

Zeitschrift für angewandte Chemie

43. Jahrgang, S. 285—300

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 301

5. April 1930, Nr. 14

Friedrich Stoltz.

Zum 70. Geburtstag und 40jährigen Dienstjubiläum.

Forschung und Wirken von Männern der Technik treten nach außen selten in Erscheinung. Nur überragende Fähigkeiten und glückliche Begleitumstände vermögen die Industriemauern zu durchbrechen und auch den Außenstehenden aufhorchen lassen. Zu diesen Ausnahmefällen gehört das Schaffen von Friedrich Stoltz. Sein 70jähriges, an Erfolgen reiches Leben, wovon 40 Jahre der Industrie gehören, verpflichtet zur Rückschau.

Der Geburtstag von F. Stoltz (6. April 1860 zu Heilbronn) fällt in eine Zeit, in welcher bereits die ersten Früchte auf dem Teerfarbengebiet gereift waren, und der gewaltige Aufschwung unserer chemischen Industrie ihren Anfang nahm. Als Stoltz die Universität München bezog, um Pharmazie zu studieren, zog der Ruhm A. v. Baeyers die Schüler von nah und fern in die Münchener Sphäre. Auch Stoltz wurden nach bestandenem pharmazeutischem Staatsexamen sein Schüler. So entstanden in München die ersten Arbeiten von Stoltz über Jodpropiolsäure (Doktordissertation) und Jodpropargylsäure. Mit dem bei Baeyer in mehrjähriger Assistentenzeit erworbenen wissenschaftlichen Rüstzeug trat Stoltz am 1. April 1890 in die Farbwerke Höchstein. Von gerichten, welcher damals das wissenschaftliche Laboratorium des Höchster Werkes leitete und bald die Fähigkeiten des jungen Stoltz erkannte, übertrug diesem die Bearbeitung und den Ausbau der Antipyrinchemie. Stoltz konnte bald bemerkenswertes Material zur Konstitutionsaufklärung der N-Phenylpyrazolone liefern. Dabei wurden manche Irrtümer, welche sich in die Literatur eingeschlichen hatten, berichtigt. Was von diesen Arbeiten ihren Niederschlag in Patenten und einem Dutzend wissenschaftlichen Publikationen gefunden hat, ist nur ein kleiner Bruchteil des von Stoltz Geleisteten. Aber auch die relativ wenigen veröffentlichten Arbeiten geben uns ein treffliches Bild von den wissenschaftlichen Qualitäten unseres Forschers, welcher seinen Standpunkt gegen Angriffe und mangelhaft fundierte Beweisführungen seiner Gegner mit Überlegenheit und Temperament zu behaupten weiß. Der für die Technik größte Wurf aus dieser Zeit aber wurde das Pyramidon, welches von Filehne als dem Antipyrin weit überlegen erkannt

und im Jahre 1897 in den Arzneischatz eingeführt wurde. Dort hat es als eines der besten Antipyretika und Analgetika seinen Platz bis heute behauptet.

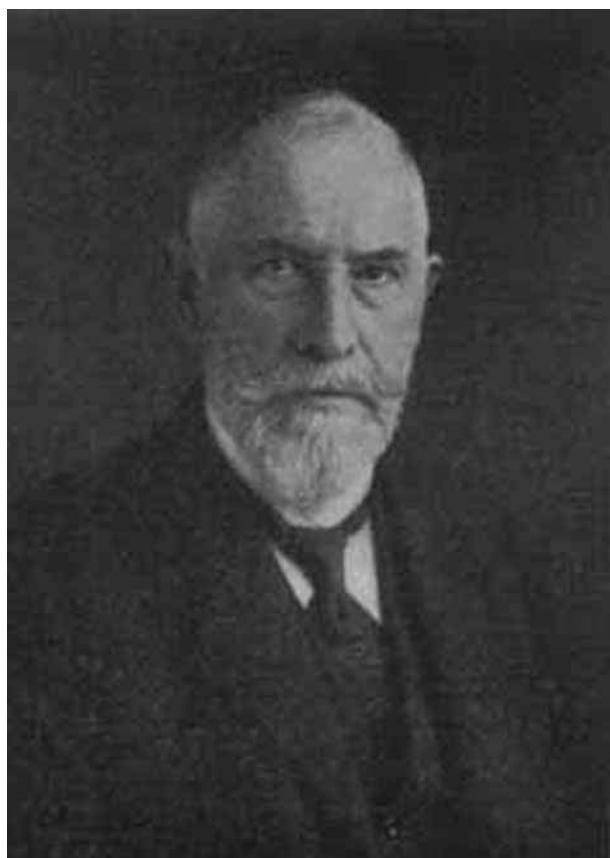
Andere Erfolge, welche seinen Namen auch ins Ausland tragen sollten, konnte Stoltz auf dem Gebiete des Nebennierenhormons, des Adrenalins, erzielen. Nachdem es Takamine und Aldrich im Jahre 1901 gelungen war, das Adrenalin aus den Nebennieren in kristallisiertem Zustand zu gewinnen, setzte bei Chemikern und Physiologen eine fieberrhafte Tätigkeit um die Aufklärung der Konstitution dieses physiologisch so wichtigen Stoffes ein.

V. Fürth, Pauly, Friedmann u. a. bemühten sich neben den Genannten, das Dunkel zu durchdringen. Bald sind chemische Formeln aufgestellt, von denen zwei in engere Wahl kommen. Welche ist die richtige? Stoltz, welcher sich mit Abbaureaktionen an der Klärung dieser Frage beteiligt, erkennt bald, daß nur von der Synthese eine Entscheidung zu erhoffen ist, und macht sich ans Werk. Mit seinem gewandten Mitarbeiter Franz Flächer gelingt es ihm, ausgehend vom Chloraceto-brenzcatechin, das dem Adrenalin entsprechende Keton synthetisch herzustellen. Im September 1906 kann Stoltz auf der Natur-

forscherversammlung zu Stuttgart berichten, daß ihm auch die Reduktion dieses Ketons zur Racem-Adrenalin-Verbindung gelungen ist, welche qualitativ die gleichen Eigenschaften zeigt wie das Adrenalin. Aber noch fehlt der Schlußstein, die Spaltung der Racemverbindung in die optischen Antipoden. Mehrere Jahre emsiger Arbeit vergehen, da glückt auch die letzte Phase und mit ihr die Krönung der Arbeit: das synthetische Produkt ist mit Adrenalin identisch.

Zum ersten Male ist die chemische Synthese eines Hormons gelungen. Seitdem ist neben dem natürlichen auch das synthetische Adrenalin unter dem Namen „Suprarenin“ im Handel. Mit der Synthese dieses Arzneistoffes wird der Name Stoltz und seines Mitarbeiters stets genannt werden.

Der knappe Raum verbietet längeres Verweilen. Es mag genügen, darauf hinzuweisen, daß es kaum ein Gebiet der Arzneimittelsynthese gibt, auf welchem Stoltz nicht Erfolge gehabt hat oder Anregungen geben konnte,



so z. B. in der Salvarsanchemie, bei der chemischen und technischen Ausarbeitung des „Novocain“ und „Nirvanol“, und es verdient hervorgehoben zu werden, daß Stolz auch unlängst zur Chemie des Ephedrins, eines Verwandten des Suprarenins aus dem Pflanzenreiche, wertvolle Beiträge liefern konnte — ein Vierteljahrhundert nach seiner Suprareninarbeit.

Friedrich Stolz hat viele junge Kollegen für die Technik herangebildet. Jeder, der unter seiner Lei-

tung arbeitete, kennt die Lauterkeit seines Charakters, jeder, der ihn um einen Rat angeht, findet einen stets hilfsbereiten, gütigen und bescheidenen Menschen.

Herr Dr. Stolz beabsichtigt am 1. April d. J. seine Tätigkeit in der Industrie niederzulegen und in den wohlverdienten Ruhestand zu treten. Wir wünschen dem Jubilar, der seine Festtage in gewohnter geistiger und körperlicher Frische begehen möge, noch recht viele Jahre ungetrübten Glückes im Kreise seiner Familie.

Bockmühl. [A. 41.]

Die Herstellung von Glykol durch die Hydrolyse von Äthylenchlorid.

Von Dr. H. BAHR und Dr.-Ing. H. ZIELER,

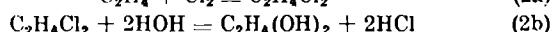
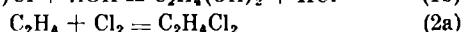
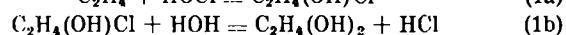
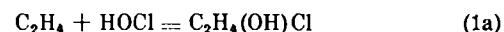
Versuchs-Abteilung der Roechlingschen Eisen- und Stahlwerke A.-G., Völklingen.

(Eingeg. 16. Dezember 1929.)

Seit einigen Jahren wird Glykol, besonders in den Vereinigten Staaten, großtechnisch in zunehmender Menge hergestellt. Als Antigefriermittel in den Automobilkühlern sowie als Ausgangsmaterial für die Herstellung frostsicherer Dynamite ist es mit dem Glycerin bereits in fühlbaren Wettbewerb getreten. Voraussetzung für einen solchen Wettbewerb ist niedriger Gestehungspreis des Glykols. Dieser hängt im wesentlichen von der Billigkeit der Ausgangsmaterialien sowie von der Einfachheit des Herstellungsverfahrens ab.

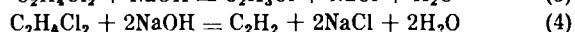
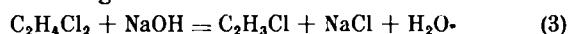
Der Ausgangsstoff für die Glykolerzeugung ist das Äthylen, das besonders in Amerika in den Crackgasen der Erdölindustrie in reichlichem Maße zur Verfügung steht. Aber auch in Europa sind in den letzten Jahren Quellen für äthylenreiche Gase aufgetan worden, und zwar durch die teils schon in Betrieb genommenen, teils noch im Bau befindlichen Stickstofffabriken (Mont Cenis, Hibernia, Ruhrchemie usw.). Diese erzeugen ihr Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch bekanntlich durch teilweise Verflüssigung von Koksofengas. Sie gewinnen dabei eine äthylenreiche Fraktion, die heute wohl meistens unter den Koksöfen verbrannt oder dem Leuchtgas zugemischt wird.

Die Herstellung von Glykol geschieht entweder über Glykolchlorhydrin oder über Äthylenchlorid:



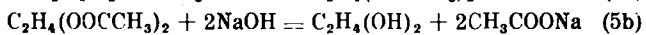
Das im folgenden geschilderte Verfahren handelt von der Darstellung des Glykols aus Äthylenchlorid, da dieses sich bequem in sehr reiner Form aus Äthylen und Chlor bei -20 bis -30° herstellen lässt.

Die Hydrolyse des Äthylenchlorids geht nun nicht so einfach vonstatten, wie dies Gleichung 2b ausdrückt. Beim Kochen mit Wasser tritt überhaupt keine Reaktion ein, und auch bei Einwirkung von Alkalien bildet sich kein Glykol. Je nach den Bedingungen treten Vinylchlorid oder Acetylen als Hauptprodukt der alkalischen Verseifung auf:

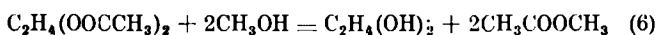


Mit Alkalicarbonaten und Bicarbonaten¹⁾, besonders unter Druck²⁾, erhält man zwar Glykol, doch sind die Ausbeuten infolge von Vinylchloridbildung schlecht. Man hat deshalb den etwas umständlicheren Weg gewählt, Äthylenhalogenide durch Behandeln mit Alkali-

salzen organischer Säuren zunächst in die Glykolester³⁾ überzuführen, die sich dann leicht und mit guter Ausbeute mit Alkali verseifen lassen:



Die Spaltung des Glykolesters kann man auch durch Alkoholyse bewirken:



wobei sich Glykolesterbildung und Alkoholyse in einer Reaktion⁴⁾ ausführen lassen, man muß dann jedoch das gebildete Methylacetat wieder in Alkaliacetat überführen.

Gegenüber den soeben gekennzeichneten Umwegen scheint die durch Gleichung 2b gekennzeichnete Hydrolyse verlockend einfach zu sein. Daß einfaches Kochen des Äthylenchlorids mit Wasser allerdings nicht zum Ziel führt, war oben bereits gesagt. Der Grund liegt in der zu niedrigen Temperatur, denn Äthylenchlorid siedet schon bei 84° . Zudem bildet es mit Wasser, wie durch Aufnahme der Siedekurve festgestellt werden konnte, ein bei 72° destillierendes konstantes Siedegemisch ($80,5\% \text{ C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + 19,5\% \text{ H}_2\text{O}$). Man muß die Hydrolyse also bei höheren Temperaturen, d. h. unter Druck vornehmen. Über diese Art der Durchführung finden sich besonders in der älteren Literatur einige Angaben, doch sind die Versuche ausschließlich mit Äthylenbromid, und auch da nur mit wenig Erfolg ausgeführt worden. So erhielt Niederist⁵⁾ aus einem Gemisch von 1 Teil Äthylenbromid und 26 Teilen Wasser durch 130stündiges Erhitzen in einer geschlossenen Sektflasche im siedenden Wasserbad einen fast vollständigen Umsatz, wobei 60% Glykol gebildet wurden. Jeltikow⁶⁾ erhielt Äthylenbromid mit der 15—20-fachen Menge Wasser auf 140 — 170° und setzte zur Bindung der entstehenden Bromwasserstoffsäure Bleioxyd hinzu.

Diese Methoden kommen jedoch für eine technische Durchführung der Reaktion nicht in Frage, da sie zu lange dauern, und die Ausbeuten zu gering sind. Weiterhin macht die Hydrolyse des Äthylenchlorids wegen der festeren Bindung der Chloratome bedeutend größere Schwierigkeiten als die Hydrolyse von Äthylenbromid.

³⁾ D. R. P. 41 507 vom 8. Januar 1887. D. R. P. 410 857 vom 23. Februar 1917.

⁴⁾ B. T. Brooks und Humphrey, Am. Pat. 1 215 903; Ind. Engin. Chem. 9, 750 [1917]. W. H. Rodebush, Am. Pat. 1 430 324.

⁵⁾ LIEBIGS Ann. 196, 354.

⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 6, 558 [1873].

¹⁾ Zeller u. Hüfner, Journ. prakt. Chem. (2) 11, 229 [1875].

²⁾ H. Hilpert, Am. Pat. 1 206 222 (1916). O. Matter, D. R. P. 299 074 vom 19. April 1916.