

Notiz über die Darstellung von Isophthalsäure sowie eine einfache Methode zur Analyse von Xylol-Gemischen

VON H. CASSEBAUM

Inhaltsübersicht

Zur Herstellung der Isophthalsäure aus m-Brombenzoesäuremethylester und durch Oxydation von technischem Xylol mit Kaliumpermanganat wurden Vorschriften erarbeitet. Mit einer einfachen Methode kann der Gehalt der Isomeren in Xylol-Gemischen ohne apparativen Aufwand abgeschätzt werden.

Zur Herstellung der Isophthalsäure ist in der Technik die Luftoxydation geeigneter Xylol-Gemische die Methode der Wahl. Wegen der relativ wenigen Verwendungszwecke ist jedoch auch noch heute vielfach die Isophthalsäure für Labor- und halbtechnische Zwecke recht schwierig greifbar.

Die SANDMEYERSche Synthese gibt gute Resultate, jedoch bleibt die Cyanentwicklung unangenehm¹⁾. Die ROSENMUND-VONBRAUN-Reaktion²⁾ liefert schon recht günstige Ergebnisse.

Die Oxydation des Xylols mit Permanganat ist jedoch auch noch gegenwärtig für die vorgenannten Bedürfnisse am besten geeignet^{3) 4)}. Allein durch Anwendung eines etwa 5proz. Xylol-Überschusses kann die Reaktionszeit auf 2 Stunden verkürzt werden. Zur Vermeidung von Xylol-Verlusten wird letzteres am Rückflußkühler zu der wäßrigen Permanganatlösung getropft. Die Anwendung von reinem m-Xylol ist nicht unbedingt erforderlich. Die beim Einsatz handelsüblicher Isomeren-Gemische (techn. Xylol, Xylol DAB 6, Xylol Erg. B. 6, Xylol reinst) mit entstehende Phthalsäure bleibt beim Ansäuern nach der Oxydation gelöst und die anfallenden Isophthalsäure-Terephthalsäure-Gemische sind noch immer am einfachsten über die Ba-Salze⁴⁾ zu trennen. Die aus dem o-Xylol gebildete Phthalsäure wird durch Einengen auf $\frac{1}{10}$ des Volumens aus dem Filtrat isoliert.

1) TH. CURTIUS u. A. HESS, J. prakt. Chem. **125**, 43 (1930).

2) C. F. KOELSCH u. A. G. WHITNEY, J. Org. Chemistry **6**, 795 (1941).

3) F. ULLMANN u. J. BEX UZBACHIAN, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 1798 (1903).

4) M. E. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **43**, 1920 (1921).

In der Literatur findet sich nur sehr wenig über die Zusammensetzung der handelsüblichen Xylole. Die beschriebene Methode erlaubt eine recht gute Schätzung des Gehaltes an den einzelnen Isomeren. Ferner wurde der Nachweis erbracht, daß der im Labormaßstab noch allgemein übliche Destillationsaufwand (0,5 m RASCHING-Kolonnen) nicht genügt, um einen lohnenswerten Trenneffekt hinsichtlich der Abscheidung des o-Derivates sowie des Äthylbenzols von dem Gemisch an m- und p-Xylol zu erzielen [vgl. 4)]. Der Gehalt an m-Xylol ist in den handelsüblichen Xylole sehr unterschiedlich und geht keinesfalls mit dem Preis der Produkte parallel. Selbst im m-Xylol reinst des Handels wurden in einem Falle 20% des p-Isomeren nachgewiesen. Ein Vergleich mit einer anderen Bestimmungsmethode führte hier zu denselben Resultaten.

Experimenteller Teil

m-Brombenzoesäuremethylester: In ein Gemisch von 1 kg möglichst reinem Benzoylchlorid und 30 g wasserfreiem FeCl_3 läßt man in 3 Stunden unter Rühren am Rückflußkühler bei 50 °C 1,25 kg mit Na_2SO_4 vorgetrocknetes Brom einlaufen. Dann wird je $\frac{1}{2}$ Stunde auf 70 °C und auf 80 °C sowie 1 Stunde auf 98 °C erhitzt. Danach ist das Brom verbraucht. Es wird auf 20 °C abgekühlt und unter Rühren innerhalb von 20 Minuten in ein Gemisch von 36 ml konz. Schwefelsäure und 2,92 l Methanol eingetragen. Man kocht 4 Stunden am Rückflußkühler und destilliert darauf 2,2 l Flüssigkeit ab. Es haben sich dann zwei Schichten gebildet. Man schüttelt zweimal mit 2,9 l kaltem Wasser, einmal mit einem Gemisch von 290 ml konz. Ammoniak und 2,9 l Wasser und dann nochmals mit 2,9 l kaltem Wasser aus. Bei Atmosphärendruck gehen zwischen 240 und 266 °C 1,264 kg = 82,4% d. Th., bezogen

Tabelle 1

Ergebnisse der Permanganat-Oxydation verschiedener Xylol-Sorten

Xylol-Qualität	Iso-Terephthalsäure-Gemisch *)	Isophthalsäure *)	Terephthalsäure *)	Phthalsäure *)	
	g	g	g	g	Schmp.
Xylol DAB 6 (1) Erkner	36,7	26,5	9,6	9,45	190—195 °C
Xylol DAB 6 (2) Erkner techn. Xylol (VEB Lacke u. Farben Magdeburg)	50,2	36,2	11,5	**)	
Xylol Erg. B 6 Erkner	33,1	24,6	7,6	8,25	190—195 °C
m-Xylol reinst, unbek. Herkunft	30,5	22,9	7,0	**)	
m-Xylol reinst (?) Erkner	58,2	57,5	Spur	Spur	
	60,5	48,8	11,4	Spur	

*) Auf 47,5 g des jeweiligen Xylol-Gemisches nach der angegebenen Standardmethode bezogen.

***) nicht geprüft

auf Benzoylchlorid, eines fast farblosen, bei Zimmertemperatur nicht ganz vollständig erstarrenden *m*-Brombenzoesäuremethylesters über.

Beim Verseifen mit wäßriger Natronlauge und anschließendem Ansäuern wird fast quantitativ eine nahezu schmelzpunktneine *m*-Brombenzoesäure erhalten.

Isophthalsäure nach ROSENMUND-VON BRAUN: In 1075 g zum Sieden erhitztem *m*-Brombenzoesäuremethylester werden in vier Portionen in Abständen von 15–60 Minuten 493 g Kupfer(I)-cyanid eingetragen. 30 Minuten nach der letzten Zugabe setzt eine stark exotherme Reaktion ein, wobei die Temperatur trotz Entfernung der Heizquelle unter starkem Sieden auf 260 °C ansteigt. Nach dem Abklingen im Laufe von 15 Minuten wird noch 30 Minuten bei 255 °C gerührt. Das gesamte Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen, wobei es größtenteils erstarrt, mit 660 g NaOH und 13,2 l Wasser 1 Stunde bei 100 °C gerührt. Dann saugt man zur Entfernung des Kupfers ab und säuert allmählich (Vorsicht, evtl. noch Blausäureentwicklung) bei 70–80 °C mit Salzsäure an. Die Isophthalsäure fällt als grünlicher Niederschlag aus. Ausbeute: 750–820 g. Sie kann in diesem Zustand beispielsweise sofort zur Herstellung der Nitroisophthalsäure dienen.

Magdeburg, Pharmazeutische Forschungsabteilung des VEB Fahlberg-List.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. März 1965.