

Glykose in der Natur mehr oder weniger an eine saure Reaktion gebunden. Honig, Traubensaft und andere Fruchtsäfte sowie die Blütennektare¹¹⁾ reagieren unseres Wissens nach stets sauer. Die Haltbarmachung des Zuckers erfolgt in der Natur daher offenbar durch eine schwach saure Reaktion. Eine alkalische Reaktion würde seine Haltbarkeit wegen der dabei bestehenden Zerfallsmöglichkeit gleichzeitig mit dem Auftreten weit reaktionsfähigerer Substanzen nicht gewährleisten.

Die Schlußfolgerung, daß die Triosen bei der alkalischen Oxydation der Zucker Träger von Eigenschaften sind, die bisher der ungespaltenen Zuckermolekel zugeschrieben wurden, findet eine recht bemerkenswerte Parallele in der Wirkung der Zucker bei biologischen Vorgängen. Denn einmal zeigten Neubergs umfassende Darlegungen, daß die Gärvorgänge ohne

¹¹⁾ R. Beutler, Über den Zuckergehalt des Nektars einiger einheimischen Blütenpflanzen. Sitzungsbericht der Ges. f. Morphologie und Physiologie in München 38, 24 [1928].

die Annahme einer intermediären Bildung von Methylglyoxal nicht denkbar sind, ferner kam Fischler¹²⁾ neuerdings zu dem Ergebnis, daß die Reaktionsform des Traubenzuckers im Organismus ganz vorwiegend in den Triosen erblickt werden muß. Die rasche Umwandlung des Methylglyoxals im strömenden Blute, vermutlich in Brenztraubensäure, deren zentral reizende Wirkung sich im Experiment unmittelbar erweisen ließ, läßt die Vermutung begründet erscheinen, daß beim Zuckerzerfall im Körper sogar mit einer automatischen Steuerung durch die Zerfallsprodukte selbst zu rechnen ist.

Aus den vorstehenden Betrachtungen über das Verhalten der Zuckerarten ergibt sich für die Chemie und Biologie eine Reihe von neuen Gesichtspunkten, deren Verfolgung von uns in weiteren Versuchen in Angriff genommen ist. [A. 97.]

¹²⁾ F. Fischler u. O. Hirsch, Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 127, 287 [1928].

Über die Herstellung von Xylenolen und Äthylphenolen aus technischem Abfallxyldin bzw. Benzol.

Von Dr.-Ing. HORST BRÜCKNER.

Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.

(Eingeg. 16. Juni 1928.)

Inhaltsübersicht: Trennung eines technischen Xylidingemisches. Darstellung der Xylenole aus den entsprechenden Xylidinen. Synthese von Äthylbenzol aus Benzol und Äthylen. Darstellung der Äthylphenole.

A. Xylenole.

Neben der Möglichkeit, Xylenole aus Xylolsulfosäuren mittels Kalischmelze¹⁾ darzustellen, kommt eine Herstellung aus den entsprechenden Xylidinen in Betracht. Da Xylenole für eine größere Arbeit in beträchtlichen Mengen gebraucht wurden, wurden beide Herstellungsverfahren nachgeprüft. Die erste Methode mußte aber wieder verworfen werden, da sie sehr zeitraubend und verlustreich arbeitet. Die Schmelztemperaturen und -zeiten müssen sehr genau eingehalten werden; die Darstellung kann nur in kleinen Ansätzen erfolgen, sie ist daher, wenn größere Mengen gebraucht werden, sehr beschwerlich.

Nach diesen Ergebnissen wurden die Möglichkeiten einer Darstellung der Xylenole aus den entsprechenden Xylidinen einer Nachprüfung unterzogen, insbesondere die Verfahren zur Reindarstellung von Xylidinen aus technischen Xylidingemischen.

Technisches Xylidin, hergestellt durch Nitrierung und darauffolgende Reduktion von Xylol, enthält mit Ausnahme des 1,3-5-Xylidins sämtliche Isomere, und zwar nach Hodgkinson und Limpach²⁾ 1,3-4-Xylidin zu 40%, 1,4-2-Xylidin zu 30%, 1,2-3-Xylidin zu 10% und im Rest noch geringere Mengen an 1,2-4- und 1,3-2-Isomeren. Die von Hodgkinson und Limpach angegebene Methode, die sich auf mehrere Einzelverfahren stützt, läßt sich nach der Abscheidung der 1,3-4- und 1,4-2-Isomeren jedoch nur schwierig und ungenau durchführen.

Es wurde daher eine neue Methode ausgearbeitet, die ebenfalls bekannte Einzelverfahren zur Grundlage hat, aber gestattet, durch eine geeignete Zusammenstellung auf einfache Weise erstmalig sämtliche Isomere in jeder gewünschten Menge rein darzustellen. Das im folgenden näher ausgeführte Verfahren ist auch ohne Änderung in großem Maße durchführbar.

Das technische Xylidin wird zunächst fraktioniert destilliert und der zwischen 210° und 225° übergehende

Anteil nach Birnhoff³⁾ mit der berechneten Menge Eisessig versetzt. Die sofort beginnende Kristallisation ist nach 24stündigem Stehen im Eisschrank beendet; das abfiltrierte und darauf abgepreßte 1,3-4-Xylidinacetat wird mit Kalilauge gespalten und in die Formylverbindung (Schmp. 113,5°) übergeführt zum Filtrat, das die weiteren Isomeren enthält; dann wird konzentrierte Salzsäure zugegeben, und unter guter Kühlung drei Tage stehen gelassen, wonach der größte Teil des 1,4-2-Xylidins auskristallisiert, dessen weitere Reinigung ebenfalls über die Formylverbindung (Schmp. 111 bis 112°) erfolgt.

Aus dem Filtrat, das nunmehr noch aus den 1,3-2-, 1,2-3- und 1,2-4-Isomeren besteht, werden mittels Alkali die Basen in Freiheit gesetzt und nach Busch⁴⁾ in 15%iger Schwefelsäure gelöst, wobei nach Erkalten und längerem Stehen die Flüssigkeit zu einem Kristallbrei erstarrt, der nach einem Tage von der Mutterlauge zu trennen ist; aus letzterer wird nach dem üblichen Verfahren (Formylverbindung Schmp. 165°) 1,3-2-Xylidin gewonnen, während die abgepreßte Kristallmasse aus den Sulfaten der 1,2-3- und 1,2-4-Isomeren besteht. Nach Alkalisieren der letzteren kristallisiert der größte Teil des 1,2-4-Xylidins in der Kälte in langen Nadeln aus.

Dessen weitere Reinigung⁵⁾ erfolgt durch Addition von Ameisensäure unter einstündigem Erhitzen mit Rückfluß und Filtration des unter Kühlung nach mehreren Tagen auskristallisierten 1,2-3-Formylxyldins (Schmp. 101–102°), da 1,2-4-Formylxyldin ölig bleibt.

Die Aufspaltung der Formylverbindungen zu den Xylidinen wird durch mehrstündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Rückfluß erreicht.

Um aber auch die in geringem Maße im Handelsxyldin enthaltenen Isomeren in ausreichender Menge darstellen zu können, wurde insbesondere technisches Abfallxyldin, das von 1,3-4-Xylidin zum Teil und den

³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 871 [1887]; D. R. P. 39 947.

⁴⁾ Ebenda 32, 1008 [1899].

⁵⁾ Hodgkinson und Limpach, Journ. chem. Soc. London 77, 65 [1900].

¹⁾ Jacobsen, Ber. Dtsch. chem. Ges. 11, 28 [1878].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 77, 65 [1900].

1,4-2-Isomeren völlig gereinigt war, verarbeitet; letztere Stoffe finden in der Teerfarbenindustrie für synthetische Farbstoffe⁶⁾, als Gemisch für Tanninheliotrop, 1,3-4-Xylidin für Sudan II, Scharlachfarben usw., 1,4-2-Xylidin für Ponceaufarben und Dianin-beta-schwarz Verwendung.

Technisches Xylidin und Abfallxylidin wurden von der I. G. Farbenindustrie in ausreichender Menge zur Verfügung gestellt, wofür ihr an dieser Stelle nochmals gedankt wird.

Im folgenden sind die Ausbeuten, die bei einer Trennung von 2 kg Abfallxylidin erzielt wurden, angegeben.

Ausgangsmaterial	2000 g	Abfallxylidin
nach fraktionierter Destillation	1935 g	100%
1,3-4-Xylidinacetat	720 g	25%
1,4-2-Xylidinchlorhydrat	—	—
1,3-2-Xylidin	405 g	21%
1,2-3-Xylidin	525 g	27%
1,2-4-Xylidin	365 g	19%
Verlust	—	8%

Die Herstellung des 1,3-5-Xylenols erfolgt vorteilhaft nach Haller und Adams⁷⁾ aus 1,3-4-Xylidinacetat, indem dieses mittels Essigsäure-anhydrids zu 1,3-4-Acetylxylidin acetyliert und die Acetylverbindung mit Salpetersäure (D. 1,55–1,57) in der Kälte (0–5°) zum 5-Nitro-1,3-4-acetylxylidin nitriert wird. Nach Verseifen der Acetylgruppe durch zweistündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird das 5-Nitro-1,3, 4-xylidin (Schmp. 76°) diazotiert und durch Behandeln mit Zinnoxidnatrium in alkalischer Lösung die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Bei diesem Reduktionsverfahren belief sich die Ausbeute an 1,3, 5-Nitroxylol (Schmp. 67°), bezogen auf angewandte Acetylverbindung, auf rund 80%, während nach Haller und Adams (s. o.) nur 55% erreicht wurden. Die Nitrogruppe wurde darauf mit Eisen und Salzsäure reduziert und das Amin nach Diazotieren zu 1,3-5-Xylenol verkocht.

B. Äthylphenole.

Um die drei isomeren Äthylphenole in ausreichender Menge herzustellen, bestehen die verschiedensten Möglichkeiten.

Das erforderliche Äthylbenzol kann nach Fittig aus Brombenzol und Äthylbromid mittels Natrium, oder nach Friedel und Crafts aus Benzol und Äthylbromid mittels Aluminiumchlorid als Katalysator dargestellt werden. Beide Verfahren können jedoch, da sie sehr zeitraubend und verlustreich arbeiten, vorteilhaft durch das von Milligan und Reid⁸⁾ ersetzt werden,

⁶⁾ Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie 12, 130 [1923].

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 42, 1840 [1920].

⁸⁾ Ztschr. angew. Chem. 38, 362 [1925].

nach dem in relativ kurzer Zeit jede beliebige Menge Äthylbenzol synthetisiert werden kann.

Zu diesem Zweck wird Benzol in einem geeigneten (Wittschen) Kolben auf 75° erhitzt und unter kräftigstem Rühren im Laufe mehrerer Stunden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid als Katalysator eine bestimmte, berechnete Menge Äthylen eingedrückt, dessen Herstellung am vorteilhaftesten mit theoretischer Ausbeute nach Kesting⁹⁾ aus Äthylalkohol erfolgt, indem dessen Dämpfe über hochoerhitztes Aluminiumoxyd geleitet werden. Nach Beendigung der Reaktion und Erkalten wird der Kolbeninhalt, der sich in eine obere helle und untere dunkle Schicht getrennt hat, mehrmals mit Wasser, Salzsäure und Ammoniak ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation getrennt. Der zwischen 100° und 150° übergehende Anteil wird daraufhin nochmals fraktioniert (135–137°).

Es wurden Versuche angestellt, das optimale Molekularverhältnis von Benzol zu Äthylen zu ermitteln und in je 2,5 Mol. Benzol, 5,4 und 3 Mol. Äthylen eingeleitet. Da die Äthylierung bis zum Hexaäthylbenzol getrieben werden kann, andererseits das eingeleitete Äthylen nicht quantitativ verbraucht wird, ergab sich, daß das beste Verhältnis das von 2,5 zu 3 ist, da andererseits bereits in steigendem Maße Äthylbenzol gebildet wird.

Nr. des Versuchs	Mol C ₆ H ₆	Mol C ₂ H ₄	Rührgeschwindigkeit, Umdr./min	Temp. t °C	Dauer Std.	Gasgeschw. ccm/min	Gesamtausbeute g	Benzol 80–100°	Äthylbenzol 100–150°	Höhere Äthylbenzole	Ausnutzung des Äthylens
I	2,5	5	1200	75°	5	370	231	—	122	104	54
II	2,5	4	1200	75°	4	370	226	16	137	66	57
III	2,5	3	1200	75°	3	370	215	36	161	15	58

Der Verlauf der Äthylierung ist aus obenstehender Tabelle leicht ersichtlich.

Das Äthylbenzol wurde zunächst nach Schulz und Flachslander¹⁰⁾ nitriert, wobei zu zwei Drittel o-Nitroäthylbenzol und zu einem Drittel p-Nitroäthylbenzol entstehen, und diese nach Beilstein und Kuhlberg¹¹⁾ durch fraktionierte Destillation getrennt. Die Reduktion der Nitrokörper kann mit Eisen und Salzsäure durchgeführt werden, die Amine werden nach Paucksch¹¹⁾ über deren Acetylverbindungen gereinigt, letztere mittels konzentrierter Salzsäure verseift, kaustifiziert und durch Diazotieren und Verkochen in die betreffenden Phenole übergeführt. [A. 119.]

⁹⁾ Journ. prakt. Chem. 66, 160 [1902].

¹⁰⁾ Liebigs Ann. 156, 206 [1870].

¹¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 2801 [1884].

Analytisch-technische Untersuchungen.

Gleichzeitige Bestimmung von Eisen Kupfer und Arsen durch potentiometrische Titration.

Von Prof. Dr. E. ZINTL und Dr. F. SCHLOFFER.

(Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingeg. 21. Juni 1928.)

Die maßanalytische Bestimmung von Eisen und Kupfer nebeneinander ist für die Analyse von Kupfererzen, metallurgischen Produkten und Kupfersalzen von praktischer Wichtigkeit. In zahlreichen Arbeiten über diesen Gegenstand wurden meist Differenzverfahren vorgeschlagen, bei denen in einer Probe die Summe von Kupfer und Eisen auf jodometrischem Weg ermittelt und in einer zweiten Probe das Kupfer allein titriert wird,

nachdem das Eisen abgetrennt oder durch Zusatz eines Komplexbildners wie Phosphat, Pyrophosphat oder Fluorid gegen Jodion maskiert ist.

O. Tomicek¹⁾ hat zuerst versucht, Eisen und Kupfer in einer Operation durch potentiometrische Titra-

¹⁾ O. Tomicek, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 43, 800, 812 [1924].