

von Vorteil, da er mechanischen Einflüssen gegenüber weniger widerstandsfähig ist. Eine systematische Durchprüfung dieser Verhältnisse ist bisher nicht bekannt geworden, wohl aber scheinen in dieser Hinsicht zahlreiche Betriebserfahrungen vorzuliegen.

Selbstverständlich bieten die Phosphatschichten nur insoweit einen Schutz gegen Korrosion als sie selbst unangegriffen bleiben. Dies ist aber unter allen normalen Bedingungen des Rostens, d. h. unter der Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit der Fall, nicht bei Einwirkung von Säuren, welche die Phosphate zu lösen vermögen.

Die Verwendung von Phosphatschutzschichten als Rostschutzmittel in der Industrie wäre daher verhältnismäßig beschränkt, wenn nicht dieser Mangel durch Verwendung von Überzügen oder richtiger von Imprägnierungen (da die Lacke zum Teil in die Korngrenzen der Phosphatschicht eindringen) mit säurefesten Lacken wettgemacht werden könnte. Gegen diese Methode sind zuerst von verschiedenen Seiten Einwände erhoben worden; man hat geltend gemacht, wenn säurefeste Lacke zur Anwendung kommen sollten, bedürfe man ja der darunter liegenden Phosphatschicht nicht.

Dies ist jedoch unzutreffend. Bereits von Cournot, der sich mit dem Parker-Verfahren eingehend beschäftigt hat, wurde darauf hingewiesen, daß die Phosphatschicht die Fähigkeit besitzt, darauf aufgetragene Lacke und Farbanstriche außerordentlich fest zu binden¹³⁾, was sich leicht nachweisen läßt. Der Unterschied zeigt sich vor allem bei mageren, insbesondere auch bei Nitrocellulose-Lacken, also gerade bei der Klasse der säurefesten Lacke.

Die gleiche Wirkung zeigt sich auch bei Unterwasser-Anstrichen. Bekanntlich ist das Problem der Unterwasseranstriche schwierig, da entweder die Anstriche in kurzer Zeit als Folge des einsetzenden Rostprozesses Blasenbildung oder die Neigung zeigen, sich von der Eisenfläche abzuheben. Bei Anwendung einer Parkerisierung unter dem Anstrich wird sowohl die Blasenbildung als auch ein Abheben des Anstriches völlig vermieden; auch von verletzten Stellen aus unterbleibt eine weitere Unterrostung, wie sie sonst stets zu finden ist¹⁴⁾.

[A. 109.]

¹³⁾ J. Cournot, Mém. de la Soc. des ing. civils 1927, Sept./Okt.-Heft.

¹⁴⁾ Nach noch nicht veröffentlichten, vom Verf. angestellten Versuchen.

Zur Kenntnis der Phenole des Braunkohlenteers.

Von Dr.-Ing. F. v. HESSERT.

(Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.)

(Eingeg. 3. Juni 1930.)

Die Isolierung von Reinprodukten aus Braunkohlenteerphenolen kann technisch noch nicht durchgeführt werden, da die Kreosote sehr luftempfindlich sind und stets zur Verharzung neigen. Aus dem gleichen Grunde traten beim Nachweis einzelner Körper bei der wissenschaftlichen Erforschung große Schwierigkeiten auf.

Durch Arbeiten von Fromm und Eckard¹⁾, Avenarius und Ruhemann²⁾, Steinkopf und Höpner³⁾ konnten verschiedene Phenole im Braunkohlenteer nachgewiesen werden, so Phenol, die drei Kresole, p-Äthylphenol, 1,2,3-Xylenol, 1,3,5-Xylenol und 1,4,2-Xylenol. Die Identifizierung gelang teils durch Überführung in Arylglykolsäuren, teils in Arylurethane. Schulz und Mengele⁴⁾ dagegen konnten verschiedene Phenole durch Methylieren, Fraktionierung der Methyläther und Nachweis in Form der methylierten Bromderivate bestimmen.

Für die nachfolgenden Untersuchungen haben die Riebeck'schen Montanwerke „Fresol“ (ein Teerprodukt) freudlichst zur Verfügung gestellt. Zwischen den Braunkohlenteeren verschiedener Herkunft bestehen jedoch keine grundsätzlichen Unterschiede. „Fresol“ erhält man durch Behandeln des Rohnteers mit wäßrigem Methyl- oder Äthylalkohol⁵⁾. Hierbei wird ein Gemisch von Phenolen mit etwa 25% Neutralölen gelöst, das von den übrigen Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden kann.

Es wurde zunächst danach gestrebt, luft- und alkali-beständige Phenole herzustellen. Dies gelang unter Benutzung eines Verfahrens, welches von Schulz und Kabelac⁶⁾ und unabhängig davon von Jac. Meyer⁷⁾ gefunden wurde. Das „Fresol“ wurde im Vakuum destilliert und die Fraktion 90—160°/12 mm allein wie folgt weiter verarbeitet (etwa 70% des Rohfresols): Es

wird in Alkali gelöst, und die Neutralöle werden abgeschieden. Darauf oxydiert man die Phenolatlösung durch längeres Durchleiten von Luft in der Kälte oder bei mäßiger Wärme. Mehrwertige Phenole sind dabei nicht beständig und verharzen, wogegen einfache Phenole nur wenig angegriffen werden. Man säuert an und destilliert die ausgeschiedenen, nun dunkelbraun gefärbten Phenole von den entstandenen Oxydationsprodukten im Vakuum ab. Dieses Destillat enthält nun reine Phenole, die bis 260°/760 mm ohne Zersetzung flüchtig sind. Es wurde mehrfach sorgfältigst fraktioniert. Die letzte Destillation ergab folgenden Siedeverlauf:

Fraktionen	Destillate	Gesamtdestillat
181—186°	11,0 g	1,4%
186—190°	10,4 g	2,7%
190—195°	46,3 g	8,5%
195—204°	132,3 g	25,0%
204—210°	46,4 g	30,8%
210—215°	128,9 g	47,1%
215—222°	125,2 g	62,8%
222—228°	86,3 g	73,5%
228—233°	29,4 g	77,2%
233—240°	26,1 g	80,4%
240—250°	47,8 g	86,4%
über 250°	87,0 g	

Ausgangsmenge 800 g

Hauptfraktionen sind bei 195—204° (Kresole), bei 210—215° und 215—222° (Xylenole). Mit steigender Temperatur nehmen die Destillatmengen rasch ab. Die Fraktionen sind farblos bis gelbliche Flüssigkeiten von kresolartigem Geruch. Ihre alkalische Lösung ist luftbeständig und dunkelt wenig nach.

Die Luftoxydation scheint folgende Einwirkung auf die Rohphenole gehabt zu haben:

1. mehrwertige Phenole und ihre Monomethyläther sind in hochmolekulare Stoffe verwandelt. Die nicht oxydierten Fraktionen von 195—207° hatten einen nachweisbaren Methoxylgehalt (stammend von Guajakol K. P. 204°). Nach der Luftoxydation wurde mit Jodwasserstoff kein Jodmethyl mehr abgespalten.

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 948 [1923].

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 36, 165 [1923].

³⁾ Journ. prakt. Chem. 113, 137 [1926].

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 43, 277 [1930].

⁵⁾ D. R. P. 232 657 der Riebeck'schen Montanwerke.

⁶⁾ Chem. Ztrbl. 1919, II, 26, und Tschech. Anm. P. 1994/19.

⁷⁾ Ztschr. angew. Chem. 36, 141 [1923].

2. Nicht mehr vorhanden sind die leicht verharzenden Stoffe, die in alkalischer Lösung gierig Sauerstoff aus der Luft aufnehmen und zur Dunkelfärbung Anlaß geben, z. B. ungesättigte Phenole, Hydrochinon, Pyrogallol und ähnliche.
3. Charakteristisch ist der geringere Gehalt an Schwefelverbindungen.

Die meisten bisher zur Trennung und Identifizierung von höheren Phenolen versuchten Methoden gehen darauf hinaus, durch Verestern und Kondensation feste Produkte herzustellen. Da diese isomere und homologe Verbindungen sind, unterscheiden sie sich wenig in ihren charakteristischen Eigenschaften, und die Trennung in reine Körper machte große Schwierigkeiten. Ich ging von dem Gedanken aus, daß die Identifizierung und Konstitutionsermittlung der Phenole auch möglich ist, wenn man statt einer Vergrößerung des Moleküls und der damit verbundenen Gewinnung von festen Körpern die Seitenketten zu Carbonsäuren oxydiert. Diese lassen sich dann auf Grund ihrer verschiedenen Eigenschaften trennen. Dabei verzichtet man jedoch, Art und Länge der Seitenketten festzustellen. Es läßt sich trotzdem bei Kenntnis des zugrunde liegenden Kernes ein Rückschluß auf das untersuchte Phenol ziehen, da innerhalb der in Frage kommenden Siedegrenze die Zahl der Phenole, die in gleicher Stellung von verschiedenen langen Seitenketten substituiert sind, gering ist.

Die Oxydation von Teerphenolen versuchten Goldschmidt⁹⁾ mit Hilfe von schmelzendem Alkali unter Zusatz von Bleidioxid und später Schütz¹⁰⁾ durch Oxydieren der Methyläther mit Kaliumpermanganat. Sie hatten dabei aber nicht den rechten Erfolg. Die reaktionsfähige Hydroxylgruppe muß so geschützt werden, daß einerseits der Kern nicht angegriffen wird, andererseits die Alkalilöslichkeit erhalten bleibt, um dem Oxydationsmittel die Reaktion mit der Seitenkette zu erleichtern. Zur Trennung der erhaltenen Säuren muß eine leichte Wiederabspaltbarkeit des Schutzkomplexes gegeben sein.

Diese Erfordernisse werden von den Alkalisalzen der Monoarylschwefelsäure erfüllt. Kresylschwefelsaures Kalium läßt sich nach Baumann¹⁰⁾ aus Kaliumpyrosulfat und einer stark alkalischen Kresollösung herstellen. Heymann und Koenigs¹¹⁾ oxydierten verschiedene Arylschwefelsäureester mit alkalischer Permanganatlösung und erhielten nach Abspaltung der Estergruppe die entsprechenden Oxycarbonsäuren. Aus den Braunkohlenteerphenolen konnte ich auf ähnliche, etwas modifizierte Weise Schwefelsäureester gewinnen. Die Ausbeute einmaliger Veresterung betrug in den niederen Fraktionen bis zu 33% und bei den höheren Fraktionen nur etwa 12,5%. Da das unveränderte Ausgangsmaterial zurückerhalten wurde, konnte die Veresterung mehrmals wiederholt werden.

Fraktionen	Ausgangsmenge	Erhaltene Ester (Gesamtmenge)	Restliche Phenole
195—204°	54,0 g	62,0 g 55% ber. auf Kresol	15 g
204—210°	32,4 g	32,0 g 47% „ „ Xylenol	—
210—215°	61,0 g	65,2 g 54% „ „ „	10,7 g
215—222°	61,0 g	49,9 g 41% „ „ „	7,9 g
222—228°	61,0 g	37,0 g 31% „ „ „	7,5 g

Die Esterkaliumsalze sind rein weiße, schöne, kristallinische Schuppen, vollkommen beständig an der Luft, leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther. Alkohol eignet sich zum Umkristallisieren. Die wäßrige

Lösung gibt mit Bariumchlorid keinen Niederschlag. Mineralsäure spaltet schon in der Kälte in wenigen Minuten; es fällt dann reichlich Bariumsulfat aus, und unter Ausscheidung von Öltröpfchen tritt Phenolgeruch auf.

Die Oxydation der Ester gelingt in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat in guter Ausbeute. Nach Spaltung des Esters kann das Gemisch von Oxyssäuren durch Ätherextraktion isoliert werden.

Zur Trennung wird zunächst Salizylsäure mit Chloroform herausgelöst. Die übrigen Mono- und Polyoxycarbonsäuren lassen sich über ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser trennen und mit Hilfe charakteristischer Reaktionen identifizieren.

Mit Sicherheit festgestellt wurden: Salicylsäure, Meta- und Paraoxybenzoesäure, 4-Oxyisophthalsäure, 5-Oxyisophthalsäure. Nachgewiesen, jedoch nicht ganz rein erhalten, wurden: Oxyterephthalsäure, 4-Oxyphthalsäure und 3-Oxyphthalsäure.

Aus der Menge der in den einzelnen Fraktionen gefundenen Oxycarbonsäuren läßt sich die quantitative Zusammensetzung der veresterten Anteile der Teerphenole annähernd berechnen:

Fraktion 195—204° verestert zu 55%, hiervon sind:

o-Kresol 33%, p-Kresol 34%, m-Kresol 15%, 1,4,2-Xylenol und 1,4,3-Xylenol zusammen 5%.

Rest 13%, darin nachgewiesen 1,2,3-Xylenol.

Fraktion 204—210° verestert zu 47%, hiervon sind:

o-Kresol 6%, p-Kresol 45%, m-Kresol und evtl. m-Äthylphenol zusammen 29—33%, 1,4,2-Xylenol und 1,4,3-Xylenol zusammen 5,5%.

Rest 14—15%, darin nachgewiesen 1,2,3-Xylenol.

Fraktion 210—215° verestert zu 54%, hiervon sind:

o-Kresol etwa 1%, p-Kresol und p-Äthylphenol zusammen 29—31%, m-Kresol und m-Äthylphenol zusammen 18—20%, 1,3,4-Xylenol 13%, 1,3,5-Xylenol 8%, 1,2,4-Xylenol 15%.

Rest 16—18%, enthaltend 1,2,3-Xylenol.

Fraktion 215—222° verestert zu 41%, hiervon sind:

o-Kresol in Spuren, p-Äthylphenol etwa 46%, m-Äthylphenol etwa 9%, 1,3,4-Xylenol 9%, 1,3,5-Xylenol 10%, 1,2,4-Xylenol etwa 8%. Rest 18—19%, enthaltend 1,2,3-Xylenol.

Fraktion 222—228° verestert zu 31%, hiervon sind:

o-Kresol in Spuren, p-Äthylphenol etwa 36%, 1,3,4-Xylenol 1%, 1,3,5-Xylenol 9%, 1,2,4-Xylenol etwa 25%.

Rest 29—31%, enthaltend 1,2,3-Xylenol.

Es zeigt sich, daß alle bisher im Steinkohlenteer nachgewiesenen Phenole auch im Braunkohlenteer vorhanden sind. Hier ist jedoch das Äthylphenol ein wesentlicher Bestandteil, und zwar ist der bedeutende Anteil an p-Äthylphenol in den Xylenolfraktionen auffallend. Nicht gefunden wurden Trialkylphenole, wie z. B. das 2,4,6-Mesitol (K. P. 219°) oder das Pseudocumenol (K. P. 231—235°) sowie das 1,3,2-Xylenol.

Es scheint für die höheren Braunkohlenteerphenole die Annahme berechtigt zu sein, daß Phenole mit längeren aliphatischen Seitenketten vorliegen. Nach den hier gefundenen Ergebnissen ist wohl die p-Substitution bevorzugt; m-Verbindungen sind jedoch auch vorhanden.

Erwähnt sei noch, daß in den höheren Fraktionen (260—290°) Naphthole enthalten sind. Steinkopf und Höpner¹²⁾ konnten aus den Fraktionen 150—160°/12 mm Druck des dort untersuchten Braunkohlenteers β -Naphthol kristallisiert erhalten. Aus vorliegendem Teer konnte ich bei der Zinkstaubdestillation neben öligen Kohlenwasserstoffen Naphthalin gewinnen und über das Pikrat rein darstellen.

⁹⁾ Monatsh. Chem. 28, 1001 [1907].

¹⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1967 [1923].

¹¹⁾ Ebenda 11, 1907 [1878]. ¹²⁾ Ebenda 19, 704 [1886].

¹²⁾ l. c.

Die beschriebene Untersuchungsmethode für Braunkohlenteerphenole hat gegenüber den bisherigen Verfahren folgende Vorteile:

1. Sie erlaubt die Durcharbeitung des Gebietes nach einem einheitlichen Verfahren.
2. Sie gestattet, auch die höhersiedenden Xylenolfractionen systematisch zu untersuchen, was bisher noch nicht möglich gewesen ist.
3. Sie ermöglicht auch, kleine Mengen eines Phenols in einer Fraktion nachzuweisen. Man kann auf diese Weise z. B. den Reinheitsgrad von Handelsprodukten prüfen.
4. Man kann das Mengenverhältnis der einzelnen vorkommenden Phenole feststellen, soweit sie der Veresterung zugänglich sind, und erhält einen Hinweis auf die mögliche Zusammensetzung der Gesamtfraction.

Beschreibung der Versuche.

Herstellung luftbeständiger Phenole.

Je 650 g „Fresol“ wurden im Vakuum bei 12 mm destilliert. Die Fraktion von 90–165° wurde in 1200 cm³ 9%iger Natronlauge gelöst und die Neutralöle abgeschieden. Die alkalische Lösung wurde etwa 12 h bei 35° durch Durchleiten von Luft oxydiert. Man verdünnt mit Wasser, filtriert von den sich ausscheidenden harzigen Flocken, säuert an, trennt die Phenole ab, schüttelt mit starker Salzsäure durch und wäscht mit Wasser nach. Zur Trennung von den Oxydationsprodukten ist eine nochmalige Vakuumdestillation notwendig.

Insgesamt verarbeitete Fresolmenge	2 600 g	100%
Destillat 90–165°/12 mm	1 692 g	65%
Neutralöle hieraus	470 g	18%
Phenole nach der Oxydation destilliert von 90–165° bei 12 mm	880 g	34%

Charakteristik der luftoxydierten Phenole.

1. Methoxylbestimmung: Die Fraktion 202–210° wurde nach Zeisel mit Jodwasserstoff behandelt. Es zeigt sich, daß in der vorgelegten Silbernitratlösung weder Jodsilber noch Schwefelsilber ausfiel. Bei den aus „Fresol“ nach den üblichen Methoden hergestellten Fraktionen 195–203° und 203–207° wurde Methyljodid abgespalten, und in der Vorlage fiel ein Niederschlag von Jodsilber, der jedoch mit Schwefelsilber verunreinigt war, so daß ein quantitativer Rückschluß auf den Gehalt an Methoxylgruppen nicht möglich ist.

2. Heparprobe: Eine Probe der Fraktion 230–240° aus gewöhnlichem Phenol wurde mit metallischem Kalium geschmolzen. Es bildet sich Kaliumsulfid, nachweisbar durch Entwicklung von reichlich Schwefelwasserstoff nach dem Ansäuern. In der Fraktion 233–240° aus luftoxydiertem Phenol ließ sich auf die gleiche Weise Schwefel nachweisen. Beim Ansäuern entwich jedoch nur wenig Schwefelwasserstoff. Er konnte durch Schwärzung eines mit Bleiacetatlösung befeuchteten Filters nachgewiesen werden.

Herstellung von Schwefelsäureestern.

Die sorgfältig fraktionierten luftbeständigen Phenole werden im doppelten Überschuß 50%iger Kalilauge gelöst und auf 50° erwärmt. Unter gutem Rühren (Turbine) wird die äquivalente Menge frischen, in der Kugelmühle staubfein gemahlene Kaliumpyrosulfats portionsweise zugegeben. Unter Erwärmen setzt die Umsetzung ein, und man erhält die beste Ausbeute, wenn immer gerade soviel Pyrosulfat neu hinzugefügt wird, wie für das Inganghalten der Reaktion notwendig ist. Schließlich erwärmt man noch $\frac{1}{2}$ h auf dem Wasserbad. Nun wird mit reichlich absolutem Alkohol versetzt und längere Zeit Kohlensäure eingeleitet. Man filtriert heiß von den anorganischen Salzen. Bei Gegenwart von kresylschwefelsaurem Kalium fällt dieses in der Kälte aus der alkoholischen Lösung aus. Bei den Gemengen aus den

Xylenolfractionen mußte der Alkohol abgedampft und durch Absaugen auf dem Wasserbad möglichst alles Wasser entfernt werden. Es wird wieder in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit dem gleichen Teil Äther gefällt. Die Ester scheiden sich aus, sie werden abgesaugt und einmal aus Alkohol umkristallisiert. Aus der Mutterlauge wird durch Abdampfen des Lösungsmittels und evtl. Destillation das unveränderte Phenol wiedergewonnen und kann einer neuen Veresterung zugeführt werden.

Beispiel: Fraktion 210–215°, mittl. Mol.-Gew. 122.

61 g Phenol in 120 g 50%iger Kalilauge gelöst und mit 120 g Kaliumpyrosulfat verestert. Ausbeute 30 g Ester, zurückgewonnenes Phenol 42 g.

Ausbeute der zweiten Veresterung 20,2 g und der dritten Veresterung 10,5 g. Aus dem Destillationsrückstand wurden noch 4,2 g Ester gewonnen.

Oxydation der Kaliumschwefelsäureester.

Die Ester werden in mäßig verdünnter Kalilauge gelöst. Man oxydiert anfangs mit einer etwa 6%igen, später mit einer stärkeren Kaliumpermanganatlösung. Die Reaktion beginnt meist stürmisch, muß aber durch zwölfstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad beendet werden. Zur Aufarbeitung der Säuren verfährt man folgendermaßen:

Nach Abscheidung des Braunsteins wird filtriert. Da dieser hartnäckig Alkalisalze der Säuren zurückhält, muß er so oft mit Wasser aufgeköcht werden, bis eine Probe des Filtrats nach dem Ansäuern mit Bromwasser keine Trübung mehr gibt. Die wäßrigen Auszüge werden eingeeengt, mit Salzsäure versetzt, auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers verbleibt das Säuregemenge. Bei Gegenwart von viel Salicylsäure ist es zweckmäßig, diese aus der wäßrigen Lösung nach dem Ansäuern und Aufkochen durch Abkühlen auszuscheiden.

Beispiel: 45 g Ester aus der Fraktion 215–222° werden in 150 cm³ 20%iger Kalilauge gelöst. Zur Oxydation werden verwandt: Eine Lösung von 20 g Kaliumpermanganat in 300 cm³ Wasser von 40°, danach eine Lösung von 100 g Kaliumpermanganat in 500 cm³ Wasser von 70°. Ausbeute 25,9 g Säuregemisch.

Trennung der Säuren.

Salicylsäure wird mit Chloroform extrahiert und aus Wasser, evtl. unter Zusatz von Tierkohle, umkristallisiert. Sie ist dann sehr rein. Der Rückstand wird in der gerade genügenden Menge siedendem Wasser gelöst, mit Tierkohle entfärbt und heiß filtriert. Beim Abkühlen bis auf 45° fallen nur die sehr schwer löslichen Säuren aus. Sie werden mehrfach umkristallisiert. Bei den Fraktionen 195–210° wurde ein fast unlöslicher Anteil vom F. P. 308° erhalten. Es ist wahrscheinlich ein Gemisch von Oxyterephthalsäure und 4-Oxyisophthalsäure.

Zur Trennung wurde versucht, das Gemisch längere Zeit mit Wasserdampf zu destillieren. Die sublimierbare Oxyterephthalsäure scheint dabei in geringer Menge flüchtig zu gehen. Das Destillat zeigte eine Trübung und gab mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Außer diesem hochschmelzenden Gemisch wurde noch ein schwerlöslicher Anteil vom F. P. 296 bis 300° erhalten, der im wesentlichen 4-Oxyisophthalsäure enthält. Diese wurde aus den Fraktionen 210–228° sehr rein gewonnen. F. P. 305°, mit Eisenchlorid intensive Rotfärbung.

0,1463 g Subst.: 0,2813 g CO₂; 0,0449 g H₂O.

C₈H₆O₅. Ber.: C 52,75; H 3,32.

Gef.: C 52,46; H 3,43.

Das Filtrat der schwerlöslichen Säuren wird eingeeengt und auf 0° abgekühlt. Zunächst schied sich p-Oxybenzoesäure rein aus, nach einiger Zeit fiel jedoch ein Gemisch von p-Oxybenzoesäure und 5-Oxyisophthalsäure,

Die Trennung beider gelingt, indem man mit Ammoniak neutralisiert und das schwerlösliche 5-oxyisophthalsäure Barium mit einer 10%igen Bariumchloridlösung fällt. Hieraus kann die 5-Oxyisophthalsäure rein erhalten werden. Schmp. 293° (304° corr.)¹³⁾.

Identifizierung: als Methyläther Schmp. 160°; mit Eisenchloridlösung schwache Gelbfärbung.

0,3383 g Subst.: 0,0557 g H₂O.
C₈H₆O₅ · 2H₂O. Ber.: 16,50 Wassergehalt.
Gef.: 16,47 „

0,1437 g Subst.: 0,2755 g CO₂; 0,0438 g H₂O.
C₈H₆O₅. Ber.: C 52,75; H 3,32.
Gef.: C 52,31; H 3,40.

p-Oxybenzoesäure ist im Säurengemisch aus jeder Fraktion in größerer Menge vertreten und konnte sehr rein erhalten werden. F.P. 212°. Die nicht mehrfach umkristallisierte Säure aus den verschiedenen Fraktionen schmilzt zwischen 202 und 210°. Mit Eisenchlorid brauner Niederschlag, löslich im Überschuß.

0,1149 g Subst.: 0,2556 g CO₂; 0,0466 g H₂O.
C₇H₆O₃. Ber.: C 60,82; H 4,38.
Gef.: C 60,67; H 4,51.

Das Filtrat der p-Oxybenzoesäure enthält noch m-Oxybenzoesäure und die Oxyphthalsäuren. Man engt ein und kühlt ab. Am schwersten löslich ist m-Oxybenzoesäure und fällt zunächst aus. Sie ist mit p-Säure verunreinigt und gibt daher in neutraler Lösung mit Eisenchlorid noch eine Braunfärbung. Schmp. des Gemisches 170°. Durch Umkristallisieren konnte keine weitere Reinigung erzielt werden. Es bildet keine schwerlöslichen Bariumsalze und gibt bei der Resorcin-schmelze kein Fluorescein, ist also frei von Oxytricarbonsäuren (sie haben etwa die gleiche Löslichkeit wie m-Oxybenzoesäure und würden mit dieser ausfallen) und frei von Oxyphthalsäuren.

¹³⁾ Der Schmelzpunkt wird in der Literatur nur mit 284 bis 288° angegeben (Beilstein X, S. 504, und Karl Heine, Ber. Dtsch. chem. Ges. 13, 494). Der reinen Säure dürfte der hier gefundene F.P. 293° zukommen.

Durch Abkühlen des stark eingeeengten Filtrats der m-Oxybenzoesäure wird 4-Oxyphthalsäure gewonnen. Schmp. 165—170° unter Anhydridbildung. Mit Eisenchlorid gibt sie eine Rottfärbung, Löslichkeit in kaltem Wasser etwa 3%. Mit Resorcin entsteht eine gelbe Schmelze von Oxyfluorescein. Dies ist in Wasser mit grüngelber Fluoreszenz etwas löslich, die alkalische Lösung ist dunkelrot.

Das letzte Filtrat scheidet beim Eindampfen ein zunächst öliges Gemenge aus, das nach einiger Zeit im Exsikkator fest wird. Es schmilzt dann bei 140—145° unter Anhydridbildung. Mit Resorcin entsteht Oxyfluorescein. Mit Eisenchlorid tritt eine starke nach Violett getönte Rottfärbung auf. Die Gegenwart von 3-Oxyphthalsäure (Anh. gegen 150°, Löslichkeit kalt 20%) ist anzunehmen.

Beispiele: Fraktion 195—203°, analysierte Menge Säuregemisch 18,1 g.

Gef.: Salicylsäure 3,2 g, p-Oxybenzoesäure F.P. 202° 3,7 g, m-Oxybenzoesäure F.P. 170° 1,5 g, Oxyterephthalsäure zusammen mit 4-Oxyisophthalsäure Schmp. 308° 0,1 g und Schmp. 295° 0,4 g, Rückstand Oxyphthalsäuren enthaltend 1,5 g, Schmp. 150°.

Fraktion 222—228°, analysierte Menge Säuregemisch 15 g.

Gef.: Salicylsäure Spuren, 4-Oxyisophthalsäure F.P. 305° u. Z. 0,1 g, 5-Oxyisophthalsäure F.P. 293° u. Z. 1,0 g, p-Oxybenzoesäure F.P. 210—211° 3,1 g, 4-Oxyphthalsäure Anh. 167 bis 170° 2,5 g, Rückstand 3-Oxyphthalsäure enthaltend, Anh. 138—145° 2,9 g.

Vorliegende Mitteilung ist ein Auszug aus meiner Dissertation, die im März 1930 an der Technischen Hochschule, Berlin, vorgelegt wurde.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle dem leider so früh verstorbenen Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Pschorr für seine liebenswürdige Unterstützung und das stete Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ferner möchte ich auch Herrn Dr. Jac. Meyer für seine mannigfachen Anregungen danken.

[A. 98.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Hauptversammlung des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie.

Berlin, 19. bis 23. Mai 1930.

Ordentliche Hauptversammlung der Abteilung der Rohzuckerfabriken des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie.

Berlin 22. Mai.

Prof. Dr. Otto Auhagen, Berlin-Dahlem: „Die Sozialisierungstendenzen in der russischen Landwirtschaft unter besonderer Berücksichtigung der Zuckerindustrie.“

Hauptversammlung des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie.

Berlin, 23. Mai 1930.

Bericht des Vereinsdirektoriums.

Die Mitgliederzahl beträgt 275 Fabriken. Die internationale Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung, deren auf Lebenszeit gewählter Präsident der frühere Direktor des Instituts für Zuckerindustrie, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Herzfeld, war, ist seit dem Weltkriege nicht mehr zusammengetreten. Im abgelaufenen Berichtsjahr ist der Direktor der Zuckerabteilung des Bureau of Standards, Department of Commerce, Washington, an verschiedene prominente Persönlichkeiten in Deutschland sowie auch an den Verein herangetreten, um den Wiederzusammentritt der Internationalen Zuckerkommission anzuregen. Nach Benehmen mit dem Reichsfinanzministerium und dem Reichsgesundheitsamt sowie mit den beiden Zuckerexportvereinen und dem Direktor des Tschechischen Instituts für Zuckerindustrie hat sich der Verein

für die deutsche Zuckerindustrie bereit erklärt, sich bei einem etwaigen Wiederzusammentritt der Kommission zu beteiligen, weil zweifellos eine Reihe von analytischen und technischen Fragen vorliegt, die das Interesse der gesamten Zuckerwelt beanspruchen können. —

Jahresbericht des Instituts für Zuckerindustrie.

Die Unterrichtseinrichtungen des Instituts wurden im letzten Jahre wieder sehr stark in Anspruch genommen. Im analytischen Laboratorium wurden 8713 Rohzucker (gegenüber 7208 im Vorjahre) im Hinblick auf die Affinierbarkeit und Ausbeute sowie die Farbe des abgedeckten Zuckers untersucht. Die Arbeiten über die Endsaturierung der Dünnsäfte wurden fortgesetzt. Die im letzten Jahresbericht erwähnten Untersuchungen einer größeren Anzahl von Melassen aus Rohzuckerfabriken, Weißzuckerfabriken und Raffinerien aus der Kampagne 1928/29 wurden zum Abschluß gebracht. Auf Einladung der englischen Regierung fand durch eine Kommission des Instituts, der sich verschiedene Herren aus der Industrie angeschlossen hatten, Ende Januar 1930 eine Besichtigung des Oxfordverfahrens in Eynsham bei Oxford statt. Obwohl das Institut, wie hinreichend bekannt ist, dem Oxfordverfahren gegenüber stets eine ablehnende Haltung eingenommen hatte, entschloß es sich dennoch zu der Prüfung, weil neuere Nachrichten darauf schließen ließen, daß das Verfahren inzwischen erheblich verbessert war. Ein ausführlicher Bericht über die Prüfung in Eynsham wird erscheinen¹⁾.

¹⁾ Vgl. Spengler, Oxfordverfahren, diese Zeitschrift 43, 433 [1930], und Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 80, 362 [1930].