

50 ccm wurden in einem Pyknometer aufgefangen und das spez. Gew. bei 15° bestimmt.

Für diesen Versuch ergaben sich folgende Werte. Gewicht des Pyknometers 22,5928 g. Pyknometer + Wasser bei 15° 72,5333 g. Pyknometer + Destillat bei 15° 71,9600 g.

$$s = \frac{71,9600 - 22,5928}{72,5333 - 22,5928} = 0,9885.$$

Dem spez. Gew. 0,9885 entsprechen 6,66 g Alkohol in 100 ccm des Destillats.

Aus 4419 g Brot waren also 3,33 g Alkohol gewonnen worden.

Hieraus berechnen sich auf 100 g Brot 0,0753 g Alkohol.

Um nun den Beweis zu erbringen, daß der im Destillate befindliche Körper wirklich Alkohol war, wurde wie folgt verfahren:

Das letzte Destillat wurde in einen schmalen Schüttelzylinder gebracht und unter zeitweiligem Kühlen die Flüssigkeit mit chemisch reiner Pottasche gesättigt. Es begann sich an der Oberfläche eine leichte gelb gefärbte Flüssigkeit abzuscheiden, welche nach der völligen Abscheidung mittels einer Kapillarpipette abgehoben und in ein kleines Fraktionierkölbchen mit langem Ansatzrohr gebracht wurde. Hieraus wurde das so gewonnene Produkt das gleichfalls den charakteristischen Broteruch hatte, destilliert. Das Thermometer zeigte rasch 78°, und es ging innerhalb eines Grades ein klares, farbloses Destillat über, welches den Geruch des Alkohols hatte, entzündet mit blauer Flamme brannte und auch sonst alle Eigenschaften des reinen Alkohols zeigte. Die so aufgefangene und gewogene Menge betrug 3 g.

Im Destillierkölbchen verblieben wenige Tröpfchen eines dunkelbraunen, in Wasser unlöslichen und darin untersinkenden Öls. Diesem Öle kommt auch der intensive Geruch zu, der stets alle Destillate begleitete.

Um nun jeden Zweifel, daß das so gewonnene Destillat wirklich Äthylalkohol war, auszuschließen, wurde derselbe noch in Jodäthyl verwandelt. Zu diesem Zwecke wurden in einem kleinen, mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen 1,5 g trockener, roter Phosphor mit den erhaltenen 3 g Alkohol übergossen und nach und nach 16,5 g Jod, es wurde ein Überschuß von Jod und Phosphor genommen, um den Alkohol möglichst quantitativ in Jodäthyl überzuführen.

Nachdem das Gemisch über Nacht gestanden hatte, wurde am nächsten Tage ca. noch eine Stunde in einem Wasserbade von 60° erwärmt und dann das Jodäthyl in einen kleinen Scheidetrichter direkt überdestilliert und mit Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Alkali gewaschen und entfärbt. Dann wurde das gewonnene Produkt nach dem Trocknen mit Chlorcalcium rektifiziert und in einem gewogenen Präparatengläschen aufgefangen. Unter 731 mm Druck ging das reine Jodäthyl konstant bei 71—72° über, und zwar wurden 6,8 g Jodäthyl gewogen. Es kann somit über den aus dem Brote gewonnenen Alkohol kein Zweifel mehr sein.

In der oben beschriebenen Weise wurden zwei Brotsorten in mehreren Kontrolluntersuchungen auf ihren Alkoholgehalt untersucht. Die eine Brotsorte

entstammte der Bäckerei der hiesigen Groß. Zentralstrafanstalt und war mit Sauerteig aus Weizenmehl bereitet.

Die zweite Brotsorte war unter Verwendung von Preßhefe gleichfalls aus Weizenmehl hergestellt und wird als „Halbweißbrot“ in den Freiburger Bäckereien verkauft.

Das Brot wurde in noch warmem Zustande entnommen, und nachdem es sich nach einigen Stunden abgekühlt hatte, zur Destillation verwandt. Der Alkoholgehalt der untersuchten Brotsorten beträgt somit für:

a) Weizenbrot mit Sauerteig bereitet:
0,0744 g Alkohol in 100 g Brot.

0,0830 g Alkohol Kontrolluntersuchung.

b) Weizenbrot mit Preßhefe bereitet:
0,0508 g Alkohol in 100 g Brot.

0,0547 g Alkohol Kontrolluntersuchung.

Im ganzen waren 13 kg 519 g Brot destilliert worden.

Über die Möglichkeit der technischen Darstellung von Anthrachinon aus Benzoylbenzoesäure.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von E. Beckmann Leipzig.

Von Privatdozent Dr. G. HELLER.

(Eingeg. d. 9./3. 1906.)

Für die technische Darstellung des Anthrachinons wird bisher nur die alte Methode der Oxydation des Anthracens mit Chromsäure angewandt. Unter den synthetischen Arbeiten zur Gewinnung von Anthrachinonderivaten ist die von Friedel und Crafts entdeckte Darstellung der o-Benzoylbenzoesäure und ähnlicher Verbindungen durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Benzol und seinen Homologen in Gegenwart von Aluminiumchlorid die wichtigste.

Liebermann¹⁾ fand nämlich, daß die o-Benzoylbenzoesäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure in Anthrachinonsulfosäure übergeht. Später konnte dann Perkin²⁾ nachweisen, daß die Ketonsäure sich zunächst zu Anthrachinon kondensiert, welches durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure sulfuriert wird.

Die Ausbeute an Benzoylbenzoesäure nach dieser Methode wurde von Pechmann³⁾ zu 60% des angewandten Phtalsäureanhydrids bestimmt, was einer theoretischen Ausbeute von nur 40% entspricht.

Im Jahre 1892 wurde das Verfahren von mir in den Höchster Farbwerken ausgearbeitet, um die nötigen Unterlagen für eine etwaige fabrikatorische Darstellung festzustellen. Diese Aufgabe schien auch deshalb lohnend, weil das Aluminium inzwischen bedeutend im Preise gesunken und seine Überführung in das Chlorid durch Einwirkung von Salzsäure von Stockhausen und Gattermann⁴⁾ gefunden und technisch nicht allzu

¹⁾ Berl. Berichte **7**, 805 (1874).

²⁾ J. chem. soc. **59**, 1012 (1878).

³⁾ Berl. Berichte **13**, 1612 (1880).

⁴⁾ Berl. Berichte **25**, 3521 (1892).

schwierig durchführbar war. Vergleiche auch das von P. Askénasy im D. R. P. 76 909 beschriebene technische Verfahren, sowie die von R. Escalés⁵⁾ gegebenen Anweisungen.

Da inzwischen der Preis des Phtalsäureanhydrids außerordentlich billig geworden ist, scheint das Problem eine ernstliche Beachtung zu verdienen. Die von Pechmann erhaltene Ausbeute an Benzoylbenzoesäure konnte von Graebe und Ullmann⁶⁾ auf 85% der Theorie gesteigert werden, indem sie auf 50 g Phtalsäureanhydrid 250 ccm Benzol und 70–75 g Aluminiumchlorid anwandten. Haller und Guyot⁷⁾ schließlich erhielten 92% der theoretischen Ausbeute, geben aber keine näheren Versuchsbedingungen an.

Man vermißt namentlich bei den bisherigen Publikationen eine Äußerung über die Rolle des Aluminiumchlorids bei der synthetischen Methode. Durch genaue Versuche, die im einzelnen wiederzugeben ich unterlassen kann, wurde nun von mir damals festgestellt, daß das Aluminiumchlorid hier nicht etwa katalytisch wirkt, sondern daß auf ein Molekül Phtalsäureanhydrid genau 1 Molekül Al_2Cl_6 zur quantitativen Durchführung der Reaktion erforderlich ist.

Boeseken⁸⁾ hat vor einiger Zeit die verschiedenen Arten der Wirkungsweise des Aluminiumchlorids bei Synthesen klassifiziert. Er teilt dem Reagens die Formel $AlCl_3$ zu und spricht von Reaktionen, bei denen zwei Moleküle der Verbindung nötig seien. Aber nachdem E. Beckmann⁹⁾ das Molekulargewicht des Aluminiumbromids in siedendem Brom als dimolekular bestimmt hat, scheint kein Grund mehr vorhanden zu sein, die älteren Angaben von Deville und Troost, sowie Friedel und Crafts, wonach das Chlorid die Formel Al_2Cl_6 bei niedrigen Temperaturen besitzt, unbeachtet zu lassen. Theoretisch ist auch viel wahrscheinlicher, daß bei der vorliegenden Synthese ein Molekül Aluminiumchlorid in Reaktion tritt, als zwei, denn es bringt nur eines der beiden Ausgangsmaterialien, das Chlorid, in die Reaktion ein, da nicht bekannt ist, daß Phtalsäureanhydrid sich mit Aluminiumchlorid verbindet, während andererseits nach Gustavson 1 Molekül Al_2Cl_6 bis zu 6 Kohlenwasserstoffmoleküle anzugliedern vermag.

Als Endresultat meiner Versuche ergab sich folgende technische Darstellung der o-Benzoylbenzoesäure.

1 kg Phtalsäureanhydrid wird in einem verbreiten Kessel mit $3\frac{1}{2}$ kg Benzol übergossen und 1,8 kg Aluminiumchlorid auf einmal zugegeben. Der verschlossene Kessel ist mit Rührwerk und Rückflußkühler versehen und steht im Wasserbade. Man heizt dann sehr langsam an unter gleichzeitigem Umrühren. Bei ca. 30° beginnt die Salzsäureentwicklung, welche langsam und ruhig von statten

geht und durch die Temperatur des Wasserbades vollständig reguliert werden kann. Die Masse wird bei steigender Erwärmung zähflüssig und schließlich dick harzig, so daß der Rührer stehen bleibt. Man heizt langsam weiter, bis die Temperatur innerhalb des Kessels auf 70° gestiegen ist, und hält bei dieser Temperatur, bis die Salzsäureentwicklung nur noch sehr schwach ist. Der Rückflußkühler wird nach dem Erkalten des Kessels entfernt und nun werden sehr langsam 3–4 Teile Wasser zugegeben. Die Masse rehitzt sich dabei sehr stark, so daß das überschüssige Benzol in die vorgelegte Kühlschlange abdestilliert. Durch Einleiten von Dampf wird der Rest des Kohlenwasserstoffs entfernt. Die harzartige Aluminiumverbindung wird durch das Zersetzen mit Wasser in ein hellgelbes, in der Hitze flüssiges Produkt verwandelt, welches sich beim Erkalten als harter, kompakter Kuchen auf dem Boden des Kessels absetzt und leicht durch Abheben der überstehenden Flüssigkeit isoliert werden kann.

Die wässrige Lösung enthält, falls die Reaktion nicht zu Ende geführt wurde, die unangegriffene Phtalsäure, welche durch Ansäuern daraus wieder zu gewinnen ist. Ist aber die Reaktion in oben beschriebener Weise geleitet worden, so ist alle Dicarbonsäure in Benzoylbenzoesäure verwandelt, welche in Form eines schwer löslichen Aluminiumsalzes vorliegt. Zur Isolierung der freien Säure wird mit Wasser unter allmählicher Zugabe von Soda gekocht, bis die alkalische Reaktion nicht mehr verschwindet, und die Aluminiumverbindung sich in einen feinen Schlamm von Tonerde verwandelt hat, was nach mehreren Stunden der Fall ist. Man preßt jetzt die Lösung des Natronsalzes von der Tonerde ab und wäscht so lange nach, bis das Filtrat auf Zusatz von Säure nicht mehr milchig getrübt wird. Durch Ansäuern der heißen Natronsalzlösung wird die Benzoylbenzoesäure als weißes Öl ausgefällt, welches fast momentan in der Hitze kristallisiert und dann kein Kristallwasser enthält. Durch Absaugen der Säure und Trocknen bei 90° erhält man so ein Produkt, welches völlig frei von Phtalsäure ist und nur 0,3% Asche enthält.

Die Ausbeute betrug durchschnittlich 145 bis 148% des angewandten Phtalsäureanhydrids = 95 bis 97% der Theorie. Bei der Reaktion wird nur ca. 1 Teil Benzol verbraucht, da der Rest wiedergewonnen wird.

Die Benzoylbenzoesäure wird von 5–6 Teilen Schwefelsäure (66° Bé.) bei einstündigem Erhitzen auf 150° quantitativ in reines Anthrachinon übergeführt. Für die Darstellung der Anthrachinonsulfosäuren ist es nicht nötig, das Chinon zu isolieren; man kann vielmehr zunächst die Benzoylbenzoesäure mit wenig Schwefelsäure kondensieren und dann den Prozentgehalt des allmählich zuzugebenden Oleums an SO_3 so weit erhöhen, als der Abspaltung von Wasser bei der Kondensation der Benzoylbenzoesäure zu Anthrachinon entspricht. Man kann schließlich zur Sulfurierung schon das Aluminiumsalz der Benzoylbenzoesäure benutzen, welches sich in Schwefelsäure leicht löst und beim Erhitzen in Anthrachinon übergeht.

⁵⁾ Berl. Berichte **30**, 1314 (1897).

⁶⁾ Liebigs Ann. **291**, 9 (1897).

⁷⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **119**, 139 (1884).

⁸⁾ Recueil trav. chim. Pays-Bas **24**, 6 (1905).

⁹⁾ Z. physikal. Chem. **46**, 863 (1905).