

Eigenschaften:

Farblose, durchsichtige Prismen oder Blätter. Schmelzpunkt 134° . Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Chloroform.

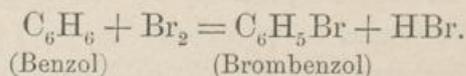
Bildet, wie eine einwertige Base, mit Säuren Salze, von denen das salpetersaure und das oxalsaure durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser ausgezeichnet sind und zur Abscheidung des Harnstoffes aus konzentrierten Lösungen z. B. stark eingedampftem Harn dienen können.

In stark verdünnter Lösung giebt Harnstoff auf Zusatz von Mercurinitratlösung einen körnigen, weissen Niederschlag von der Formel $2\text{CON}_2\text{H}_4 + \text{HgNO}_3 + 3\text{HgO}$.

Durch Ueberhitzen mit Wasser oder Kochen mit Alkalilösungen oder Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure wird der Harnstoff in Kohlendioxyd und Ammoniak übergeführt (normale Verseifung). Salpetrige Säure oder alkalische Natriumhypobromitlösung liefern mit Harnstoff: Kohlendioxyd, Wasser und Stickstoff. Auf der Messung des so entwickelten Stickstoffes beruhen einige Methoden zur quantitativen Harnstoffbestimmung (vergl. z. B. Hüfner, J. pr. Ch., N. F. [1871] 3,1; Lunge, Ber. [1885] 18,2030).

30. Brombenzol: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$.

Litteratur: Couper, Ann. (1857) 104,225; Fittig, Ann. (1862) 121,361; Michaelis, Graeff, Ber. (1875) 8,922; Schramm, Ber. (1885) 18,607.

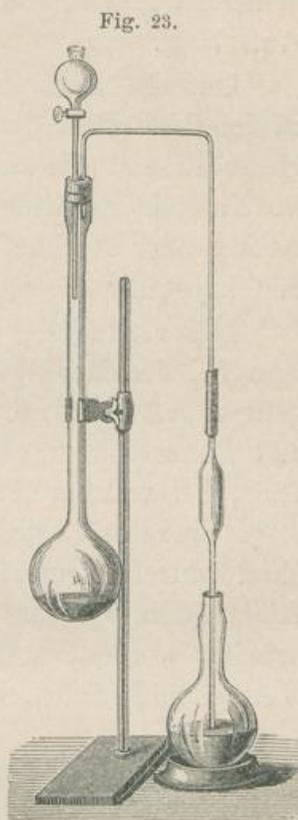
Chemischer Vorgang:

Das zugesetzte Eisen dient als Bromüberträger.

Darstellung:

50 g Benzol,
35 ccm Brom (= 110 g),
1 g Eisenspäne.

In einem etwa 300 ccm fassenden Rundkolben, dessen Hals an das untere Ende eines weiten Kühlrohres angeschmolzen ist, bringt man 50 g Benzol und 1 g grobe Eisenspäne und lässt zu dem Gemische aus einem (gut schliessenden) Hahntrichter 35 ccm Brom unter häufigem Umschütteln des Kolbeninhaltes hinzutropfen. Sehr bald tritt in reichlicher Menge Bromwasserstoffsäure auf, welche mit Brom und etwas unverändertem Benzol aus dem oberen Ende der Kühlröhre entweicht. Man lässt sie nicht verloren gehen, sondern nimmt sie in Wasser auf. Zu diesem Zweck ist in das Kühlrohr ein zweimal rechtwinklig gebogenes Gasentbindungsrohr eingesetzt (Fig. 23), welches in ein Wasser enthaltendes Gefäss führt und etwa $\frac{1}{2}$ cm über dem Niveau des Wassers endet. Die Reaktion wird schliesslich durch allmähliches Erhitzen des Gemisches in einem Wasserbade zu Ende geführt. Nachdem die Entwicklung von Bromwasserstoffsäure nachgelassen hat, wäscht man das tief rotbraun gefärbte Reaktionsprodukt mit verdünnter Natronlauge; hierbei scheidet sich das gebildete Monobrombenzol, noch gemengt mit etwas (p-)Dibrombenzol und Benzol, als gelblich gefärbtes, zu Boden sinkendes Oel ab.



Zu seiner Reinigung wird es mehrmals im Scheidetrichter mit Wasser gewaschen, dann mit Wasserdampf übergetrieben (Fig. 25). Wenn sich dabei Krystalle von festem Dibrombenzol im Kühler zu zeigen beginnen, fängt man das Destillat in einer zweiten Vorlage auf und destilliert weiter, so lange noch etwas übergeht. Das vom Wasser im Scheidetrichter befreite und mit Calciumchlorid getrocknete Monobrombenzol wird rektifiziert. Nachdem das unveränderte Benzol abdestilliert

ist, steigt das Quecksilber schnell auf 145°. Das bis 170° Uebergende wird gesondert aufgefangen und liefert bei nochmaliger Fraktionierung in dem zwischen 150 und 157° siedenden Anteil reines Brombenzol in einer Ausbeute von etwa 70 g.

Geringe Mengen von p-Dibrombenzol bleiben bei der zweimaligen Rektifikation in dem Siedekolben zurück. Man giesst diese Rückstände noch warm in ein Porzellanschälchen, wo sie beim Erkalten erstarren, zerreibt sie in der Kälte mit Aether oder Alkohol zur Entfernung des Monobrombenzols und krystallisiert sie aus Alkohol 1—2mal um.

Die verdünnte, wässrige Bromwasserstofflösung, welche man bei der Reaktion erhalten hat, wird fraktioniert. Dabei geht zuerst fast nur Wasser (nebst dem vorhandenen Brom und Benzol) über; dann steigt das Thermometer rasch auf 126°, bei welcher Temperatur eine Bromwasserstoffsäure von 48% überdestilliert. Diese wird gesondert aufgefangen und kann (durch Neutralisation mit reinem Kaliumcarbonat und Abdampfen bis zur Krystallisation) auf Kaliumbromid verarbeitet werden, welches zur Herstellung von Aethylbromid Verwendung finden kann.

Eigenschaften:

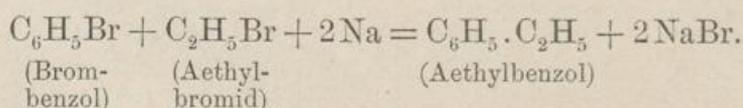
Monobrombenzol: Farblose Flüssigkeit. Schmelzpunkt -31° . Siedepunkt $155,6^{\circ}$. Spez. Gew. 1,49095 bei 20° .

p-Dibrombenzol: Farblose, monokline Prismen oder Blätter, welche bei 89° schmelzen und bei 219° sieden.

31. Aethylbenzol: $C_8H_{10} = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Litteratur: Tollens, Fittig, Ann. (1864) 131,310; Fittig, König, Ann. (1867) 144,277.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

60 g Brombenzol,
52 g Aethylbromid,
26,5 g Natrium,
100 g Aether.

Zu ungefähr 100 g kalt gehaltenem, reinen, mit Calciumchlorid sorgfältig entwässerten Aether, der sich in einem trockenen Rundkolben von etwa $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt befindet, giebt man 26,5 g gut abgepresstes metallisches Natrium in Form möglichst dünner Scheiben und setzt dann den Kolben mit einem absteigenden Kühler und Vorlage in Verbindung. Wenn die beim Eintragen des Natriums in den Aether anfänglich lebhaft auftretende Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat, erniedrigt man die Temperatur des Kühlwassers durch Eintragen von Eisstückchen auf 0° und giesst die vorher bereitete, völlig wasserfreie Mischung von 60 g Brombenzol und 52 g Aethylbromid auf einmal hinzu. Das Gemisch überlässt man jetzt bei 0° sich selbst; bei der bald eintretenden Reaktion, die sich dadurch zu erkennen giebt, dass sich die anfangs silberglänzenden Natriumstückchen blauschwarz färben und zu Boden sinken, wird so viel Wärme frei, dass die Flüssigkeit trotz der Abkühlung mit Eis, für welche während der Dauer des Prozesses Sorge getragen werden muss, mitunter ins Sieden gerät und ein Teil des Aethers in die Vorlage überdestilliert. Man entfernt den Kolben nicht eher aus dem Kühlgefässe, als bis die Reaktion vorüber ist, verjagt dann den noch vorhandenen Aether durch Destillation aus dem Sicherheitswasserbade und destilliert den Rückstand aus dem frei aufgehängten Kolben. Dies geschieht am besten möglichst rasch mit grosser leuchtender Flamme, von welcher bei kreisförmigem Herumbewegen um den Kolben nur dessen Seitenwände umspült werden. Das gelblich gefärbte, violett fluoreszierende Destillat, noch verunreinigt mit etwas Aether und Benzol, wird aus einem Ladenburgschen Kolben rektifiziert; aus dem zwischen 120 — 145° siedenden Anteil erhält man bei nochmaliger Destillation leicht eine bei 133 — 137°

siedende Fraktion, die fast reines Aethylbenzol ist. — 60 g Brombenzol liefern durchschnittlich 27—28 g Aethylbenzol, d. s. 68 Prozent der theoretischen Ausbeute.

Das im Rundkolben zurückbleibende Natriumchlorid enthält häufig noch unverändertes Natrium, muss daher, wie alle metallisches Natrium enthaltenden Rückstände, alsbald unschädlich gemacht werden. Es geschieht in diesem Falle am besten so, dass man den Kolben mit seinem Inhalt durch Fortschleudern an einem dazu geeigneten Orte zertrümmert und auf die Natriumreste aus grösserer Entfernung reichlich Wasser spritzt. In anderen Fällen empfiehlt es sich oft, Natriumreste durch allmähliches Eintragen in starken Alkohol zu beseitigen.

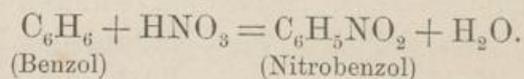
Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt $136,5^{\circ}$, spez. Gew. 0,88316 bei 0° . Liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Benzoesäure.

32. Nitrobenzol: $C_6H_5NO_2$.

Litteratur: Mitscherlich, Ann. (1834) **9**,47, **12**,305; Mulder, J. pr. Ch. (1879) **19**,375; G. Schultz, Chem. des Steinkohlenteers, 2. Aufl. (1886), 245; L. Meyer, Ber. (1889) **22**,15.

Chemischer Vorgang:



Die zugesetzte konzentrierte Schwefelsäure nimmt das entstehende Wasser auf und befördert dadurch die Reaktion.

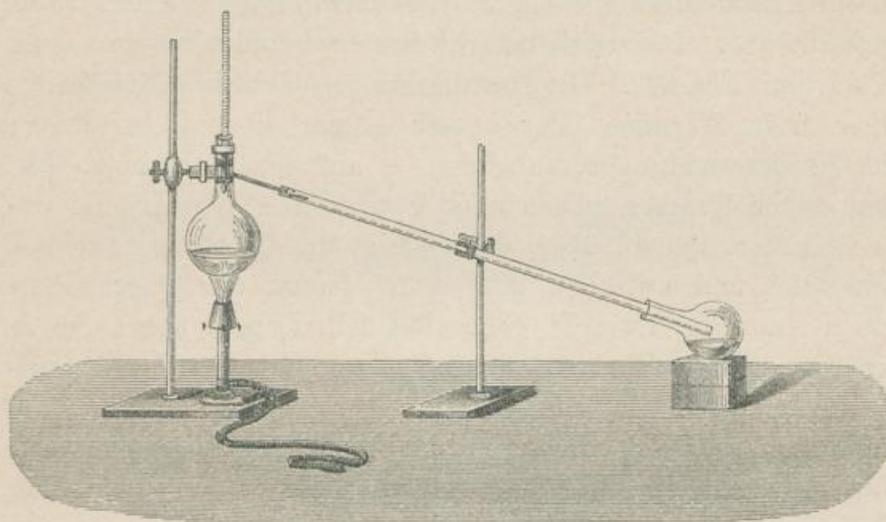
Darstellung:

78 g Benzol,
110 g rohe Salpetersäure vom spez. Gew. 1,386,
180 g konzentrierte Schwefelsäure.

Zu einem erkalteten Gemische von 110 g roher Salpetersäure (spez. Gew. 1,386) und 180 g roher englischer Schwefelsäure (spez. Gew. etwa 1,83), das sich in einem ungefähr

400 ccm fassenden Rundkolben befindet, setzt man allmählich und in kleinen Anteilen, unter stetem, tüchtigem Umschütteln des Kolbeninhalts 78 g reines Benzol¹⁾. Man achte dabei darauf, dass die Temperatur des Gemisches besonders bei Beginn der Reaktion nicht über 45–50° steige und kühle nötigenfalls den Kolben durch Eintauchen in kaltes

Fig. 24.



Wasser. Als bald beginnt die Abscheidung des gebildeten Nitrobenzols, das als ölige Schicht auf dem Gemische der Säuren schwimmt. Der Kolben darf während der Reaktion nicht etwa verkorkt werden, da er sonst gesprengt werden könnte.

Ist alles Benzol hinzugegeben, so setzt man auf den Kolben ein weites, dünnwandiges Steigrohr (Kühlrohr) und erwärmt ihn unter fortgesetztem Umschütteln noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem siedenden Wasserbade, schüttelt dann das ganze Reaktionsgemisch in einen ungefähr $1\frac{1}{2}$ Liter haltenden Scheidetrichter mit 1 Liter Wasser durch, lässt das nun die untere Schicht bildende Nitrobenzol ab, wäscht es im

¹⁾ Bei der Darstellung des Nitrobenzols im grossen lässt man umgekehrt das Säuregemisch zu dem Benzol fließen, um eine zu heftige Einwirkung zu verhüten.

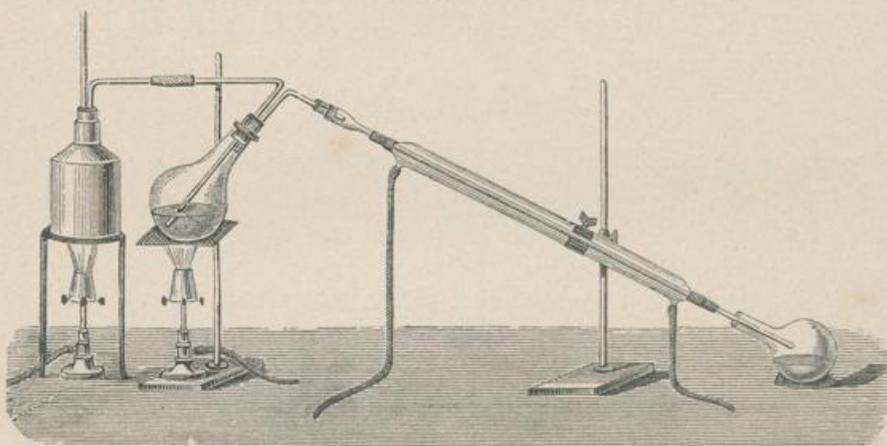
Scheidetrichter noch 1—2mal mit ungefähr dem doppelten Volumen Wasser, trennt es sorgfältig von diesem und erwärmt es in einem Kölbchen von etwa 150 ccm Inhalt mit 10—15 g entwässertem Calciumchlorid auf dem Wasserbade, bis die anfangs trübe Flüssigkeit ganz klar geworden ist, oder lässt es mit dem Calciumchlorid über Nacht stehen. Das so getrocknete Nitrobenzol wird vom Calciumchlorid abgegossen in ein Fraktionierkölbchen, welches davon nur etwa zur Hälfte gefüllt wird. Das seitliche Abflussrohr mündet in ein langes Kühlrohr (Fig. 24). Die Destillation geschieht im Digestorium über freier Flamme oder besser — um einer Ueberhitzung der Kolbenwandung vorzubeugen — auf dem Drahtnetz. Mit den ersten Tropfen gehen noch Spuren von Wasser und unverändertem Benzol über, dann steigt das Quecksilber schnell auf 203° und zwischen $203-206^{\circ}$ (wenn der Quecksilberfaden ganz im Dampf) geht alles Nitrobenzol über, das in einer trockenen Vorlage, gesondert von dem Vorlaufe, aufgefangen wird. Ist die Vorlage leer gewogen worden, so kann man sogleich die erhaltene Ausbeute (ohne Verluste durch Umgießen etc.) bestimmen. Sobald der Inhalt des Fraktionierkolbens sich bei der Destillation stark bräunt, wird dieselbe unterbrochen. Im Rückstande bleibt neben Nitrobenzol auch etwas m-Dinitrobenzol. Durch nochmalige Destillation, die aber für die Weiterverarbeitung des Nitrobenzols auf m-Dinitrobenzol oder auf Anilin unnötig ist, kann das Nitrobenzol vollständig rein erhalten werden. — Die Ausbeute an einmal destilliertem, nahezu reinen Nitrobenzol beträgt gewöhnlich etwa $106\text{ g} = 86\text{ Prozent}$ der theoretisch möglichen Menge.

Eigenschaften:

Schwach gelb gefärbte, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte zu grossen, bei $+3^{\circ}$ schmelzenden Nadeln. Siedepunkt 208° , spez. Gew. 1,208 bei 15° . In Wasser nur wenig löslich. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Giftig, weshalb das Einatmen der Dämpfe zu vermeiden ist. Wirkt auch bei der Resorption durch die

Wasserbade. Der Geruch nach Nitrobenzol darf dann nicht mehr wahrnehmbar sein. Die Flüssigkeit ist gewöhnlich dunkel gefärbt, und beim Erkalten (einer Probe) scheidet sich eine grauweiße Krystallmasse aus, das Doppelsalz von salzsaurem Anilin mit Zinnchlorid, $2C_6H_7N.HCl + SnCl_4$. Der Kolbeninhalt wird nun noch warm mit etwa 150 cem Wasser verdünnt und von etwa noch ungelöstem Zinn abgessen. Zur Abscheidung des Anilins fügt man zu der sauren Lösung konzentrierte Natronlauge, bis der zunächst ausfallende Niederschlag (Zinnoxid und -oxydul) grösstenteils wieder gelöst ist,

Fig. 25.



und destilliert, womöglich sogleich, das Anilin mit Wasserdampf ab (Fig. 25), wobei man sich eines langen Kühlers bedient, um ohne Verluste rasch destillieren zu können (wie stets bei Destillationen mit Wasserdampf). In der Vorlage sammelt sich die Base als schwach gelbliches Oel an. Wenn das Destillat anfängt, wasserklar überzugehen, so unterbreche man die Destillation noch nicht, sondern fange noch etwa $\frac{1}{4}$ Liter des klaren, etwas Anilin gelöst enthaltenden Destillates auf. Zwar sind auch dann die letzten Spuren Anilin noch nicht völlig übergetrieben (Chlorkalkprobe), doch lohnt es sich nicht, weitere Destillate auf Anilin zu verarbeiten.

Der Inhalt der Vorlage besteht aus zwei Schichten, aus Anilin und einer Lösung von Anilin in Wasser. Man trennt

das Anilin im Scheidetrichter von der wässerigen Lösung und löst in letzterer fein gepulvertes Kochsalz (etwa 20 g auf je 100 ccm Flüssigkeit) unter starkem Umschütteln. Das so ausgesalzene Anilin wird mit nicht zu viel Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben, mit der Hauptmenge des Anilins vereinigt und über einigen Stückchen Aetzkali oder ausgeglühtem Kaliumcarbonat in einer festen Flasche (vergl. S. 19) über Nacht getrocknet. Dann wird die Flüssigkeit von dem Trockenmittel in einen Fraktionierkolben abgegossen oder abfiltriert und zunächst durch Erwärmen in einem Sicherheitswasserbade (S. 18) an einem langen absteigenden Kühler vom Aether befreit. Darauf ersetzt man den Kühler durch ein Kühlrohr (ohne Mantel) und destilliert das rückständige Anilin mit eingesenktem Thermometer ab.

Anfangs gehen noch kleine Mengen Aether und Wasser über, welche gesondert aufgefangen werden, dann steigt das Thermometer rasch auf 180°, und bis 185° ist alles Anilin überdestilliert. — Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretisch möglichen.

Eigenschaften:

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich an der Luft und am Lichte bald dunkel färbt. In der Kälte erstarrt es und schmilzt dann bei 8°. Siedepunkt 183,7°. Spez. Gew. 1,024 bei 16°. In 31 Teilen Wasser von 12° löst sich 1 Teil Anilin; umgekehrt lösen 19 Teile Anilin bei 25° 1 Teil Wasser. Mischbar mit Aether, Alkohol, Benzol. Leicht löslich in einer konzentrierten, wässerigen Lösung von salzsaurem Anilin. Wirkt giftig vom Magen aus, wie beim Einatmen der Dämpfe und auch bei der Resorption durch die Haut.

Erkennungsreaktionen auf Anilin:

Eine kalte, verdünnte, wässrige Lösung von freiem Anilin wird bei Zusatz einiger Tropfen einer filtrierten Chlorkalklösung blauviolett gefärbt. Aus Anilinsalzen ist vorher das Anilin zu isolieren, indem man ihre wässrige Lösung mit Alkalilauge versetzt, mit Aether ausschüttelt (im Reagens-

glase), die ätherische Schicht auf reines, warmes Wasser giesst, nach dem Verdunsten des Aethers die Flüssigkeit abkühlt und nun Chlorkalklösung hinzusetzt.

Verreibt man in einem Porzellanschälchen einen Tropfen Anilin in 5 Tropfen reiner, konzentrierter Schwefelsäure, wobei sich festes schwefelsaures Anilin ausscheidet, und setzt 4 Tropfen einer wässrigen Kaliumbichromatlösung hinzu, so tritt bald, bisweilen erst beim schwachen Anwärmen, eine schöne, blaue, später verschwindende Färbung auf.

Fichtenholzspäne werden beim Einstellen in wässrige Anilinsalzlösungen intensiv gelb gefärbt.

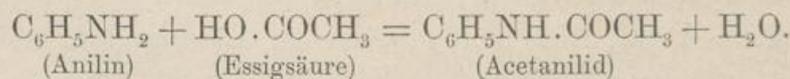
Von den zahlreichen Reaktionen, welche das Anilin mit anderen (aromatischen) primären Aminen teilt, sei die Isonitrilreaktion angeführt: Ein Gemisch von 2 Tropfen Anilin mit 5 Tropfen Chloroform wird mit etwas alkoholischer Kalilauge im Reagensglase unter dem Abzuge erwärmt. Sofort tritt der höchst unangenehme Geruch von *Phenylcarbylamin*, C_6H_5NC , auf. (Das Reagensglas ist innerhalb des Digestoriums oder im Freien zu entleeren und zu reinigen, nicht an den Abflussbecken der allgemeinen Arbeitsräume.)

Das salzsaure Anilin, $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 192° (S. 105, Anm.). Das schwefelsaure Salz, $(C_6H_5NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (Probe!).

34. Acetanilid: $C_8H_9NO = C_6H_5NH \cdot COCH_3$, Acetylanilin, Antifebrin.

Litteratur: Gerhardt, Ann. (1853) 87,164; Williams, Ann. (1864) 131,288; Witt, Dissertation (Zürich, 1875), 12.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

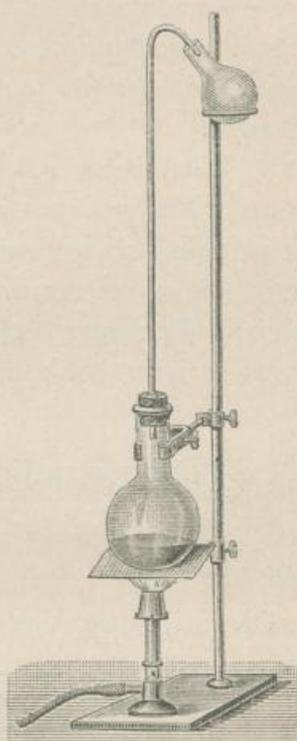
46,5 g Anilin,
46,5 g Eisessig.

Gleiche Gewichtsteile Anilin und Eisessig (je 46,5 g) werden in einem etwa $\frac{1}{4}$ Liter fassenden Rundkolben auf dem Drahtnetz während 5—6 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Der Kolben trägt mittelst eines durchbohrten Korkens ein dünnwandiges, mindestens 6 mm weites Glasrohr, das in der Höhe von ungefähr 1 m über dem Stopfen schräg abwärts umgebogen ist und in einen kleinen, offenen Kolben führt (Fig. 26).

Im Anfang des Erhitzens gelangt viel Eisessigdampf in das aufsteigende Kühlrohr, wird dort verdichtet und fließt wieder zurück. Sobald aber später sich Wasserdämpfe entwickeln, die weit schwerer zu kondensieren sind, reicht das Kühlrohr dazu nicht hin, und so dringen dieselben in die Vorlage, wo sie sich als schwach saures Destillat ansammeln. Durch diese fortwährende Entfernung des gebildeten Wassers wird der hinterbleibende Eisessig konzentriert gehalten und damit die Beendigung der Reaktion erheblich früher herbeigeführt, als es durch blosses Kochen am Liebig'schen Kühler möglich wäre.

Man giesst nun das noch warme, flüssige Reaktionsprodukt — eine Probe desselben muss beim Erkalten krystallinisch erstarren — in dünnem Strahle unter Umrühren in etwa 1 Liter kaltes Wasser, filtriert nach dem Erkalten das ausgeschiedene rohe Acetanilid ab, kocht es in einem grossen Rundkolben mit einer zur Lösung hinreichenden Menge Wasser, wobei gewöhnlich geringe Mengen teeriger Substanzen ungelöst bleiben. Aus der durch ein Faltenfilter im Heisswassertrichter filtrierten Lösung krystallisiert das Acetanilid beim Erkalten in grossen Blättern nahezu rein und für die meisten Zwecke verwendbar aus. Zur völligen Reinigung kann es nochmals aus Wasser oder Benzol (im letzteren Falle

Fig. 26.

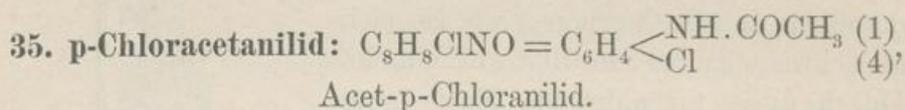


am Rückflusskühler lösen und nicht in der Nähe einer Flamme filtrieren!) umkrystallisiert werden. — Die Ausbeute an einmal umkrystallisiertem Produkt beträgt etwa 80 Prozent der theoretischen.

Eigenschaften:

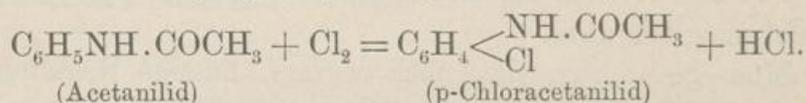
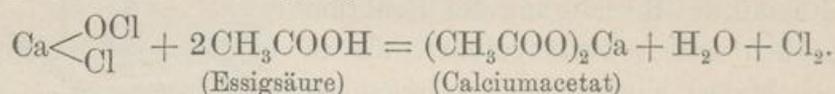
Farblose, glänzende, rhombische Tafeln. Schmelzpunkt 116°. Siedepunkt 304°. In 189 Teilen Wasser von 6° löslich, leichter löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol.

Wird beim Kochen mit Kalilauge zu Anilin und essigsaurem Kalium verseift. Ersteres an dem auftretenden Geruche erkennbar und nach der Isolierung aus der alkalischen Flüssigkeit (siehe bei Anilin) mit Chlorkalklösung nachweisbar. Die gleiche Spaltung erfährt das Acetanilid beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure.



Litteratur: Witt, Ber. (1875) 8,1226.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

200 g Chlorkalk,
400 ccm Wasser,
Acetanilid,
Eisessig,
Alkohol.

Zunächst bereite man eine möglichst konzentrierte Chlorkalklösung, indem man 200 g frischen Chlorkalk mit 400 g 30—35° warmem Wasser fein verreibt und den so erhaltenen dicken Brei abfiltriert (nicht absaugt). Im Filtrate wird der

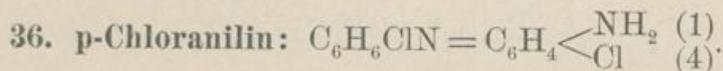
Gehalt an wirksamem Chlor titrimetrisch bestimmt. Sehr bequem ist auch die Chlorbestimmung mit dem Lungeschen Nitrometer (Ber. [1886] 19,868) auszuführen. — Bei Anwendung eines guten Chlorkalkes erhält man gewöhnlich eine 9—10 Prozent wirksames Chlor enthaltende Lösung. Hat man das Volumen der vorhandenen Lösung und ihren Chlorgehalt festgestellt, so berechnet man, wieviel Gramm Chlor zur Verfügung steht und danach, wieviel Gramm Acetanilid dadurch chloriert werden kann (die äquimolekulare Menge).

Die so berechnete Menge Acetanilid (= 1 Gewichtsteil) wird in einem Gemisch von Eisessig (2 Gewichtsteile) und Alkohol (2 Gewichtsteile) unter Erwärmen gelöst, die Lösung mit warmem Wasser (20 Gewichtsteile) verdünnt und auf 50° abgekühlt. Dann setzt man allmählich und unter kräftigem Umschütteln die Chlorkalklösung hinzu. Sehr bald scheidet sich nun das p-Chloracetanilid als meist schwach rosafarbiger Niederschlag ab, der nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches (unter dem Strahl der Wasserleitung) abgesaugt und aus verdünntem Alkohol 1—2mal umkrystallisiert wird. — Die Ausbeute ist gut.

Eigenschaften:

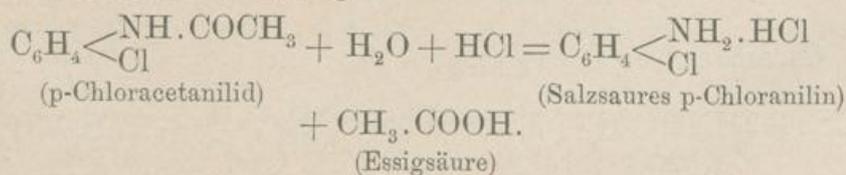
Farblose, feine Nadeln. Schmelzpunkt 173°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Schwefelkohlenstoff.

Das leicht ganz rein zu erhaltende Präparat eignet sich vortrefflich zu quantitativen Uebungsanalysen. Der Anfänger versäume nicht, sich durch die Ausführung der Analysen von der Reinheit des selbst hergestellten Produktes zu überzeugen.



Litteratur: Vergl. Mills, Jahresb. f. 1860, 349.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

50 g Anilin,
 50 g Schwefelkohlenstoff,
 60 g Alkohol,
 18 g Kaliumhydroxyd.

In einem mit langem Rückflusskühler (am besten Kugelkühler) verbundenen Rundkolben von etwa 400 ccm Inhalt hält man ein Gemisch von 50 g Anilin, 50 g Schwefelkohlenstoff, 60 g Alkohol und 18 g gepulvertem Aetzkali¹⁾ während 1½—2 Stunden auf dem Wasserbade in gelindem Sieden, destilliert dann den überschüssig angewandten Schwefelkohlenstoff nebst dem grössten Teile des Alkohols unter dem Abzuge aus dem Wasserbade durch einen langen absteigenden Kühler ab und bringt den rötlichgelben Rückstand in etwa 1 Liter Wasser, das man nun im Digestorium mit Salzsäure unter Umrühren schwach ansäuert. Der ausgeschiedene Thioharnstoff wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und durch 1—2malige Krystallisation aus heissem Alkohol gereinigt.

Zur Weiterverarbeitung auf Phenylsenföl kann direkt das ausgewaschene und auf porösen Porzellanscherben getrocknete Rohprodukt verwendet werden. — Die Ausbeute beträgt etwa 40 g Diphenylthioharnstoff.

Eigenschaften:

Farb- und geruchlose, rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 151°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich auch in verdünnten, wässrigen Alkalien, nicht aber in Alkalicarbonatlösungen.

38. Phenylsenföl: $C_7H_5NS = C_6H_5N:C:S$,
 Thiocarbanil,

und **s-Triphenylguanidin:** $C_{19}H_{17}N_3 = C \begin{matrix} \llcorner (NH.C_6H_5)_2 \\ \llcorner N.C_6H_5 \end{matrix}$.

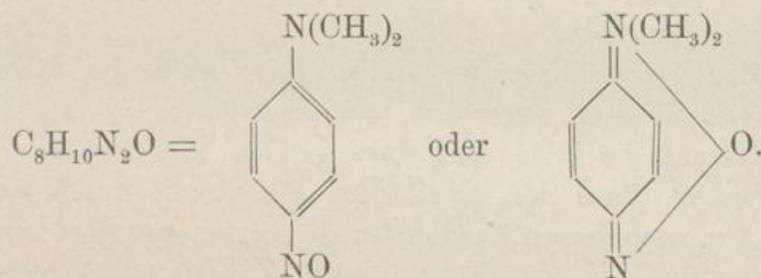
Litteratur: Weith, Merz, Zeitschr., N. F. (1869) 5,589; vergl. Hofmann, Ber. (1882) 15,986; Werner, Chem. Soc. (1891) 59,400; Hofmann, Ber. (1869) 2,457.

¹⁾ Beim Pulvern von Aetzkalkalien und anderen ätzenden Stoffen muss stets eine Schutzbrille gebraucht werden.

Liefert mit alkoholischem Ammoniak Phenylthioharnstoff, $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$. Erwärmt man vorsichtig gleich viel Tropfen Phenylsenföl und Anilin kurze Zeit zusammen, so erstarrt das Gemisch beim Erkalten und Reiben mit einem scharfkantigen Glasstabe zu Krystallen von Diphenylthioharnstoff. Beim Erhitzen mit gelbem Quecksilberoxyd geht Phenylsenföl in Phenylisocyanat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}:\text{O}$, über, das an seinem äusserst stechenden, zu Thränen reizenden Geruch kenntlich ist. (Probe mit einigen Tropfen Phenylsenföl im Digestorium!)

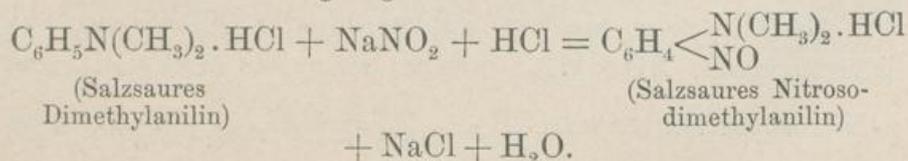
Das Triphenylguanidin bildet lange, prismatische, rhombische Nadeln. Schmelzpunkt 143° . Sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in Anilin und Carbodiphenylimid, $\text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Wird durch konzentrierte Kalilauge zu Anilin und Kohlendioxyd verseift. Giebt gut krystallisierende Salze mit nur einem Aequivalent Säuren, z. B. das sehr schwer lösliche Nitrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3 \cdot \text{HNO}_3$.

39. p-Nitrosodimethylanilin:



Litteratur: Baeyer, Caro, Ber. (1874) **7**,₈₁₀, ₉₆₃; Schraube, Ber. (1875) **8**,₆₁₆; Wurster, Ber. (1879) **12**,₅₂₃; Meldola, Chem. Soc. (1881) **39**,₃₇.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

20 g Dimethylanilin,
 150 g Salzsäure von 20 Prozent,
 13 g Natriumnitrit.

Zu einer mit Kochsalz und Eis auf -3 bis 5° abgekühlten Lösung von 20 g käuflichem Dimethylanilin in 150 g 20prozentiger Salzsäure giebt man allmählich und in kleinen Portionen etwas mehr als die berechnete Menge von Natriumnitrit (13 g), gelöst in wenig Wasser. Zur besseren Kühlung empfiehlt es sich, auch einige Eisstückchen in die salzsaure Flüssigkeit einzutragen. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin in Form rötlichgelber Nadeln, welche die Flüssigkeit breiartig erfüllen; nimmt die Menge derselben nicht mehr zu (nach etwa 1stündigem Stehen), so bringt man den Krystallbrei auf die Saugpumpe und befreit ihn durch Auswaschen, zuerst mit salzsäurehaltigem Alkohol, dann mit Alkohol und Aether, und darauf folgendes Abpressen von der Mutterlauge. Man erhält das Salz so in nahezu quantitativer Ausbeute und fast rein. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem (nicht kochendem) Wasser bildet es gelbe Nadeln, die bei 177° unter Zersetzung schmelzen.

Zur Darstellung der freien Base wird das salzsaure Salz mit Wasser angerührt, mit Sodalösung in der Kälte zersetzt und die in Gestalt eines grünen Niederschlages abgeschiedene Base der alkalischen Flüssigkeit durch Aether entzogen, nach dessen Verdunsten sie gut krystallisiert zurückbleibt. Sie kann aus Benzol unter Zusatz von Petroleumäther umkrystallisiert werden.

Eigenschaften:

Grosse, grüne Blätter. Schmelzpunkt 85° . Etwas flüchtig mit Wasserdampf.

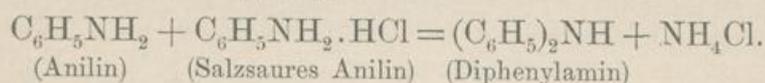
Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in Dimethylamin, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, welches entweicht (Geruch!), und p-Nitrosophenolnatrium, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{NO} \end{matrix} = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{N} \cdot \text{ONa} \end{matrix}$ (Chinon-

oximnatrium), welches die hinterbleibende Lösung dunkelrot färbt. Die salzsaure Lösung des Nitrosodimethylanilins wird durch Zinn oder Zinkstaub entfärbt, indem Reduktion zu p-Aminodimethylanilin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, eintritt. Die Nitrosoverbindung giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat p-Nitrodimethylanilin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$.

40. Diphenylamin: $C_{12}H_{11}N = (C_6H_5)_2NH$.

Litteratur: De Laire, Girard, Chapoteaut, Ann. (1866) 140,346;
Heumann, Anilinfarben (1888) 1,376.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

3 × 18 g Anilin,
3 × 17 g salzsaures Anilin.

In drei weiten Einschmelzröhren erhitzt man ein aus je 18 g Anilin und 17 g salzsaurem Anilin¹⁾ bestehendes Gemisch im Schiessofen 24 Stunden lang auf etwa 240°. Nach dem Erkalten öffnet²⁾ man die Röhren, in welchen

¹⁾ Besitzt man kein käufliches Präparat von salzsaurem Anilin, so stellt man es dar, indem man 2 Gewichtsteile Anilin unter Umrühren in 3 Gewichtsteile konzentrierte Salzsäure einfließen lässt, nach dem Erkalten das salzsaure Salz absaugt und auf dem Wasserbade trocknet. Weisse, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 192°.

²⁾ Das Oeffnen von Einschmelzröhren geschieht im allgemeinen in der Weise, dass man das Glasrohr nach dem völligen Erkalten aus dem eisernen Rohre ein wenig herausgleiten lässt, den herausragenden Teil mit Ausnahme der Kapillare mit einem Tuche fest umwickelt und nun die äusserste Spitze der Kapillare unter einem Abzuge in der Flamme eines Bunsenschen Brenners zum Schmelzen erhitzt. Ist Druck vorhanden, so wird die Spitze aufgeblasen, und die Gase entweichen. Da Explosionen dabei vorkommen können, beobachte man die grösste Vorsicht.