das von Basen und Säuren befreite Öl dieses Trennstücks mit 10%iger Natronlauge extrahiert. Nach dem Ausfällen des Phenolgemisches mit verdünnter Schwefelsäure wurde dieses 8-10 mal mit warmem Wasser gewaschen, dem Waschwasser wurden die gelösten Phenole durch Äther entzogen. Auf diese Weise wurden aus a 850 g wasserhaltiger Phenole gewonnen.

Die Zusammensetzung der mit Wasserdampf flüchtigen Anteile a war folgende:

3430 g Neutralöle	74,8 %
850 g Phenole	18,5 %
20 g Säuren	0,4 %
150 g Basen	3,2 %
144 g Verlust	
4594 g	

Der Rückstand -b- bestand aus:

7538 g Neutralölen und Phenolen	93,3 %
109 g Säuren	1,6 %
429 g Basen und Verluste	
8076 g	

Untersuchung der Säuren. a) des Wasserdampfdestillates.

Bei der Destillation unter 12 mm Druck gingen die Säuren zwischen 100 und 154° als gelb gefärbte bis farblose Öle über. Sie wurden erneut destilliert und in von 5 zu 5° siedende Anteile getrennt; dabei blieb eine dunkelbraune harzige Masse zurück. Behufs Bestimmung des Molekulargewichtes wurden abgewogene Mengen der einzelnen Fraktionen unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit Kalilauge von bestimmter Stärke titriert. Da jedoch der Farbumschlag nicht sicher zu erkennen war, kamen die gefundenen Werte und daher auch die aus ihnen errechneten Zahlen für die Äquivalentgewichte der Säuren keinen Anspruch auf Genauigkeit haben; infolgedessen wird von ihrer Wiedergabe Abstand genommen. Wegen Mangels an Material konnten bislang keine weiteren Versuche zur Charakterisierung der mit Wasserdampf flüchtigen Säuren ausgeführt werden.

β) Untersuchung der Säuren des Rückstandes der Wasserdampfdestillation.

Dieses Säuregenisch (109 g) siedete zwischen 133 und 245° (11 mm Druck) unter teilweiser Zersetzung, die zunächst gering, gegen Schluß jedoch stärker wurde, während ein dunkles Pech (etwa 40 g) im Rückstand verblieb. Behufs Stabilisierung wurden die Säuren in methanolischer Lösung durch Salzsäuregas in ihre Methylester übergeführt. Dazu wurde das Vakuumdestillat mit Ausschluß des über 200° siedenden, durch Zersetzungprodukte stark verunreinigten Anteils (9 g) verwendet. Das so gewonnene Estergemisch (49 g) ging bei der Destillation unter 13 mm Druck zwischen 84 und 210° als gelblich gefärbtes Öl über. Es wurde mehrfach im Vakuum fraktioniert, alsdann der bei 135° (13 mm) übergehende Teil bei Atmosphärendruck, der höher siedende durch Vakuumdestillation in Fraktionen von 10 zu 10° geteilt, die der Elementaranalyse unterworfen wurden.

In nachstehender Tabelle sind die analytischen Ergebnisse verzeichnet und den für die angenähernten Formeln berechneten Werten gegenübergestellt.

Die Siedegrade von $206-250^\circ$ entsprechen dem bei Atmosphärendruck, die von $143-184^\circ$ bei einem solchen von 15 mm übergehenden Fraktionen.

Fraktionen:	Berechnet:	für:
206-216°	C 69,5 H 11,1	C 68,35 H 11,40 $\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$
216-226°	C 69,6 H 10,7	C 69,18 H 10,33 $\text{C}_7\text{H}_{13} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$
226-236°	C 69,8 H 10,5	
236-246°	C 69,9 H 10,5	
246-250°	C 70,2 H 10,4	C 70,09 H 9,15 $\text{C}_7\text{H}_{11} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$
(15 mm) 143-153°	C 70,2 H 10,2	C 70,54 H 10,66 $\text{C}_8\text{H}_{15} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$
(15 mm) 153-163°	C 70,6 H 10,1	
(15 mm) 163-173°	C 70,9 H 10,1	
(15 mm) 173-184°	C 71,5 H 9,9	C 71,38 H 9,59 $\text{C}_8\text{H}_{13} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$

Aus diesen Daten geht hervor, daß mit dem Siedeintervall der Kohlenstoffgehalt steigt, der des Wasserstoffs jedoch abnimmt. Außerdem führt das Analysenmaterial zu der Annahme, daß die niederen Fraktionen Säuren der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ enthalten, während in den höher siedenden Anteilen außerdem noch solche vom Typus $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$ vorhanden sind.

Die Fraktionen sind dem Gewichte nach ziemlich gleich (etwa 3-4 g); sie sind farblos bis gelb gefärbt, haben einen unangenehmen süßlichen Geruch und entfärben Kaliumpermanganat. Letzteres Verhalten läßt auf die Anwesenheit von Estern ungesättigter Säuren in dem Gemisch schließen. Darauf weist auch sein Verhalten gegen Brom hin.

Beim Eintropfen des Halogens (etwas mehr als die berechnete Menge) gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, in Gegenwart von direktem Sonnenlicht und unter Eiskühlung zu den Esterfraktionen, trat anfänglich Absorption ohne Bromwasserstoffentwicklung ein, bei weiterem Zusatz des Halogens setzte diese jedoch heftig ein. Diese Beobachtung führt zu der Annahme, daß wir es hier mit Methylestern gesättigter Säuren neben geringen Mengen der Ester ungesättigter Säuren zu tun haben. Die bromierten Ester zersetzen sich bei der Destillation, selbst im Vakuum. Unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Hinterlassung eines asphaltartigen Rückstandes ging ein Öl über, das nach mehrfach wiederholter Destillation und darauf folgendem Waschen mit verdünnter Natronlauge fast frei von Halogen war.

In der folgenden Tabelle sind die bei der Analyse der Fraktionen dieses Öles gefundenen Werte den für die angenähernten Formeln berechneten Daten gegenübergestellt.

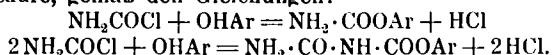
Fraktion 245-254° (127-133° bei 12 mm Druck):	C 70,05	H 10,8
berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{15} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$	C 70,54	H 10,66
Fraktion 254-268°:	C 69,8	H 10,7
berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{13} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$	C 69,18	H 10,33
Fraktion 103-106° (bei 13 mm Druck):	C 69,4	H 10,6
berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{11} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$	C 69,18	H 10,33

Auf Grund dieser Ergebnisse darf man wohl annehmen, daß die Ester der Säuren, welche der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ entsprechen, durch Brom in der Kälte nicht angegriffen werden, während die Ester der an Wasserstoff ärmeren Säuren bei der Behandlung mit Halogen und darauf folgender Destillation zerstört werden.

Untersuchung der Phenole.

Die wie oben (S. 166) angegeben gewonnenen wasserhaltigen Phenole (850 g) wurden unter 12 mm Druck destilliert. Zwischen 88° und 171° gingen gelb bis rot gefärbte Öle (517 g) über, während ein schwarzes, glänzendes Pech als Rückstand blieb. Das Destillat wurde mehrfach fraktioniert und zuerst in von 10 zu 10° siedende Anteile zerlegt, als dann in solche mit dem Siedeintervall von 5 Gradern. Wie die Analyse einer Anzahl der Fraktionen zeigte, wurde auf diese Weise eine weitgehende Trennung der Gemische nicht erzielt, sie genügte jedoch, die Isolierung der Phenole in der Form ihrer Carbaminsäure- und Allophan-säureester wesentlich zu erleichtern.

Das zu diesem Zweck erforderliche Harnstoffchlorid wurde nach der von Gattermann angegebenen Methode durch Einwirkung von Phosgengas auf Salmiak bei 400° dargestellt. Bei peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit und guter Kühlung des Reaktionsproduktes gelang es, ausgehend von 40 g Salmiak, 10—20 g des Präparates in der Stunde zu gewinnen. Die Einwirkung des Harnstoffchlorids auf die Phenole in absolut-ätherischer Lösung vollzog sich recht glatt unter Bildung ihrer Carbaminsäureester; zugleich entstanden bei Gegenwart eines Überschusses des Chlorids die entsprechenden Ester der Allophanäure, gemäß den Gleichungen:



Nach mehrstündigem Aufbewahren des Reaktionsgemisches wurde der Äther verdampft und der Rückstand zur Entfernung des Salmiaks mit Wasser verrührt. Auf diese Weise wurden aus den niedrigsiedenden Phenolfraktionen alsbald farblose Kristalle erhalten, während die hochsiedenden Anteile dunkle, schmierige Produkte ergaben, denen nur mit Mühe durch Lösen in Benzol und Ausfüllen mit Petroläther kristallisierte Verbindungen entzogen werden konnten.

Als Lösungsmittel für diese Körper ließ sich heißes Wasser nicht verwenden, da sie beim Kochen damit unter Abscheidung der Phenole hydrolysiert wurden. Eine solche Zersetzung im Sinne der Gleichung: $NH_2 \cdot CO \cdot OC_6H_5 + H_2O = C_6H_5OH + NH_3 + CO_2$ wurde auch an dem aus reinem Phenol und Harnstoffchlorid hergestellten Carbaminsäureester festgestellt, als er mehrere Stunden am Rückflußküller erhitzt wurde.

Als geeignet zur Lösung der Carbamate erwies sich niedrigsiedender Petroläther und Benzol. Die aus den Phenolfraktionen gewonnenen Kristallmassen wurden zunächst mit Petroläther am Rückflußküller gekocht, und die aus dem Filtrat beim Abkühlen sich ausscheidenden festen Produkte behufs weiterer Zerlegung fraktioniert kristallisiert. Der von Petroläther nicht aufgenommene Anteil wurde alsdann in heißem Benzol gelöst und durch Abkühlen oder Zusatz von Petroläther zur Kristallisation gebracht. Die in Benzol und Petroläther unlöslichen Allophanate wurden aus verdünntem Methylalkohol unkristallisiert.

Die Durchführung der gebrochenen Kristallisation war mitunter mühevoll und zeitraubend, da die Reaktionsprodukte aus isomeren und homologen Verbindungen bestehen, die sich in Kristallform und Löslichkeit wenig unterscheiden.

Die isolierten Substanzen wurden im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und analysiert. Lag nach dem Ergebnis der Analyse ein Gemisch von Homologen vor, so wurde versucht, es durch erneute Kristallisation zu trennen.

Im folgenden sind die physikalischen Konstanten und Elementaranalysen der aus den einzelnen Phenolanteilen gewonnenen Produkte zusammengestellt.

Fraktion 84—96¹¹⁾: Durch kochenden Petroläther vom Siedep. 30—50° wurde der unter der Einwirkung von Harnstoffchlorid gewonnenen Kristallmasse ein Produkt entzogen, das sich der Analyse zufolge als ein Gemisch von Carbaminsäureestern des Kresols und seiner nächsthöheren Homologen erwies, dessen Zerlegung nicht gelang. Der nach der Behandlung mit Petroläther verbliebene Rückstand wurde von Benzol aufgenommen, kristallisierte aus der Lösung in farblosen, bei 115—118° schmelzenden Nadeln und lieferte bei der Analyse Werte, die denen für den Carbaminsäureester des Kresols $NH_2 \cdot COOC_6H_4 \cdot CH_3$ berechneten entsprechen.

Gef. C 63,6 H 6,4 N 9,4

Berechnet für $C_9H_{13}O_2N$: C 63,58 H 6,00 N 9,27.

Fraktion 96—100°: Aus Petroläther vom Siedep. 60—70° wurde eine Substanz erhalten, die in Kristallform, Löslichkeit und Schmelz-

punkt (auch bei der Mischprobe) mit dem aus der vorstehenden Fraktion gewonnenen Ester übereinstimmte und, wie später gezeigt werden soll, als identisch mit dem Carbaminsäureester des m-Kresols erkannt wurde.

Fraktion 100—104°:

Durch Auskochen des aus dieser Fraktion erhaltenen Reaktionsproduktes mit Petroläther und Benzol ging ein Teil in Lösung, der sich als ein Gemisch erwies; es konnte durch wiederholte Kristallisation nicht zerlegt werden.

Der nach dem Ausziehen mit jenen Solventien verbleibende Rückstand wurde von verdünntem Alkohol aufgenommen und kristallisierte aus dieser Lösung in feinen farblosen Nadeln, die bei raschem Erhitzen bei 203° zu einer trüben Flüssigkeit schmolzen.

Aus den analytischen Daten läßt sich für die Substanz die Formel $C_{10}H_{12}O_2N_2$ ableiten.

Gef. C 57,6 H 5,9 N 13,5,
ber. für $C_{10}H_{12}O_2N_2$, 57,69 „ 5,77 „ 13,46.

Die Bildung dieser Verbindung und ihre Zusammensetzung weisen darauf hin, daß sie als ein Allophan-säureester anzusprechen ist, entsprechend der Formel $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot COOC_6H_5$. Im Einklang mit dieser Folgerung steht das Verhalten des Körpers gegenüber alkoholischem Kali. Beim Kochen damit entwickelte sich Ammoniak und beim Ansäuern der von Alkohol befreiten Lösung schied sich ein in Soda unlösliches Öl ab, das nach Phenol roch und mit Eisenchlorid eine violette Farbreaktion gab. Dieser Ester erwies sich als identisch mit dem aus reinem 1,4-5-Xylenol hergestellten Allophan-säureester.

Fraktion 108—119°:

Durch fraktionierte Fällung der benzolischen Lösung des aus diesem Anteil gewonnenen Reaktionsproduktes mit Petroläther vom Siedep. 30—50°, durch wiederholte Kristallisation der Niederschläge sowohl wie der nach dem Einengen der Filtrate verbleibenden Rückstände aus Petroläther vom Siedep. 60—70° wurden schließlich Trennstücke erhalten, deren Untersuchung zu nachstehenden Ergebnissen führte.

1. Farblose, bei 104—105° schmelzende Nadeln:

Gef. C 65,2 H 6,7 N 8,8

2. Nadeln, Schmelzp. 95—98°:

Gef. C 65,64 H 7,0 N 8,6

Den analytischen Werten dieser beiden Substanzen entspricht die Formel $C_9H_{11}O_2N$.

Ber. C 65,45 H 6,67 N 8,48

3. Farblose Nadeln, Schmelzp. 118°:

Gef. C 67,0 H 7,1 N 8,2

4. Nadeln, Schmelzp. 110—111°:

Gef. C 67,0 H 7,3 N 8,1

Daraus ergibt sich für 3. und 4. die Formel $C_{10}H_{13}O_2N$.

Ber. C 67,03 H 7,26 N 7,82.

Was die Konstitution dieser Verbindungen betrifft, so folgt aus dem Zahlenmaterial und der Art ihrer Entstehung für 1. und 2. der Ausdruck: $NH_2 \cdot CO \cdot OC_6H_5$ und für 3. und 4. $NH_2 \cdot CO \cdot OC_6H_{11}$.

Wenngleich man annehmen darf, daß in dem ersten Paar sowohl wie in dem zweiten Gemische von Isomeren vorlagen, so ist doch durch die angeführten Versuchsergebnisse erwiesen, daß die diesen Körpern zugrunde liegenden Phenole C_6H_5OH und $C_6H_{11}OH$ in dem Teer enthalten sind.

Fraktion 111—115°:

Das diesem Anteil entstammende Reaktionsgut wurde nur teilweise von Petroläther (Siedep. 60—70°) aufgenommen. Während aus dem Extrakt trotz häufigen Umlösens kein einheitlich aussehendes Produkt gewonnen wurde, gelang es, aus dem Rückstand nach wiederholter Kristallisation aus Benzol eine Verbindung in geringer Menge abzutrennen, dessen analytische Werte auf das Vorliegen eines Carbaminsäureesters von der Formel $NH_2 \cdot CO \cdot OC_{10}H_{13}$ hindeuten:

Gef. C 68,3 H 7,7

ber. für $C_{11}H_{15}O_2N$, 68,39 „ 7,7

Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß der vorliegende Teer das Phenol $C_{10}H_{13}OH$ enthält.

Während in den Produkten, die unter dem Einfluß von Harnstoffchlorid aus den vorstehenden Fraktionen erhalten waren, Carbaminsäureester von Phenolen mit ungesättigten Seitenketten nicht angetroffen wurden, ließen sie sich in den bei jener Reaktion aus den hochsiedenden Anteilen des Kresotols entstandenen Kristallgemischen mit ziemlicher Sicherheit nachweisen. Zwar gelang es nicht, die Ester solcher ungesättigter Phenole in reinem Zustande zu isolieren, allein die verhältnismäßig geringen Werte für Wasserstoff, welche die Analyse der durch fraktionierte Kristallisation gewonnenen Präparate ergaben, wiesen auf ihre Anwesenheit in diesen Reaktionsprodukten hin. Man wird daher annehmen dürfen, daß in dem Generatorteer ungesättigte Phenole enthalten sind.

¹¹⁾ Die Siedegrenzen der Fraktionen entsprechen dem Druck von 12 mm.

Die Untersuchung der Kristallgemische, welche aus den hochsiedenden Anteilen des Kreosotöls bei ihrer Behandlung mit Harnstoffchlorid erhalten wurden, ergab ferner, daß in ihnen Schwefelverbindungen vorhanden waren, die unzweifelhaft als Carbaminsäureester von Thiophenolen anzusprechen sind.

Diese Beobachtung führte zur Prüfung der Kreosotöle auf ihren Schwefelgehalt. Die zu diesem Zweck an den Fraktionen: 94—96° (12 mm) und 143—148° (12 mm) unternommenen Versuche ergaben 0,1% bzw. 1,1% Schwefelgehalt. Daraus folgt, daß in dem Kreosotöl des vorliegenden Teers Thiophenole enthalten und in den hochsiedenden Anteilen dieses Öles angereichert sind.

Darstellung von Carbaminsäure- und Allophansäureestern aus reinen Phenolen.

Die Darstellung der Ester erfolgte mit Hilfe von Harnstoffchlorid; sie hatte den Zweck, aus dem Vergleich der Ester mit den aus dem Kreosotöl gewonnenen Produkten auf die Konstitution der Phenole schließen zu können, aus denen diese Produkte entstanden waren.

Im folgenden sind die aus den zugänglichen Phenolen hergestellten Präparate mit ihren physikalischen Eigenschaften und den bei der Stickstoffbestimmung erhaltenen Werten zusammengestellt.

Carbaminsäurephenylester:

Farblose Nadeln, die bei 143° schmelzen und in Petroläther, Benzol und Methylalkohol leichtlöslich sind¹²⁾.

Allophansäurephenylester¹³⁾ $\text{NH}_2\text{-CO-NH-CO-OC}_6\text{H}_4$:

Kurze farblose Nadeln; sie schmelzen bei 178° zu einer sich sofort trübenden Flüssigkeit. Die Verbindung ist unlöslich in Petroläther, schwerlöslich in Benzol und leichtlöslich in Methylalkohol.

Gef. N 15,6 (ber. 15,56).

Carbaminsäureester des o-Kresols $\text{NH}_2\text{-CO-OEH}_4\text{-CH}_3$:

Farblose Nadeln, die bei 155° unter sofortiger Trübung schmelzen; in kochendem Petroläther (Siedep. 60—70°) schwerlöslich, leicht jedoch in Benzol und Methylalkohol.

Gef. N 9,5 (ber. 9,27).

Carbaminsäureester des m-Kresols:

Farblose Spieße aus Petroläther, schmilzt bei 115—116° zu einer klaren Flüssigkeit, die sich bei 175° trübt; ist leicht löslich in Ligroin (Siedep. 60—70°) Benzol und Methylalkohol.

Gef. N 9,4 (ber. 9,27).

Carbaminsäureester des p-Kresols:

Aus Petroläther kristallisieren farblose Nadeln, die bei 154° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen.

Gef. N 9,5 (ber. 9,27).

Allophansäureester des p-Kresols $\text{NH}_2\text{-CO-NH-CO-OC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$:

Farblose Nadeln aus Methylalkohol; schmilzt bei 199—200° zu einer trüben Flüssigkeit, ist unlöslich in kochendem Petroläther, löslich jedoch in Benzol und Methylalkohol.

Gef. N 14,1 (ber. 14,43).

Carbaminsäureester des 1·3·4-Xylenols $\text{NH}_2\text{-CO-OC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$:

Farblose Nadeln; schmilzt bei 156° zu einer klaren Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen trübt; das Produkt ist löslich in Benzol, Methylalkohol und Petroläther.

Gef. N 8,6 (ber. 8,48).

Allophansäureester des 1·3·4-Xylenols

$\text{NH}_2\text{-CO-NH-COOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$:

Aus Alkohol farblose Nadeln; zersetzt sich ohne zu schmelzen (Beginn der Zersetzung etwa 220°), wird von Petroläther nicht aufgenommen, ist selbst in kochendem Benzol sehr wenig löslich, leicht jedoch in Methylalkohol.

Gef. N 13,4 (ber. 13,46).

Carbaminsäureester des 1·4·5-Xylenols:

Farblose, sternförmig gruppierte Nadeln (aus Petroläther); schmilzt bei 113—114° zu einer klaren Flüssigkeit, die sich bei 162° trübt; ist leicht löslich in kochendem Petroläther (Siedep. 60—70°), Methylalkohol und Benzol.

Gef. N 8,8 (ber. 8,48).

Allophansäureester des 1·4·5-Xylenols:

Aus Methylalkohol werden farblose Nadeln erhalten, die bei 203° zu einer sofort sich trübenden Flüssigkeit schmelzen. Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, löslich jedoch in heißem Benzol und Methylalkohol.

Gef. N 13,8 (ber. 13,46).

¹²⁾ Siehe Gattermann I. c.

¹³⁾ Dieser Ester wurde bereits früher (Jahrb. über Fortschritte der Chemie 1857, 451) von Tuttle aus Cyanursäure und Phenol erhalten.

Carbaminsäureester des 1·2·4-Xylenols:

Nadeln (aus Petroläther), die bei 123—133° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen und sich in Benzol und Methylalkohol leicht, schwer jedoch in Petroläther lösen.

Gef. N 8,7 (ber. 8,48).

Allophansäureester des 1·2·4-Xylenols:

Nadeln, die bei 183° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, in kochendem Petroläther unlöslich sind, sich jedoch in Methylalkohol und kochendem Benzol leicht lösen.

Gef. N 13,3 (ber. 13,46).

Carbaminsäureester des Pseudocumenols $\text{NH}_2\text{-CO-OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_3$:

Aus Petroläther kristallisiert der Ester in farblosen Nadeln; diese schmelzen bei 151—152° zu einer klaren Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen trübt. Das Produkt ist schwerlöslich in kochendem Petroläther, leicht jedoch in Benzol und Methylalkohol.

Gef. N 7,7 (ber. 7,82).

Allophansäureester des Pseudocumenols

$\text{NH}_2\text{-CO-NH-CO-OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_3$:

Farblose Nadeln (aus Alkohol), die bei 213° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen; schwerlöslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther.

Gef. N 12,5 (ber. 12,61).

Der Vergleich der synthetisch dargestellten Ester mit den aus dem Teer gewonnenen Produkten

ergab die Identität der aus den bei 84—96° und 96—100° siedenden Fraktionen (s. S. 167) erhaltenen Substanz mit dem aus m-Kresol hergestellten Carbaminsäureester; denn bei der Mischprobe trat keine Änderung des Schmelzpunktes ein. Dieser Nachweis konnte noch erhärtet werden durch die Isolierung des Phenols aus dem Ester (s. S. 167).

Der aus Fraktion 100—104° (s. S. 167) gewonnene Allophanäureester zeigte beim Vergleich mit dem aus 1·4·5-Xylenol hergestellten Allophansäureester keinen Unterschied in Kristallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt. Mit der aus diesem Befund sich ergebenden Identität der beiden Substanzen ist zugleich bewiesen, daß das 1·4·5-Xylenol ein Bestandteil des Kreosotöls ist.

Verhalten der Ester der Carbaminsäure beim Erhitzen.

Während die aliphatischen Ester der Carbaminsäure unverändert destillieren, zersetzen sich die aromatischen Ester dieser Säure bereits bei der Schmelztemperatur oder in der Nähe derselben. Der Verlauf der Zersetzung wurde am Phenylcarbamat verfolgt.

Beim Erhitzen desselben in einem Kolben entwickelte 200° ein Gas, das sich durch den Geruch und den Zerfall in Kohlensäure und Ammoniak als Cyanursäure zu erkennen gab, zugleich ging ein Öl über, das sich, wie zu erwarten war, als Phenol erwies. Im Kolben blieb als Rückstand ein festes Produkt, das von heißem Wasser aufgenommen wurde und sich beim Erkalten der Lösung in farblosen Prismen abschied, die beim Trocknen verwitterten. Die Verbindung wurde als Cyanursäure charakterisiert durch den Zerfall in Cyanursäure, den sie bei der trockenen Destillation erlitt. Das geschilderte Verhalten der Carbaminsäureester beim Erhitzen wurde benutzt, um das m-Kresol aus seinem bei der Untersuchung des Kreosotöls erhaltenen Ester in Freiheit zu setzen.

Bei der Destillation dieses Esters unter 14 mm Druck ging ein Gemisch von Öl und Kristallen über, während ein fester Körper zurückblieb, der sich als Cyanursäure erwies. Die kristallinische Substanz, die einen Bestandteil des Destillates bildete, konnte leicht als unveränderten Carbaminsäureester erkannt werden, der sich durch partielle Vereinigung seiner Komponenten, Cyanursäure und Kresol, zurückgebildet hatte. Beihufs Vervollständigung der Zersetzung wurde das Destillat längere Zeit am Rückluftkühler gekocht und mehrmals bei gewöhnlichem Druck destilliert. Das so gewonnene Öl siedete alsdann bei 204°¹⁴⁾ konstant und ergab bei der Analyse:

Gef. C 77,6 H 7,70,

ber. für $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ C 77,74 H 7,46.

Daß sich in der Tat Cyanursäure mit Phenol vereinigt, hat Tuttle¹⁵⁾ gezeigt, der auf diese Weise Phenylallophonat erhielt. Die Wiederholung des Versuches ergab statt dieses Esters Phenylcarbamat.

In ihrem Verhalten beim Erhitzen zeigen die aliphatischen und aromatischen Ester der Allophansäure analoge Unterschiede wie die entsprechenden Carbamate: die aliphatischen Ester der Allophanäure sublimieren zum Teil unverändert, während die aromatischen Ester sich in der Nähe ihrer Schmelzpunkte zersetzen.

[A. 10.]

¹⁴⁾ In der Literatur wird der Siedepunkt des m-Kresols bei 201° angegeben.

¹⁵⁾ Jahrb. über Fortschr. d. Chem. 1857, 451.