

Zur Kenntnis der Phenole des Steinkohlenteers*).

Von Dr.-Ing. HORST BRÜCKNER.

Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Dresden.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 1. Juni 1928 in Dresden.

(Eingeg. 18. Juni 1928.)

(Fortsetzung von S. 1046.)

e) Sonstige Bestimmungen und Trennungsmethoden.

1. Nitroverbindungen. Des weiteren wurde zunächst die quantitative Bestimmung von m-Kresol als Trinitroverbindung nach Raschig¹⁶⁾ auf ihre Anwendbarkeit für Gemische von m-Kresol mit

- a) dessen Isomeren,
- b) dessen Isomeren und höheren Phenolen

einer Prüfung unterzogen¹⁷⁾. Versuche bestätigten, daß diese Methode bei Gehaltsbestimmungen an m-Kresol in Kresolgemischen recht genaue Werte ergibt. Bei zunehmendem Gehalt eines Phenolgemisches an höheren Anteilen neben m-Kresol wird sie jedoch unbrauchbar, da die höheren Homologen nicht restlos verbrannt werden, sondern harzartige Schmieren bilden, deren Schmelzpunkte nur ungenau zu bestimmen sind und deren Umkristallisationen sehr verlustreich verlaufen. Ein Trinitroderivat zu bilden, ist von den Xylenolen und Äthylphenolen allein das 1,3-5-Xylenol befähigt. Der Schmelzpunkt dieses 2-4-6-Trinitro-1,3-5-Xylenol liegt bei 108°.

Bereits bei der Nitrierung des reinen 1,3-5-Xylenols nach Knecht und Hilpert¹⁸⁾ trat jedoch starke Verharzung ein, und bei Xylenolgemischen resultierten Schmieren, deren Aufarbeitung vergeblich war. Da mittels der Sulfonsäuretrennungsmethode, die ebenfalls quantitativ arbeitet, eine Reindarstellung und quantitative Bestimmung des 1,3-5-Xylenols leicht zu erreichen war, wurden weitere Untersuchungen aufgegeben.

f) Trennung eines technischen Kresolgemisches aus Kokereiteer.

1. Charakterisierung, Entwässerung und Destillation der Teerphenole.

Um die im vorstehenden ausgearbeitete Teerphenoltrennungsmethode über die Sulfonsäuren auch auf ihre Anwendbarkeit für größere Versuche mit technischem Material von unbekannter qualitativer und quantitativer Zusammensetzung zu prüfen, wurde im nachstehenden ein technisches Phenolgemisch vom Siedepunkt 170–210° einer Trennung unterworfen. Das Phenolgemisch (20 kg) war von der Aktiengesellschaft für Teerverwertung G. m. b. H. in Duisburg-Meiderich in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt worden, wofür ihr an dieser Stelle nochmals bester Dank ausgesprochen sei.

Die Rohphenole bildeten eine leichtbewegliche Flüssigkeit vom spez. Gewicht D_4^{15} = 1,047, die Dichte der wasserfreien

*) Von den Vorträgen, die in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie gehalten wurden, ist in dieser Zeitschrift außer den Referaten (S. 623/29) noch der Vortrag Dr. Fuchs erschienen (S. 851). Sämtliche Vorträge werden im Wortlaut mit den Diskussionen gesammelt in einem „Jahrbuch der Brennstoff- und Mineralölchemie“ veröffentlicht, das im Oktober beim Verlag Chemie herauskommt.

¹⁶⁾ F. Raschig, Ztschr. angew. Chem. 13, 759 [1900].

¹⁷⁾ Nach diesem Verfahren sollen 10 g Ausgangsmaterial — m-Kresol — stets 17,4 g Ausbeute an Trinitroverbindung ergeben, wobei die Gegenwart der isomeren Kresole nicht störend wirkt, da letztere unter den angegebenen Versuchsbedingungen zu CO_2 und Oxalsäure verbrannt werden.

¹⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 3477 [1904].

Trennungsschema.

Spaltungs-temperatur	Löslichkeit der Natriumsalze			Weitere Trennungsmethoden	Phenol
	des Phenols in glykol- NaOH v. 25%	d. Acetyl- nols in Paenois	s. s. l.		
150°	I. I.	s. s. l.	o- und p-Aethylphenol können üb. d. Bariumsalze ihrer Sulfon- säuren weiter getrennt werden*	o-Aethylphenol	p-Aethylphenol
	I. I.	s. s. l.	—	1,3-5-Xylenol	
	s. s. l.	s. s. l.	—	1,2-4-Xylenol	
	I. I.	s. s. l.	—	m-Kresol	
107–111°	I. I.	s. s. l.	1,2- ^o - und 1,4-2-Xylenol werden nochmals sulfoniert und darauf die m. Wasser verdünnte Sulfon- säure in kalt gesättigte KCl-Lö- sung eingegossen, worauf das K-Salz der 1,4-2-Xylenolsulfon- säure in Blättchen auffällt **)	1,2-3-Xylenol	1,4-2-Xylenol
	I. I.	s. s. l.	—		
	I. I.	s. s. l.	—		
	I. I.	s. s. l.	—		
115–119°	s. s. l.	s. s. l.	—	1,3-4-Xylenol	
	I. I.	I. I.	—	Phenol	
	I. I.	s. s. l.	—	m-Aethylphen.	
	I. I.	s. s. l.	—	1,3-2-Xylenol	
120–124°	I. I.	I. I.	—	o-Kresol	
	I. I.	s. s. l.	—	p-Kresol	
124–128°	I. I.	s. s. l.	—		
	I. I.	s. s. l.	—		
132–136°	I. I.	I. I.	—		
	I. I.	s. s. l.	—		

*) Sempotowski, Ber. Dtsch. chem. Ges. 22, 2674 [1889].

**) D. R. P. 447 540.

Rohphenole betrug D_4^{15} = 1,057. Die Wasserbestimmung nach dem von Hoffmann-Marcusson¹⁹⁾ angegebenen und allgemein für Teer als Normalbestimmung anerkannten Verfahren durch Destillation mit Xylool ausgeführt. Es ergab sich ein Wassergehalt von 16,2%, welcher für Teerphenole durchaus normal ist, da er zwischen 15 und 20% schwankt. Eine Normaldestillation nach dem von Engler-Ubbelohde²⁰⁾ angegebenen Verfahren entwässerten Phenole ergab folgendes:

Normaldestillation der entwässerten Teerphenole:

Angewandt 100 ccm	Siedebeginn bei 179°
Faktion 1 180–190°	7,1 ccm farblos
" 2 190–195°	33,4 " schwach gelbstichig ²¹⁾
" 3 195–200°	33,2 " schwach gelbstichig
" 4 200–205°	14,8 " hellgelb
" 5 205–210°	7,0 " nachdunkelnd
" 6 Teerpech	4,5 " schwarz, fest

Die Entwässerung der Teerphenole erfolgte durch Destillation aus einem geschweißten Eisengefäß mit elektrischer Seitenheizung.

Die Destillation verlief so außerordentlich glatt.

Zur Entfernung des Wassers wurde auf diese Weise ein Drittel des Ganzen überdestilliert und somit neben den Phenolen das Wasser übergetrieben, ihre Trennung erfolgte im Scheidetrichter. Das Wasser wurde von in ihm gelösten Phenol durch Ausäthern befreit und letzteres nach Abdampfen des Athers mit dem bereits übergegangenen Phenol nochmals destilliert.

¹⁹⁾ Engler-Höfer, Das Erdöl, Bd. IV, 6.

²⁰⁾ Derselbe, ebenda IV, 13.

²¹⁾ Die Verfärbung des wasserhellen Destillates erfolgte nur von der Oberfläche aus, war daher allein auf atmosphärische Einflüsse zurückzuführen.

Da mit dieser elektrischen Seitenheizung eine Fraktionierung nicht erreicht werden konnte, da Überhitzungen an den Gefäßwandungen unvermeidlich waren und Bodenheizung allein unzureichend war, wurde auf Gasheizung vom Boden aus übergegangen. Letztere ließ sich sehr genau einstellen und bedurfte auch keines Wärmeschutzes der Seiten der Destillierblase. Auf den Tubus des konischen Aufsatzes wurde ein Dreikugelfraktionieraufsatzt aufgesetzt. Die bei Atmospharendruck ausgeführte Destillation ergab folgendes:

Angewandt 12200 g.

Faktion Nr.	Temperatur Grad	g	%	
1	178—182	957	7,9	farblos, bei starker Abkühlung kristallin
2	182—186	2552	21,0	schwach gelbstichig
3	186—191	5938	48,8	schwach gelbstichig
4	191—195	552	4,5	schwach gelbstichig
5	195—200	1372	11,3	hellgelb
6	200—204	620	5,1	dunkelgelb, nach langerem Stehen braun
7	204—208	102	0,8	dunkelgelb, nach langerem Stehen braun
8	208—216	69	0,6	dunkelgelb, nach langerem Stehen braun
		12162	100,0	

Die Faktionen 6 bis 8 waren mehrere Male durchfraktioniert worden, um von vornherein eine Trennung etwaiger Xylenole und Äthylphenole von den Kresolen weitestgehend durchzuführen.

Bei den nochmaligen fraktionierten Destillationen der letzten Faktionen wurde im Kolben ein geringer Rückstand von salbenartiger Konsistenz bemerkt. Durch Herauslösen mit Äther und mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol wurden schließlich 0,01 g silberweiße Blättchen erhalten, die ihre alkoholische Lösung grün fluorescieren ließen. Ihr Schmp. betrug 192°, ihr Sublimationspunkt lag nur wenig höher. Nach diesen Eigenschaften ist dieser Körper mit größter Wahrscheinlichkeit identisch mit dem von Schwarz²²⁾ aufgetretenen und beschriebenen α -Pyrokresol, das bei Überhitzungen von Phenoldämpfen in geringer Menge entsteht und dessen Schmp. er mit 195° angibt.

2. Nachweis der einzelnen Phenole und deren quantitative Bestimmung. Zunächst wurden nach Raschig²³⁾ je 10 g der einzelnen Faktionen mit 15 ccm H₂SO₄ (D. 1,84) bei 100° sulfoniert, mit Salpetersäure von 40% Benitriert und das Gewicht des jeweilig erhaltenen m-Trinitrokresols bestimmt.

Es ergaben sich folgende Ausbeuten:

Faktion	Rohprodukt g	Schmelzpunkt Grad	gereinigt Schmelzpunkt Grad	m-Kresol %
1	9,4	67	84 86	?94
2	9,2	74	91 92	?53
3	5,6	102	108	32
4	7,8	102	109	45
5	7,9	101	109	45
6	9,6	100	108	55
7	8,6	64	102	49
8				
			Schmiere, nicht bestimmbar	

Die Trinitroprodukte der Faktionen 1 und 2 besaßen auffallend niedrige Schmelzpunkte, desgleichen erscheint — im Gegensatz zu 3 — der Prozentsatz des Gehaltes an m-Kresol sehr hoch; sie waren daher stark durch Di- und Trinitrophenol verunreinigt, da Phenol in

²²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 2141 [1883].²³⁾ Ztschr. angew. Chem. 13, 759 [1900].

sinkendem Maße in den beiden ersten Fraktionen enthalten ist. Wiederholtes Umkristallisieren aus Eisessig und Alkohol erhöhten den Schmelzpunkt zwar beträchtlich, diese Reinigung arbeitete jedoch so verlustreich, daß ein Rückschluß auf den quantitativen Gehalt der Faktionen 1 und 2 an m-Kresol unmöglich war. In den weiteren Faktionen 3 bis 4 haben bedeutend reinere Rohprodukte vorgelegen, die erst mit dem Beginn des Vorhandenseins von Xylenolen (Faktion 7) wiederum stärkere Schmelzpunktsdepressionen aufwiesen.

Das Trinitroprodukt der Faktion 8 ergab eine harzartige gelbrote Schmiere, die selbst zu qualitativen Bestimmungen unbrauchbar war und daher verworfen werden mußte.

Mit Sicherheit ließen sich demnach nur folgende m-Kresolgehalte nachweisen, die als Kurve (Abb. 1) dargestellt worden sind.

Die eigentlichen qualitativen und quantitativen Bestimmungen der Phenole wurden nach der Sulfonsäure-

Trennungsmethode durchgeführt. Je 100 g der einzelnen Faktionen wurden in der Weise, wie unter e angegeben ist, mit 100 g konzentrierter Schwefelsäure sulfoniert und dann mit Wasserdampf behandelt. Die Identifizierung der Phenole erfolgte nach dem unten angegebenen neuen Kondensationsverfahren als Arylglykolsäuren mittels festen Ätnatrons und Monochloressigsäure. Mit Beginn der Anwesenheit von höheren Homologen wurde das Trennungsverfahren erweitert, indem noch die Löslichkeiten der Natriumsalze der Phenole in Natronlaugen von 25% einbezogen wurden.

Die Untersuchung der einzelnen Faktionen ergab folgendes Bild:

Der Erstarrungspunkt der Faktion 1 wurde in dem von Weiß²⁴⁾ beschriebenen Apparat zu 8 bis 7° bestimmt. Dies entspricht nach der von Raschig²⁵⁾ aufgestellten Tabelle bei analoger Fortsetzung einem Phenolgehalt von 42—44%.

Sulfonsäurespaltung der Faktion 1:
Angewandt 100 g. Sulfonierung 3 Stunden bei 103°.

Spaltungstemperatur	Ausbeute	%
a) 116—119°	14,5 g	18,0 g
b) 122—126°	34,5 g	43,0 g
c) 133—136°	33,0 g	41,0 g

a) 10 g mit gleichen Gewichtsmengen Ätnatron und Monochloressigsäure verschmolzen, ergaben 12,5 g Säure (Na-Salz leicht löslich) vom Schmp. 100°, Mischschmelzpunkt mit m-Kresoxyessigsäure 101°, demnach m-Kresol;

b) 10 g desgl. mit Ätnatron und Monochloressigsäure verschmolzen, ergaben 12,0 g Säure (Na-Salz sehr schwer löslich), Schmp. 97°, Mischschmelzpunkt mit Phenoxyessigsäure 98°; demnach Phenol.

c) desgl. 1. 4,0 g Säure (Na-Salz, sehr schwer löslich), Schmp. 134°, Mischschmelzpunkt mit p-Kresoxyessigsäure 134°, demnach p-Kresol; 2. 7,0 g Säure (Na-Salz, leicht löslich), Schmp. 150°, Mischschmelzpunkt mit o-Kresoxyessigsäure 151°, demnach o-Kresol.

Nach der Sulfonsäurespaltungsmethode ergab sich also ebenfalls ein Phenolgehalt von 43%; ferner von

²⁴⁾ Ind. engin. Chem. 9, 569 [1917].²⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 30, 76 [1917].

²⁶⁾ Da die Sulfonsäuretrennungsmethode jedoch nur durchschnittlich 80% der enthaltenen Phenole zurückzugewinnen gestattet, sind die erhaltenen Ausbeuten an Phenolen nach dieser Methode stets um 25% zu erhöhen, um den wahren Gehalt zu ermitteln.

26% o-, 18% m- und 15% p-Kresol. Die Fraktionen 3 bis 5 bestanden ebenfalls nur aus Phenol und den drei isomeren Kresolen. Bei einer Trennung der Fraktion 6 über die Sulfionsäuremethode konnten neben den Kresolen 1,3-4-Xylenol und 1,3-5-Xylenol zu je 2,5% einwandfrei nachgewiesen werden und die Anwesenheit des 1,2-4-Xylenols, das in den nächsten Fraktionen isoliert wurde, wahrscheinlich gemacht, jedoch nur in Höhe von 1% der Gesamtmenge Phenole.

Bei der Spaltung zeigte sich nach völliger Klarheit des Destillates bei der Einengung der sulfonierte Flüssigkeit auf einen Siedepunkt von 107—110° ein Übergang von Ölropfchen im Gesamtgewicht von 1 g. Diese wurden mit den gleichen Gewichtsmengen Äztnatron und Monochloressigsäure verschmolzen und 1 g einer Arylglykolsäure erhalten, deren Natriumsalz sehr schwer löslich war. Nach der Spaltungs temperatur wurde auf 1,2-4-Xylenol geschlossen, der Schmelz punkt der Arylglykolsäure ließ dies aber nicht nachweisen, da er trotz mehrfacher Reinigungen der Säure nur bis 138° gegenüber einem Sollschmelzpunkt von 182,5° getrieben werden konnte. Mit reiner Substanz gemischt, ergab sich ein Misch schmelzpunkt von 146—148°, Mischschmelzpunkte mit 1,3-4- und 1,3-5-Xylenoxyessigsäure dagegen Depressionen auf 121° bzw. 117°, somit war die Anwesenheit des 1,2-4-Xylenols zum Teil wenigstens wahrscheinlich gemacht.

Die Identifizierung des 1,3-4-Xylenols, das bei der Spaltung über die Sulfinsäure als Fraktion einer Spaltungstemperatur von 120—124° erhalten wurde, konnte glatt über die Arylglykolsäure vom Schmp. 140°, Mischschmelzpunkt mit reiner Substanz 141°, durchgeführt werden.

Um diese Fraktion auf die Anwesenheit von 1,3-5-Xylenol zu prüfen, das den Erwartungen gemäß bereits vorhanden sein mußte, wurde eine größere Menge dieser Fraktion (300 g) sulfoniert, die nicht sulfonierte und mit Wasserdampf abblasenen Anteile (46 g) nochmals in der gleichen Weise behandelt und so 9,5 g festgestellt, deren Spaltungstemperatur 105° lag. Diese wurden in 25%iger Natronlauge gelöst, worauf nach längerem Stehen Blättchen eines schwer löslichen Natriumsalzes auskristallisierten, die nach Ansäuern 7,5 g 1,3-5-Xylenol vom Schmp. 63° ergaben. Der restliche, in Natronlauge lösliche Teil (2 g) konnte nicht identifiziert werden.

Dieses Beispiel der Isolierung von 1,3-4- und 1,3-5-Xylenol zeigt in einwandfreier Weise, welche Möglichkeiten in dieser neuen Sulfinsäuretrennmethode vorhanden sind, daß sie gestattet, in einem Gemisch von mindestens 5 Phenolen von sonst fast gleichen Eigenschaften zwei derselben, die nur zu je 2,5% enthalten sind, einwandfrei quantitativ nachzuweisen. Gleiche Möglichkeiten waren auf dem Gebiet der Phenolchemie bis jetzt nicht vorhanden, Körper in dieser geringen Menge konnten bisher nach den bekannten Methoden nicht einmal qualitativ nachgewiesen werden, nach der Sulfinsäuretrennmethode hingegen geschieht dies quantitativ.

In der Fraktion 7 wurden neben m- und p-Kresol ebenfalls 1,3-4- und 1,3-5-Xylenol quantitativ festgestellt und in Fraktion 8 weiter 1,2-4-Xylenol zu 20% der Gesamtmenge.

3. Zusammenfassung der Ergebnisse. Aus nachstehender Tabelle und graphischer Darstellung ist die Gesamtzusammensetzung der Fraktionen leicht ersichtlich. Während Phenol bereits in der 3. Fraktion nicht mehr nachweisbar ist, bilden die Kresole im allgemeinen den Hauptbestandteil und werden erst in den letzten Fraktionen, die jedoch nur einen geringen Bruchteil der Gesamtmenge darstellen, durch Xylenole ersetzt.

Nach Abzug des Phenolgehaltes und der Xylenole, letztere betragen insgesamt nur 0,9% der Gesamtmenge, beziffert sich die Zusammensetzung der Kresole zu

35% o-Kresol
37% m-Kresol
28% p-Kresol.

Dieses Ergebnis entspricht gut den bisherigen Angaben über die Zusammensetzung der Kresole, so gibt K. E. Schulze²⁷⁾ die Zusammensetzung der Steinkohlenteerkresole zu 35% o-, 40% m- und 25% p-Kresol an.

Gesamtzusammensetzung der Teerphenole (12 162 g).

	g	%
Phenol	897	7,4
o-Kresol	3 836	31,5
m-Kresol	3 950	32,5
p-Kresol	3 027	24,9
1,2-4-Xylenol	20	0,16
1,3-4-Xylenol	39	0,32
1,3-5-Xylenol	51	0,42
Insgesamt nachgewiesen	11 820	97,20

Graphische Übersicht über die Zusammensetzung der Fraktionen.

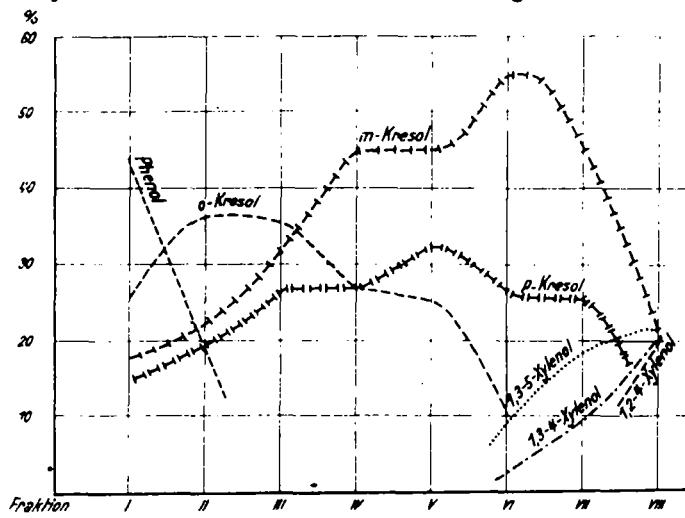


Abb. 2.

Über die Verschiedenheit und das quantitative Vorhandensein der Xylenole können nach den vorliegenden Ergebnissen keine weiteren Schlüsse gezogen werden, da diese nur als Verunreinigungen der untersuchten Teerphenole auszusprechen sind, beträgt ihr Gehalt doch nur 0,9% der Gesamtphenole. Insgesamt sind 97,2% der Gesamtmenge der Phenole quantitativ bestimmt worden, der restliche Anteil von 2,8% kann als Arbeitsverlust ange sprochen werden und ist für das Gesamtergebnis ohne Belang.

Es ist demnach für ein technisches Teerphenol gemisch von den Siedegrenzen 180—210°, das Hochtemperaturteer westfälischer Kokskohle entstammte, die Anwendbarkeit der Sulfinsäuretrennmethode dargelegt; insbesondere ist sie befähigt, sehr geringe Mengen eines Phenols neben mehreren anderen einwandfrei nachzuweisen. Sie dürfte daher befähigt sein, zur Klärung noch unbeantworteter Fragen der Teerphenol chemie, z. B. des Carbolsäuregehaltes von Tieftemperatur teeren und Bestimmung geringer Mengen eines Phenols neben größeren eines oder mehrerer anderer wesentlich beizutragen.

Desgleichen ist man in der Lage, technische Präparate von ungenügender Reinheit über die Sulfinsäuren und deren fraktionierte Spaltung weitest gehend zu reinigen.

²⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 410 [1887].

g) Trennung eines technischen Hochtemperaturxylenolgemisches. Da das im vorstehenden getrennte Phenolgemisch nur sehr wenig Xylenole enthielt, das Sulfonsäuretrennungsverfahren jedoch auch für Xylenole durchgeführt werden sollte, wurden im folgenden 5 kg eines technischen Xylenolgemisches, das von den Rüttgerswerken, Abt. Raue, in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt worden war, einer Trennung unterworfen. Literaturangaben über die quantitative Zusammensetzung der Xylenolfraktion fehlen bis auf die Angabe von K. E. Schulze²⁹), daß an Xylenolen im Steinkohlenteerphenol 1,3-5-Xylenol in hohem, das 1,2-4-Isomere dagegen nur in geringem Maße vorhanden sei. Weiter wird in dem D. R. P. 447 540 der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich angegeben, daß die Fraktion 207—211° westfälischer Kokereiteerphenole zu 15—17% aus 1,4-2- und zu 25—30% aus 1,3-4-Xylenol bestehe. Mit letzterer Literaturangabe konnten Vergleiche jedoch nicht angestellt werden, da sie eine andere Fraktion als die im weiteren untersuchte betreffen.

1. Charakterisierung der Teerphenole. Das Gemisch stellt eine viscose schwarzbraune Flüssigkeit dar. Ihre Dichte betrug D_4^{15} 1,037; Wasser war nur spurenweise vorhanden.

Eine Normaldestillation ergab folgendes:

Angewandt 100 ccm.	Siedebeginn bei 208°	
	Grad	ccm
Faktion 1	208—215	22,4
Faktion 2	215—220	47,1
Faktion 3	220—225	11,0
Faktion 4	225—230	5,9
Faktion 5	230—235	6,4
Verlust		7,2

Die Destillate besaßen sämtlich goldgelbe Farbe, die in den letzten Fraktionen sich nach braun verfärbte.

Die fraktionierte Destillation des Gemisches (4480 g) erfolgte bei Atmosphärendruck im Glaskolben, um etwaige Zersetzung durch Eisenwandungen zu vermeiden.

Es wurden erhalten:

	Grad	Gramm
Faktion 1	208—215	1605
Faktion 2	215—220	1925
Faktion 3	220—225	425
Faktion 4	225—230	190
Faktion 5	230—235	55

2. Nachweis der einzelnen Xylenole und deren quantitative Bestimmung.

Bei Xylenolen aus Steinkohlenteerphenolen ist die Sulfonsäuretrennungsmethode hervorragend geeignet, 1,3-5-Xylenol in völliger Reinheit darzustellen. Damit ist gleichzeitig dessen quantitative Bestimmung verbunden. Zu diesem Zwecke wird das schwarzbraune viscose Rohxylenol mit der gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure sulfoniert und nach Verdünnen mit der entsprechenden Menge Wasser mittels Wasserdampf das 1,3-5-Xylenol übergetrieben. Da sämtliche anderen in den Steinkohlenteerphenolen enthaltenen Xylenole eine Sulfonsäurespaltungstemperatur von mindestens 107° besitzen, 1,3-5-Xylenol allein hingegen bereits bei 100° übergeht, wird dieses bei letzterer Temperatur allein übergetrieben. Es erstarrt im Kondensat und bei starkem Wasserlauf bereits im Kühler zu farblosen Kristallen vom Schmp. 63°; es ist demnach völlig rein. Geringe, im Kondenswasser enthaltene Mengen an 1,3-5-Xylenol werden durch Ausäthern gewonnen.

Dieses einfache und quantitativ arbeitende Verfahren wäre auch ohne Abänderung in die Technik einföhrbar, da es äußerst billig und rentabel arbeiten würde. Abfalldampf ist stets vorhanden, und die angewandte Schwefelsäure spielt bei dem Preis des anfallenden Produktes keine Rolle. Weiter verbürgt es größere Reinheit des Xylenols als das Verfahren von Raschig²⁹), nach dem die zwischen 215 und 225° siedenden Xylenole einer Vakuumdestillation unterworfen werden, da die geringen Siedepunktsunterschiede der Xylenole beim Arbeiten im Vakuum noch verkleinert werden. Das nach diesem neuen Sulfonsäuretrennungsverfahren anfallende Produkt ist völlig rein und bedarf keiner weiteren Reinigung oder Destillation. Der Gesamtgehalt der Rohxylenole am 1,3-5-Isomeren betrug im vorliegenden Falle 37%, wovon 80% gewonnen werden können, während der restliche Anteil verharzt ist.

Danach erscheint es weiter, daß Äthylphenole, insbesondere o- und p-Äthylphenol, im Steinkohlenteer nicht vorhanden sind, im Gegensatz zu Äthylphenolbenzol, das nachgewiesen ist, da die Sulfonsäuren von o- und p-Äthylphenol ebenfalls > 105° gespalten werden und ihre Anwesenheit den Schmp. des 1,3-5-Xylenols stark erniedrigt hätte. Ob die Erhitzungshöhe der Verkokung oder das Ausgangsmaterial des vorliegenden Teeres (Steinkohle) dabei ausschlaggebend gewesen sind, sei dahingestellt, eine Lösung dieses Problems kann erst nach Untersuchungen an Steinkohlentemperatureerphenolen mittels des Sulfonsäuretrennungsverfahrens erwartet werden.

Die einzelnen Fraktionen 1 bis 5 wurden daraufhin einer Trennung nach dem Sulfonsäureverfahren unterworfen. Einwandfrei konnte nach diesem Verfahren in diesen Fraktionen 1,2-4-, 1,3-4- und 1,3-5-Xylenol in wechselnden, je nach den Siedepunkten der Phenole verschiedenen Verhältnissen nachgewiesen werden. Schwierigkeiten ergaben sich jedoch bei der Identifizierung der Phenole, deren Sulfonsäurespaltungstemperatur im Temperaturintervall von 114—118° lag. In Betracht kommen für diese Fraktion nur 1,2-3- und 1,4-2-Xylenol, für die weitere Trennungsverfahren unbekannt blieben.

Nach Verschmelzen dieser Xylenole mit gleichen Mengen Monochloressigsäure und Äztnatron wurde eine Arylglykolsäure erhalten, die mehrfach aus den verschiedensten Lösungsmitteln umkristallisiert, 0,3 g eines bei 172—176° schmelzenden Produktes ergaben. Dessen Mischschmelzpunkt mit reiner 1,2-3-Xylenoxyessigsäure stieg auf 176—179°, während mit der einzigen anderen hochschmelzenden 1,2-4-Xylenoxyessigsäure sich eine Depression auf 154—156° zeigte. Die Analyse deutete ebenfalls auf eine Xylenoxyessigsäure.

Da nun 1,2-3-Xylenoxyessigsäure die höchstschmelzende sämtlicher Isomerer darstellt und mit ihr eine Schmelzpunktserhöhung um 3° erhalten wurde, die Analyse auf ein Isoneres stünnt und die bei einer Spaltungstemperatur von 114—118° erhaltenen Ausbeuten eine stark abfallende Kurve darstellen, der Siedepunkt des Körpers demnach ungefähr bei 210° liegen muß, kann bestimmt angenommen werden, daß 1,2-3-Xylenol enthalten ist. Möglicherweise ist es durch das die völlig gleichen Eigenschaften aufweisende 1,4-2-Xylenol unreinigt. Eine nach Abschluß der Arbeit erfolgte Prüfung dieser Fraktion nach der Patentanmeldung von Duisburg-Meiderich ergab in der Tat einen Gehalt an 1,4-2-Xylenol. Der Nachweis wurde über die in Schwefelsäure von 50% schwer lösliche Sulfonsäure dieses Phenols geführt. Eine Anwendung des in obiger Patentanmeldung beschriebenen Verfahrens auf die

²⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 410 [1887].

²⁹⁾ D. R. P. 254 716.

Rohxylenole oder fraktionierten Xylenolfraktionen scheiterte. Die Anwesenheit der anderen Xylenole verhinderte das Ausfallen sowohl der 1,4-2-Xylenolsulfosäure als auch des Kaliumsalzes der 1,3-4-Xylenolsulfosäure. Dafür kristallisierte nach Verdünnen der Sulfosäuren mit der entsprechenden Menge Wasser 1,3-5-Xylenol etwas verunreinigt in gelben Nadeln aus.

Gesamtzusammensetzung der Teerphenole.

18,1 %	1,2-4-Xylenol
11,1 %	1,3-4-Xylenol
36,6 %	1,3-5-Xylenol
21,4 %	{ 1,2-3-Xylenol 1,4-2-Xylenol

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Zusammensetzung der Xylenolfraktionen.

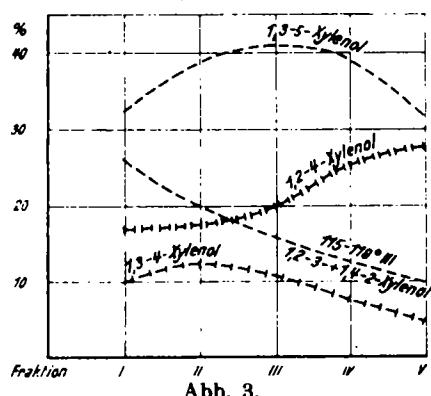


Abb. 3.

An Hand der graphischen Darstellung ist leicht ersichtlich, daß die Xylenole je nach ihren Siedepunkten im steigenden oder fallenden Maße in den einzelnen Fraktionen auftreten. Nachgewiesen wurden 1,2-4-, 1,3-4- und 1,3-5-Xylenol quantitativ, die 1,2-3- und 1,4-2-Xylenole qualitativ, weiter das Fehlen von Äthylphenolen im Steinkohlenteer. Während bereits von Schulze²⁰⁾ im Steinkohlenteer 1,2-4- und 1,3-5-Xylenol nachge-

²⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 410 [1887].

wiesen wurden und Goldschmidt²¹⁾ 1,3-4-Xylenol fand, ist die Feststellung des 1,2-3-Isomeren im Steinkohlenteeröl erstmalig erfolgt, ebenso das Fehlen der Äthylphenole. Da die Art der Beweisführung von Goldschmidt des Vorhandenseins des 1,3-4-Xylenols nicht als einwandfrei angesehen werden konnte, war somit auch die endgültige Feststellung dieses Isomeren neu; das nach Abschluß dieser Arbeit ausgegebene D. R. P. Nr. 447 540 der Gesellschaft für Teerverwertung, ausgelagert am 14. 4. 1927, Kl. 12q, erwähnt ebenfalls dieses Isomere erstmalig. Goldschmidt hatte nach Oxydation der Xylenolfraktion in den Oxydationsprodukten Isophthalsäure aufgefunden und glaubte darauf die Anwesenheit des 1,3-4-Isomeren gründen zu können, neuere Forschungen²²⁾, die im Braunkohlengeneratorter den Beweis des Vorhandenseins längerer Seitenketten erbracht hatten, ließen dies wohl möglich erscheinen, aber nicht mehr als einwandfreien Nachweis gelten.

Besonders bemerkenswert sind die vorliegenden quantitativen Bestimmungen mittels der Sulfosäuretrennungsmethode, nach diesem Verfahren sind damit die ersten quantitativen Nachweise von Xylenolen in Teerphenolen erfolgt.

Vergleiche in der qualitativen Zusammensetzung der Steinkohlenteerphenole mit den Phenolen anderer Teere zeigen fernerhin, daß prinzipielle Unterschiede zwischen den einzelnen Phenolen bis auf das Fehlen der Äthylphenole in qualitativer Beziehung gar nicht bestehen, ob quantitative Unterschiede vorhanden sind, können erst spätere Untersuchungen verschiedener Phenole nach der Sulfosäuretrennungsmethode zeigen.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.-Ing. W. Steinkopf, auf dessen Veranlassung vorliegende Untersuchung entstand, für das dieser Arbeit allzeit bewiesene freundliche Interesse und für seine wertvollen Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

[A. 158.]

²¹⁾ Monath. Chem. 28, 1091 [1907].

²²⁾ Steinkopf u. Höpner, Journ. prakt. Chem. 113, 137 [1926].

Versuche mit explosiven Gasgemischen.

Von Dr.-Ing. PAUL H. PRAUSNITZ, Jena.

Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie auf der 41. Haupversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 1. Juni 1928 in Dresden.

(Eingeg. 1. Juni 1928.)

Die Sicherung gegen Gasexplosionen ist seit den Tagen von Davy und von Bunsen grundsätzlich gelöst; dort durch Verwendung der kühlenden Oberfläche feiner Drahtgaze, hier durch Anwendung einer feinen Düse, welche die Flamme aus explosivem Gasgemisch mit solcher Geschwindigkeit herauspreßt, daß eine Rückzündung an der kalten Metalldüse nicht möglich wird. Stets sind die Explosivität des Gasgemisches an und für sich und die Strömungsgeschwindigkeit des Gases von maßgeblichem Einfluß auf die Konstruktion der Schutzvorrichtungen.

Über die Vorgänge in einer brennenden oder explodierenden Gasflamme, die ja besonders diejenigen Laboratorien interessiert, welche sich mit dem Schutz gegen Grubengasexplosionen beschäftigen, finden sich wundervolle Photographien und viele historische Notizen in einem Vortrag von O. C. de C. Ellis vor der Royal Photographic Society vom März 1927²¹⁾. Hier nach erscheint es schon angezeigt, Vorrichtungen aufzufinden zu machen, die das Studium der explosiven Gasgemische erleichtern und zugleich einen gewissen Explosionsschutz gewähren.

²¹⁾ Photographic Journ. 67, 349 [1927].

Mein Kollege Max Großmann, der Erfinder der Gasfilterdiaphragmen, machte mich vor längerer Zeit auf eine Notiz von W. Normann²²⁾ aufmerksam, in der nach einem Vorschlag von Fresenius darauf verwiesen wird, daß zum Schutz gegen Knallgasexplosionen ein Glasrohr einige Schichten von Metallgaze enthält; Großmann meinte, Glasfilterplatten könnten hier vielleicht vorteilhafter verwandt werden. Über einige primitive Versuche nach dieser Richtung möchte ich hier berichten, obwohl sie — in der geringen freien Zeit eines technischen Laboratoriums vorgenommen — nicht mehr sein wollen als erste tastende Vorversuche.

Martensen hatte bereits in den DRP. 400 716 und 416 818 Glasfilterplatten recht groben Korns in einem Schlagwetteranzeiger verwendet, und zwar zur ruhigen Verbrennung explosiver Gasgemische und zur gleichzeitigen Sicherung gegen die Außenzündung (an Stelle der Davyschen Drahtgaze). Die Platten waren aber nicht eingeschmolzen. Ich legte bei meinen Versuchen gerade hierauf Gewicht, um die Gewähr zu haben, daß keine undichten Stellen am Rand auftreten,

²²⁾ Chem.-Ztg. 49, 757 [1925].