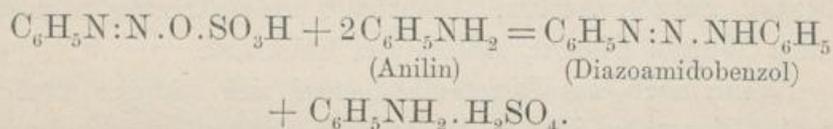
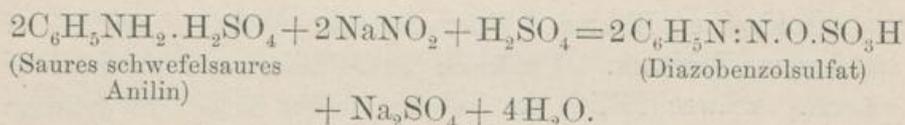


Molekül Krystallbenzol in roten Prismen, $C_{12}H_{10}N_2 + C_6H_6$, die an der Luft das Benzol wieder verlieren. Azobenzol bildet mit Brom, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff lose Additionsprodukte.

50. Diazoamidobenzol: $C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Litteratur: Griess, Ann. (1866) **137**,⁵⁸; Martius, Zeitschr., N. F. (1866) **2**,³⁸¹; B. Fischer, Wimmer, Ber. (1884) **17**,⁶⁴¹, (1887) **20**,¹⁵⁸¹; Staedel, Bauer, Ber. (1886) **19**,¹⁹³²; Curtius, Ber. (1890) **23**,³⁰³⁵.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

15 g Anilin,
4,5 g rohe, konzentrierte Schwefelsäure,
450 ccm Wasser,
5,4 g Natriumnitrit.

In einem etwa 1 Liter fassenden, starkwandigen Becherglase oder Filtrierstutzen werden 15 g Anilin mit einem Gemische von 4,5 g roher Schwefelsäure und 450 ccm Wasser erwärmt; sobald die klare Flüssigkeit die Temperatur von 27° besitzt, fügt man zu derselben unter Umrühren 5,4 g Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser. Sollte sich das Gemisch während des Eintragens des Natriumnitrits über 30° erwärmen, so wird es durch Einstellen in Eiswasser gekühlt, so dass die Temperatur während 15 Minuten auf 27—30° bleibt; sinkt sie unter 25° oder steigt sie über 35°, so fällt das Produkt unrein aus.

Sofort nach dem Zusatze des Natriumnitrits färbt sich die Flüssigkeit citronengelb, und es beginnt die Abscheidung des

Diazoamidobenzols in Form eines rötlichgelben, flockigen Niederschlages, der sich nach halbstündigem Stehen fast vollständig abgesetzt hat. Derselbe wird abgesaugt, rasch mit kaltem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen auf porösen Thontellern aus Alkohol oder Benzol krystallisiert. Aus den mit dem Waschwasser vereinigten Mutterlaugen scheidet sich beim Stehen noch eine kleine Menge von unreinem, braungelb gefärbten Diazoamidobenzol ab. — Die Ausbeute an Diazoamidobenzol beträgt 97—98 Prozent der theoretisch berechneten Menge.

Eigenschaften:

Goldgelbe Blätter. Schmelzpunkt 98°. Verpufft bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Aether. Giebt mit konzentrierter Salzsäure in der Wärme Phenol, Anilin und Stickstoff.

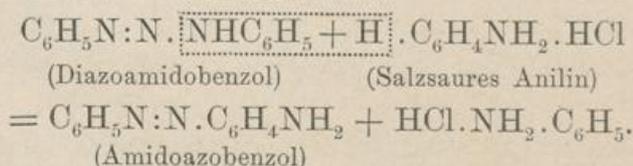
Wenn auch das Diazoamidobenzol viel weniger explosiv als die Diazosalze ist, so ist es doch ratsam, es mit einiger Vorsicht zu handhaben und nur in kleinen Mengen aufzubewahren.

Löst man 0,3 g Diazoamidobenzol in etwa 3 ccm absolutem Alkohol und fügt eine Lösung von Silbernitrat in starkem Alkohol hinzu, so entsteht ein flockiger Niederschlag (rotgelbe Nadeln) von der Formel $C_6H_5N:N.NAg.C_6H_5$.

51. p-Amidoazobenzol: $C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_4NH_2$.

Litteratur: Dale, Caro (1863), vergl. Neues Handwörterbuch 3,793; Kekulé, Zeitschr., N. F. (1866) 2,689; Staedel, Bauer, Ber. (1886) 19,1953.

Chemischer Vorgang:



Die zugesetzte Anilinbase dient nur als Lösungsmittel.

Darstellung:

10 g *Diazoamidobenzol*,
25 g *Anilin*,
5 g *salzsaures Anilin*.

10 g Diazoamidobenzol werden in 25 g Anilin gelöst, die braun gefärbte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 g trockenem und fein gepulvertem salzsauren Anilin versetzt und das Gemisch etwa 1 Stunde im Wasserbade auf 40° erwärmt. Nach 24stündigem Stehen der Masse bei gewöhnlicher Temperatur ist die Umwandlung des Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol beendet, was man daran erkennt, dass eine mit Salzsäure und Alkohol erwärmte Probe nicht mehr Stickstoff entwickelt. Man mischt nun mit etwas mehr als der zur Bindung sowohl des freien Anilins als auch des entstandenen Amidoazobenzols erforderlichen Menge konzentrierter Salzsäure und lässt die heiss gewordene Flüssigkeit erkalten. Das Amidoazobenzol scheidet sich hierbei als salzsaures Salz in Form schöner, kirschroter Kryställchen aus, die durch Waschen mit sehr stark verdünnter Salzsäure von der Mutterlauge befreit und aus viel siedendem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisiert werden; beim Erkalten der Lösung setzen sie sich als blauviolette Nadelchen ab. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. — Zur Darstellung des freien Amidoazobenzols wird das salzsaure Salz mit etwas mehr als der doppelten Gewichtsmenge Alkohol gekocht und so lange konzentriertes Ammoniakwasser tropfenweise hinzugefügt, bis Lösung eingetreten ist. Vermischt man nun die hellbraun gefärbte, alkoholische Lösung vorsichtig mit Wasser, so fällt die Base in gelben Krystallblättchen aus, die erst aus Benzol und dann aus heissem, stark verdünnten Alkohol krystallisiert werden.

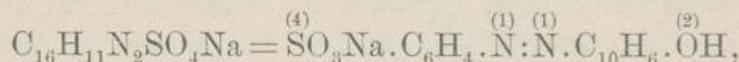
Eigenschaften:

Orangegelbe, rhombische Prismen. Schmelzpunkt 127°. Destilliert unzersetzt oberhalb 360°. In Wasser fast gar nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. Krystallisiert aus Benzol in feinen, gelben Nadeln von der Formel $C_{12}H_{11}N_3 + C_6H_6$.

Wird durch Zinn und Salzsäure zu Anilin und p-Phenylendiamin reduziert.

Das salzsaure Amidoazobenzol, $C_{12}H_{11}N_3 \cdot HCl$ (Anilingelb), wird durch Wasser dissoziiert. Es färbt in schwach saurer Lösung Wolle und Seide intensiv gelb.

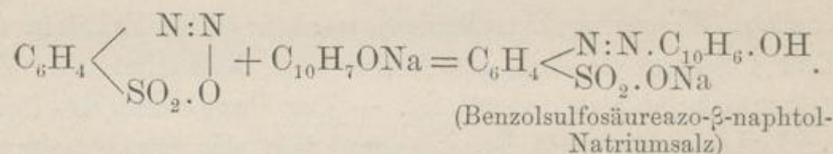
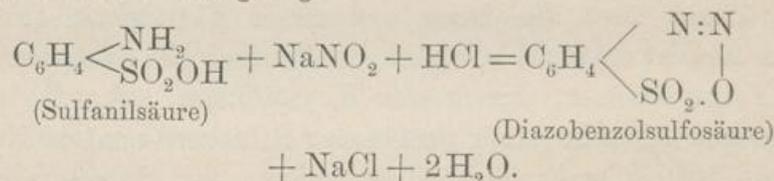
52. β-Naphtolorange:



Orange II, Tropäolin OOO, Mandarin, p-Benzolsulfosäureazo-β-naphtol-Natriumsalz.

Litteratur: Mühlhäuser, D. p. J. (1887) 264,187; Schultz, Chemie des Steinkohlenteers, 2. Aufl. (1887–90) 2,222.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

23,1 g krystallisiertes sulfanilsaures Natrium,
36,5 g Salzsäure von 25 Prozent,
7,2 g Natriumnitrit,
14,5 g β-Naphtol,
8 g Natriumhydroxyd.

23,1 g sulfanilsaures Natrium (oder ein Gemisch von 17,3 g wasserfreier Sulfanilsäure und 14,3 g krystallisierter Soda) werden in etwa ½ Liter Wasser gelöst, durch Eintragen von Eisstückchen auf ungefähr 10° abgekühlt und mit so viel Salzsäure versetzt, dass auf 1 Mol. sulfanilsaures Natrium 2½ Mol. Chlorwasserstoff vorhanden sind. Bei Verwendung

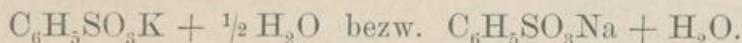
einer 25prozentigen Salzsäure sind 36,5 g derselben erforderlich. Beim Zusatz der Salzsäure wird die Sulfanilsäure in sehr fein verteiltem Zustande ausgeschieden. Lässt man nun eine Lösung von 7,2 g Natriumnitrit (96prozentiges¹⁾ in etwa der 10fachen Menge Wasser unter kräftigem Umrühren einfließen, so erhält man eine klare Lösung von Diazobenzolsulfosäure, welche Jodkaliumstärkepapier schwach blau, Congo-papier deutlich blau färben soll. Die fertige Diazolösung lässt man aus einem Tropftrichter in dünnem Strahle zu einer etwa 15° warmen Lösung von 14,5 g β -Naphtol und 8 g Natriumhydroxyd in etwa 700 ccm Wasser hinzufließen.

Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich fast die ganze Menge des gebildeten Farbstoffes in feinen, goldgelben Nadeln aus, die abgesaugt und auf porösem Porzellan getrocknet werden. Durch Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung zu dem Filtrate lassen sich nur noch sehr geringe Mengen des Farbstoffes „aussalzen“. — Die Ausbeute beträgt 33—34 g β -Naphtolorange.

Eigenschaften:

Wasserhaltige, orangegelbe Krystalle, die beim Trocknen ihr Krystallwasser verlieren und in ein scharlachrotes Pulver übergehen. In heissem Wasser mit rotgelber Farbe leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löslich. Auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure zur alkoholischen Lösung scheidet sich die freie Sulfosäure in haarfeinen, roten Nadeln ab. Ihr Baryumsalz ist fast unlöslich.

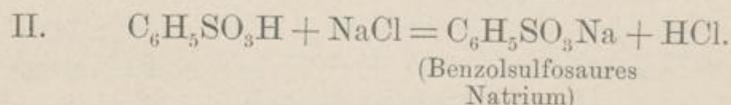
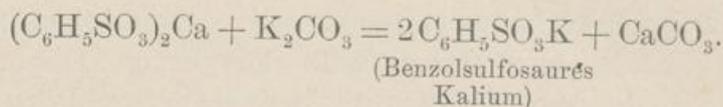
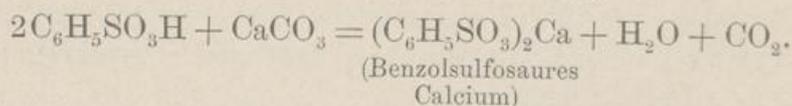
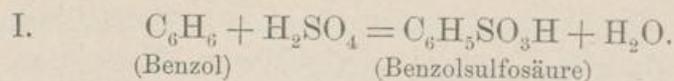
53. Benzolsulfosaures Kalium und Natrium:



Litteratur: Mitscherlich, Pog. Ann. (1834) **31**,^{283, 634}; Stenhouse, Ann. (1866) **140**,²⁸⁵; Michael, Adair, Ber. (1877) **10**,⁵⁸⁵; Gattermann, Ber. (1891) **24**,²¹²¹; Moore, Dissertation (Heidelberg 1893), 9.

¹⁾ Der Gehalt des käuflichen Natriumnitrits an reinem Nitrit ist durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung in sehr verdünnter Lösung zu bestimmen. Das käufliche Präparat enthält 94—98 Prozent reines Nitrit.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

- I. *100 g Benzol,*
350 g absolute Schwefelsäure.

Zu 350 g 100prozentiger Schwefelsäure (in der Technik „Schwefelsäuremonohydrat“ genannt), welche sich in einem etwa $\frac{1}{2}$ Liter fassenden, weithalsigen Rundkolben befinden, lässt man durch einen aufgesetzten langen Kühler 100 g Benzol langsam hinzutropfen, während der Inhalt des Kolbens mittelst eines Wittschen Rührers¹⁾ und einer Rabeschen Turbine²⁾ fortwährend stark durchgerührt wird (Fig. 29). Die Reaktion geht anfangs unter Selbsterwärmung vor sich, später wird sie durch Erhitzen des Kolbens auf dem Wasserbade unterstützt. Das Eintropfen des Benzols muss derartig geregelt werden, dass sich nie eine grössere Menge davon im Kolben sammelt. Es soll vielmehr, sobald es zutropft, auch gelöst und sulfoniert werden. Nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden ist die Reaktion beendet.

Das Reaktionsgemisch enthält die Benzolsulfosäure neben reichlichen Mengen überschüssig angewendeter Schwefelsäure. Zur Trennung beider Säuren verdünnt man das Sulfonierungsprodukt mit viel Wasser und neutralisiert es auf dem Wasserbade mit aufgeschlämmtem Calciumcarbonat unter Umrühren.

¹⁾ Ber. (1893) **26**,₁₆₉₆.

²⁾ Ber. (1888) **21**,₁₂₀₀.

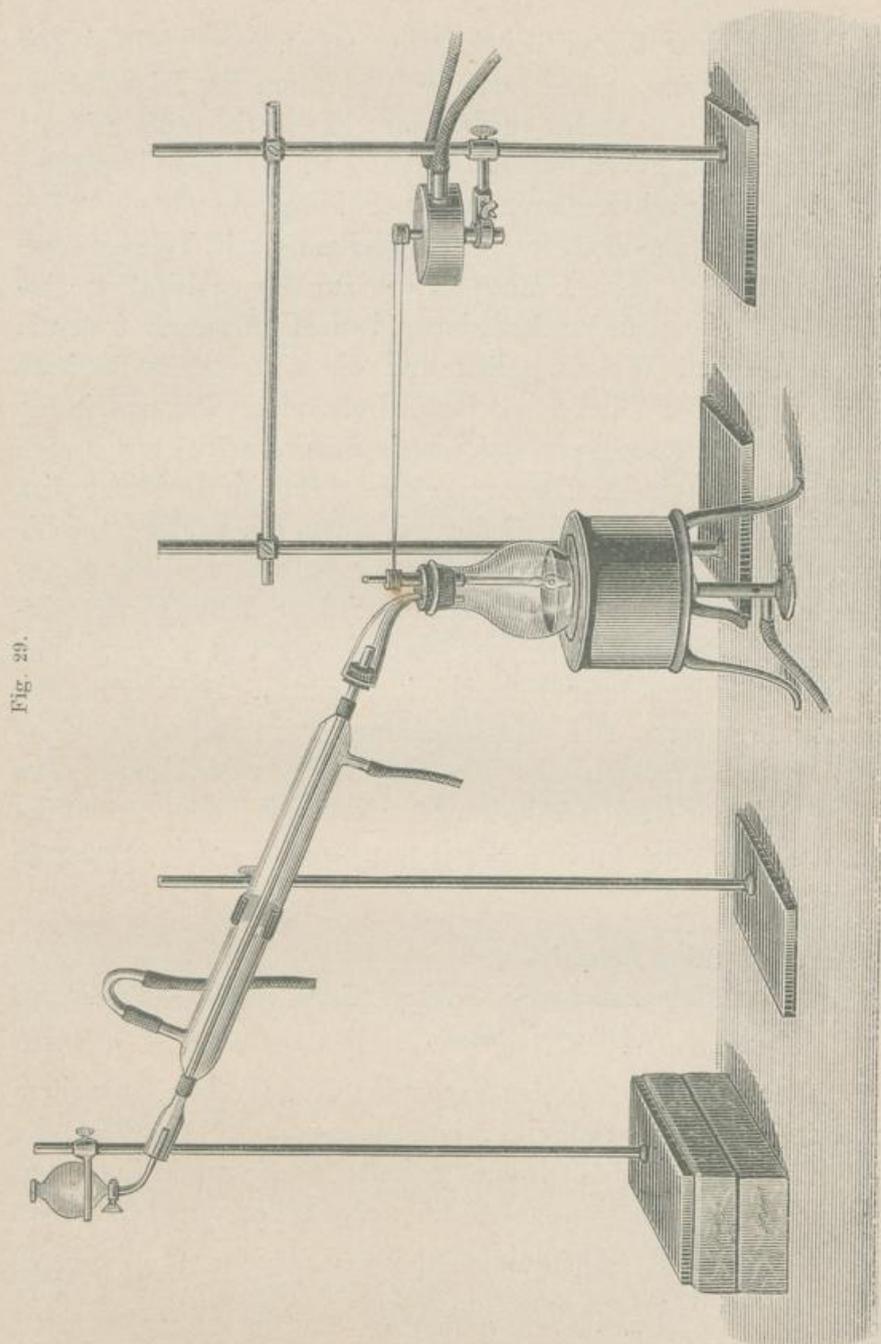


Fig. 29.

Man erhält so sulfosaures Calcium, welches in Lösung bleibt, und nahezu unlöslichen Gips, welcher ausfällt¹⁾. Da das ent-

¹⁾ Schärfer als mit Calciumcarbonat ist die Trennung einer Sulfosäure von Schwefelsäure mittelst Baryumcarbonat, da das ausfallende

weichende Kohlendioxyd Teilchen der stark sauren Flüssigkeit mit sich fortreisst, führe man die Operation im Digestorium aus, um das Gas nicht einzuatmen. Die wässerige Lösung wird nun durch Filtrieren mit einem Pukallschen Thonfilter (S. 14) oder durch Kolieren in einem Filtriertuche vom Gips getrennt und, nachdem der Gips nochmals mit Wasser ausgekocht ist, auf dem Drahtnetz bis zur Krystallisation eingedampft. Das auskrystallisierte benzolsulfosaure Calcium wird in heissem Wasser gelöst und die nötigenfalls filtrierte Lösung in der Wärme so lange mit einer konzentrierten Kaliumcarbonatlösung versetzt, bis sie eben anfängt, schwach alkalisch zu reagieren. Das ausgefallene Calciumcarbonat wird abfiltriert (am raschesten wieder mit einem Thonfilter) und die nunmehr benzolsulfosaures Kalium enthaltende Lösung anfangs auf dem Drahtnetz, dann auf dem Wasserbade eingengt, bis in der Hitze die Abscheidung von Kryställchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit beginnt. Beim Erkalten der Lösung setzt sich das Kaliumsalz in schwach gelblichen Krystallkrusten ab, die durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser oder mässig konzentriertem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle farblos erhalten werden. — Die Ausbeute ist gut.

II. 50 g Benzol,
 190 g rauchende Schwefelsäure von 5—7 Prozent
 Anhydridgehalt.

In einen etwa 200 ccm fassenden Rundkolben, welchem ein weites Kühlrohr aufgesetzt ist, giebt man 190 g rauchende, 5—7 Prozent Schwefeltrioxyd enthaltende Schwefelsäure und lässt im Laufe von 15—20 Minuten allmählich unter häufigem Umschütteln 50 g Benzol hinzutropfen. Damit die Reaktion nicht zu heftig verläuft, lässt man das Benzol nur in dem Masse hinzutropfen, wie es in Lösung geht. Um hierbei die Bildung von m-Disulfosäure zu verhindern, darf man die Tem-

Baryumsulfat ganz unlöslich ist. Jedoch ist das Baryumsalz erheblich teurer als das Calciumsalz.

peratur nicht über 50° steigen lassen, was man durch zeitweises Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser erreicht. Ist alles Benzol gelöst, so lässt man das Reaktionsgemisch erkalten und dann aus einem Tropftrichter in das dreifache Volumen kalt gesättigter Kochsalzlösung, die sich in einem Becherglase befindet, tropfen, wobei man häufig umrührt und das Becherglas von aussen mit kaltem Wasser kühlt. Dabei erstarrt die Flüssigkeit entweder sofort oder beim Stehen und beim Reiben der Glaswandung mit einem scharfkantigen Glasstabe zu einem dicken Brei von benzolsulfosaurem Natrium. Ist die Krystallabscheidung beendet, so saugt man das abgeschiedene Salz ab, wäscht es mit gesättigter Kochsalzlösung aus, drückt es auf dem Trichter mit einer Mörserreibkeule zusammen, presst es auf unglasiertem Porzellan möglichst gut ab und trocknet es bei $110\text{--}120^{\circ}$. Dieses Rohprodukt enthält noch Kochsalz und etwas Diphenylsulfon, $(C_6H_5)_2SO_2$. Um es davon zu befreien, krystallisiert man es aus siedendem absoluten Alkohol um, in welchem das Kochsalz unlöslich ist. Das Diphenylsulfon bleibt in der alkoholischen Mutterlauge. — Die Ausbeute an benzolsulfosaurem Natrium ist sehr gut.

Die erstere Methode ist zur Abscheidung reiner sulfosaurer Salze allgemein anwendbar, jedoch ziemlich zeitraubend. Viel bequemer und schneller kann man nach der zweiten Methode zu hinlänglich reinen sulfosauren Salzen gelangen, doch nicht in allen Fällen.

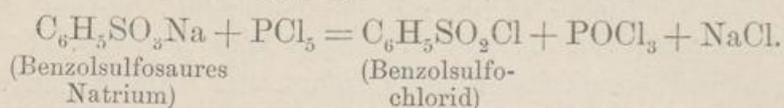
Eigenschaften:

Benzolsulfosaures Kalium krystallisiert aus Wasser in glänzenden, blendend weissen Blättchen, aus Alkohol in dicht verwachsenen Nadeln. Hält $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser (aus verdünntem Alkohol). Benzolsulfosaures Natrium krystallisiert aus Alkohol in prächtigen Blättern. Hält 1 Mol. Krystallwasser (aus verdünntem Alkohol).

54. Benzolsulfochlorid: $C_6H_5SO_2Cl$.

Litteratur: Gerhardt, Chiozza, Ann. (1853) 87,299; Otto, Zeitschr., N. F. (1866) 2,106.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

*32 g rohes benzolsulfosaures Natrium,
45 g Phosphorpentachlorid.*

32 g nach der vorigen Vorschrift hergestelltes, bei 120° getrocknetes, rohes benzolsulfosaures Natrium werden fein pulverisiert und zur Entfernung des beigemengten Diphenylsulfons mit 50—60 ccm Aether am Rückflusskühler erwärmt, wobei das Sulfon in Lösung geht. Die warme, ätherische Lösung wird abfiltriert¹⁾, das Salz mit Aether nachgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet.

Das so gereinigte Salz (oder 30 g des aus Alkohol umkrystallisierten, bei 120° getrockneten Salzes) wird in einem trockenen Rundkölbchen mit 45 g gepulvertem Phosphorpentachlorid (Pulvern und Abwägen im Digestorium! Dämpfe nicht einatmen!) unter einem gut ziehenden Abzuge zusammengebracht und auf dem Wasserbade etwa ½ Stunde lang erwärmt, wobei sich die Mischung verflüssigt. Das Reaktionsprodukt lässt man darauf erkalten und giesst es im Digestorium in kleinen Anteilen in etwa ¼ Liter kaltes Wasser, mit dem man es zur Zersetzung der Phosphorchloride unter häufigem Umschütteln einige Stunden stehen lässt. Dann nimmt man das ölig ausgeschiedene Benzolsulfochlorid im Scheidetrichter mit Aether auf, trocknet die ätherische Lösung mit Calciumchlorid, giesst davon ab, destilliert den Aether aus dem Wasserbade

¹⁾ Man kann daraus das Sulfon gewinnen, indem man den Aether abdestilliert und den geringen Rückstand aus heissem, verdünnten Alkohol umkrystallisiert. Schmilzt bei 129°.

150 g zerkleinertes Aetzkali (nicht Aetznatron) werden mit einer zur Auflösung hinreichenden Menge Wasser (etwa 5 ccm) in einer geräumigen Nickelschale oder silberplattierten Kupferschale über freier Flamme (am besten einem Kranzbrenner mit nicht zu hohen Flämmchen) geschmolzen und unter Umrühren mit einem Nickel- oder Silberspatel auf $320\text{--}330^{\circ}$ ¹⁾ gebracht. Da das geschmolzene Kali oft spritzt, ist es unbedingt nötig, die Hände durch starke Handschuhe oder ein umgewickeltes Handtuch zu schützen und zum Schutze der Augen die Operation in einem Digestorium vorzunehmen, dessen Vorderscheibe man so weit herunterzieht, dass spritzendes Kali die Augen nicht treffen kann. Kann man so nicht im Digestorium arbeiten, so bediene man sich einer Schutzbrille.

In die heisse Schmelze trägt man nun möglichst rasch 75 g wasserfreies und sehr fein gepulvertes benzolsulfosaures Kalium ein, wobei man fortwährend umrührt. Anfangs fest und gelblich gefärbt, wird die Masse während des Erhitzens bald weich; man fährt mit dem Erhitzen bei $320\text{--}330^{\circ}$ fort, bis die Masse dünnflüssig geworden ist²⁾, lässt dann erkalten, löst den Schaleninhalt in Wasser, versetzt die rotbraun gefärbte, alkalische Flüssigkeit in einem Kolben mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion und nimmt das dabei als dunkel gefärbtes, obenauf schwimmendes Oel abgeschiedene Phenol in Aether auf. Die ätherische Lösung wird über Calciumchlorid getrocknet und dann rektifiziert. Nach dem Abdestillieren des

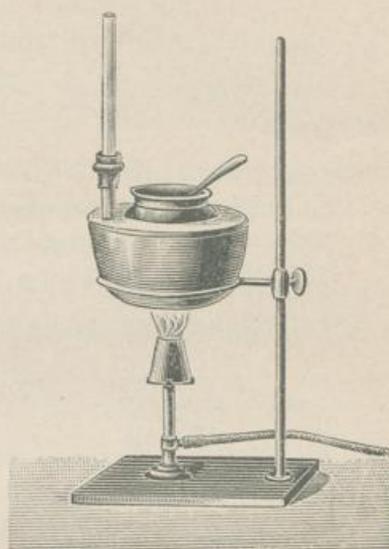
¹⁾ Das Thermometer, mit welchem man die Temperatur misst, steckt in einer engen Kupfer- oder Nickelhülse, die so viel Paraffin enthält, dass der Quecksilbercylinder des Thermometers davon umgeben wird.

²⁾ Im allgemeinen kann man den Eintritt der Reaktion bei Kalischmelzen von Sulfonaten daran erkennen, dass ein mit einem Glasstabe entnommenes Pröbchen der Schmelze auf einem Uhrglase beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure stark nach Schwefeldioxyd (hier auch noch nach Phenol) riecht. Ist das entstandene Phenol in Wasser unlöslich (hier nicht), so scheidet es sich dabei flockig aus. An der Menge des von Zeit zu Zeit aus verschiedenen Proben so ausgeschiedenen Phenols hat man einen ungefähren Anhalt für den Fortgang der Reaktion.

Aethers aus dem Sicherheitswasserbade steigt das Thermometer rasch auf 170° , und zwischen 175 — 190° geht das rohe Phenol als schwach gefärbtes Liquidum über, welches bei niedriger Temperatur in einer Kältemischung fast ganz erstarrt. Die geringe Menge Mutterlauge wird abgossen und die farblose Krystallmasse noch einmal destilliert, wobei sie zwischen 180 bis 182° siedet. Ausbeute etwa 24 g.

In sehr bequemer Weise kann man diese Kalischmelze auch in dem Apparate von Liebermann (Ber. [1888] 21,2528) (Fig. 30) ausführen, indem man die Nickelschale im Dampfe von siedendem, käuflichen Anthracen (Siedepunkt 351°) erhitzt. Man braucht dabei — da die Schmelze hierbei nicht verkohlen kann — nur selten umzurühren und kann die Schmelze ziemlich sich selbst überlassen.

Fig. 30.



Eigenschaften:

Farblose, prismatische Krystalle von charakteristischem Geruche. Schmelzpunkt $42\frac{1}{2}$ — 43° . Siedepunkt 183° . In 15 Teilen Wasser von 16 — 17° löslich. Die Löslichkeit nimmt gegen 80° schnell zu, so dass bei 84° beide Flüssigkeiten in jedem Verhältnis mischbar sind. Hygroskopisch. Wird von Alkohol und Aether leicht aufgenommen. In wässerigen Aetzalkalien, auch in Ammoniak, sehr leicht löslich (unter Phenolatbildung), in kalten wässerigen Alkalicarbonaten nicht mehr als in Wasser löslich (keine Phenolatbildung). Giftig; wirkt stark ätzend auf die Haut.

Die wässrige Lösung des Phenols färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchloridlösung (vergl. S. 39, Anm.) violett. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch Phenol purpurrot gefärbt. Selbst in sehr verdünnten,

maliges Waschen mit Wasser von der Salpetersäure befreit werden.

Man übergießt das Reaktionsprodukt, welches aus einem Gemenge der o- und der p-Verbindung besteht, mit Wasser und unterwirft es behufs Trennung der beiden Isomeren der Destillation mit Wasserdampf (vergl. Fig. 25). In der kalt gehaltenen Vorlage sammelt sich alles o-Nitrophenol, rein und frei von p-Nitrophenol, in Form eines gelb gefärbten, aus kleinen Nadeln bestehenden Krystallkuchens an. Meistens erstarrt es jedoch schon im Kühlrohr und kann dasselbe leicht verstopfen; in diesem Falle wird das Kühlwasser abgestellt, bis alles Nitrophenol in der Röhre geschmolzen und abdestilliert ist, und darauf der Kühler wieder in Wirkung gesetzt.

Wenn sich aus dem Destillate beim Abkühlen einer Probe kein o-Nitrophenol mehr abscheidet, wird die Vorlage gewechselt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als das Destillat noch eine gelbe Farbe besitzt, um das hinterbleibende p-Nitrophenol von den letzten Resten des o-Isomeren zu befreien. Das wässrige Destillat wird von dem ausgeschiedenen, festen o-Nitrophenol abgegossen oder abfiltriert, dieses zerkleinert, durch Abdrücken auf unglasiertem Porzellan von der Hauptmenge des anhaftenden Wassers befreit und durch Liegenlassen an der Luft im Digestorium getrocknet. Es ist vollkommen rein, kann aber durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in eine schönere Form (lange, glänzende Nadeln) gebracht werden.

Es lohnt nicht, die in den letzten Destillaten enthaltenen sehr geringen Mengen von o-Nitrophenol, welche sich beim Abkühlen nicht mehr ausscheiden, auf anderem Wege zu gewinnen.

In dem Destillationsrückstand findet sich das p-Nitrophenol, noch gemengt mit schwarzen, harzigen Nebenprodukten; von diesen befreit man es am leichtesten durch Behandlung mit heisser, mässig konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von Tierkohle. Hierbei bleiben die schwarzen Schmierer zurück und können durch Dekantieren leicht fortgeschafft werden.

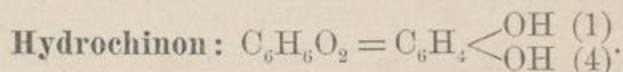
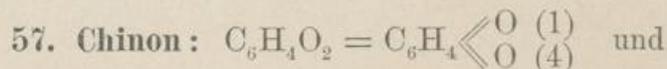
Beim Erkalten der salzsauren Flüssigkeit scheidet sich das p-Nitrophenol in grauweiss gefärbten Nadeln ab, die durch mehrmalige Krystallisation aus demselben Lösungsmittel farblos erhalten werden.

Man gewinnt so im Durchschnitt etwa 35 g o-Nitrophenol und etwa 25 g p-Nitrophenol. Das Mengenverhältnis, in welchem die beiden Isomeren entstehen, hängt von der Reaktionstemperatur ab; in der Wärme bildet sich mehr die o-, in der Kälte vorwiegend die p-Verbindung.

Eigenschaften:

o-Nitrophenol.	p-Nitrophenol.
Schwefelgelbe Prismen.	Farblose, monokline Prismen.
Schmelzpunkt 45°. Siedepunkt 214°. Riecht eigentümlich.	Schmelzpunkt 115°. Geruchlos.
In kaltem Wasser wenig, reichlich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich.	In Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich.
Flüchtig mit Wasserdampf.	Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

Die Nitrophenole bilden schon mit kalten Alkalicarbonatlösungen Phenolate, verhalten sich hierbei also wie Säuren. Das in überschüssiger Natronlauge unlösliche p-Nitrophenolnatrium, $C_6H_4(NO_2)ONa + 4H_2O$, kann zur Isolierung des p-Nitrophenols aus dem schwarzen, schmierigen Rückstande der Dampfdestillation (bei der Darstellung) dienen.

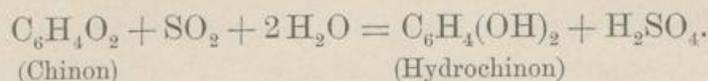


Litteratur: Wöhler, Ann. (1843) 45,354; Hofmann, Jahresb. f. 1863, 415; Ekstrand, Ber. (1878) 11,713; Nietzki, Ann. (1882) 215,127, Ber. (1886) 19,1467; Seyda, Ber. (1883) 16,687; Schniter, Ber. (1887) 20,2283.

Chemischer Vorgang:

Die Oxydation des Anilins zu Chinon ist ein komplizierter Vorgang, der sich durch eine einfache Gleichung nicht ausdrücken lässt.

Die Reduktion des Chinons zu Hydrochinon erfolgt nach der Gleichung:



Darstellung:

*50 g Anilin,
400 g konzentrierte Schwefelsäure,
1500 ccm Wasser,
150 g Kaliumbichromat.*

In einem Gemische von 400 g konzentrierter Schwefelsäure und 1½ Liter Wasser, das sich in einem etwa 3 Liter fassenden Rundkolben oder starkwandigen Becherglase befindet, löst man 50 g käufliches Anilin und trägt in die auf 5—10° abgekühlte Lösung des so gebildeten schwefelsauren Anilins sehr langsam und in Anteilen von etwa 1 g unter stetem, tüchtigem Umschütteln oder Umrühren mittelst einer Turbine (wie in Fig. 29) zuerst 50 g sehr fein gepulvertes, am besten gesiebtes Kaliumbichromat ein. Man lässt das Gemisch nun über Nacht stehen und fügt erst jetzt weitere 100 g Bichromat in gleicher Weise allmählich hinzu.

Statt des Kaliumbichromats lässt sich auch das entsprechende Natriumsalz anwenden, das, in der vierfachen Menge Wasser gelöst, auch ganz allmählich und in der gleichen Weise wie das Kaliumsalz hinzugegeben wird. Zuerst scheidet sich grünes Anilinschwarz aus, dessen Farbe gegen Ende der Operation in ein tiefes Violettschwarz umschlägt. Nach weiterem Zusatz des Bichromats verschwindet der vorhandene Niederschlag zum grössten Teil, und man erhält eine trübe, braune Flüssigkeit, in welcher das gebildete Chinon neben Chinhydron zum Teil gelöst, zum Teil suspendiert ist.

Um eine ergiebige Ausbeute an Chinon resp. Hydrochinon zu erzielen, ist es notwendig, dass die Temperatur des Gemisches nicht merklich über Zimmertemperatur steigt; der Versuch gelingt am besten, wenn man bei 5—10° (Abkühlung durch Einstellen des Gefäßes in Eis) arbeitet. Ist alles Bichromat eingetragen, so lässt man das Gemisch noch einige Stunden stehen und schüttelt, wenn es sich um die Darstellung von Chinon handelt, direkt wiederholt mit viel Aether aus. Ein starkes Schütteln ist dabei zu vermeiden, da die in der Flüssigkeit suspendierten festen Körper leicht zur Bildung einer Emulsion Veranlassung geben, aus welcher sich die Aetherschicht nur sehr unvollständig abscheiden lässt. Hat sich eine Emulsion doch gebildet, so fügt man einige Kubikcentimeter Alkohol hinzu, wodurch die Trennung der beiden Schichten erleichtert wird. — Um nicht zu viel Aether zu verbrauchen, destilliert man ihn jedesmal nach dem Ausschütteln von dem gelösten Chinon aus dem Sicherheitswasserbade ab und verwendet das Destillat zum nächsten Ausschütteln. Nach dem Abdestillieren der filtrierten Aetherschichten bleibt das Chinon als krystallinische, braungelbe, noch durch Chinhydrin verunreinigte Masse zurück, deren Gewicht dem der angewandten Base annähernd gleich kommt, nämlich etwa 94—96 Prozent vom Gewicht des Anilins beträgt.

Völlig rein, von goldgelber Farbe erhält man das Chinon, wenn man es in einen mit absteigendem Kühler und Vorlage verbundenen Kolben bringt und, ohne es mit Wasser zu übergießen, einen starken Wasserdampfstrom herüberleitet, mit welchem das Chinon leicht übergeht. — Man erhält so ungefähr 48 g rohes Chinon und nach der Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf etwa 42 g reines Produkt.

Arbeitet man auf Hydrochinon, so leitet man nach dem Eintragen des Bichromats so lange Schwefeldioxyd ¹⁾ in

¹⁾ Das Schwefeldioxyd wird in nebenstehendem Apparate (Fig. 31) aus Kupfer und roher Schwefelsäure dargestellt.

Der Entwicklungskolben ist zu $\frac{1}{3}$ mit Kupferdrehspänen angefüllt; man giebt so viel Schwefelsäure hinzu, dass das Kupfer nicht ganz von derselben bedeckt ist, erhitzt vorsichtig bis zur beginnenden Gasentwicke-

die braun gefärbte Flüssigkeit, bis nach längerem Stehen ein deutlicher Ueberschuss des Gases wahrnehmbar ist, und entzieht der filtrierten Lösung das Reduktionsprodukt mit Aether.

Beim Abdestillieren des Aethers bleibt das Hydrochinon noch schwach braun gefärbt zurück und wird durch Krystallisation aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure und Tierkohle gereinigt, wobei es in farblosen Prismen krystallisiert. — Beim Hydrochinon ist die Ausbeute häufig etwas niedriger als beim Chinon, welches sich leichter aus wässriger Lösung mit Aether ausschütteln lässt, als das Hydrochinon.

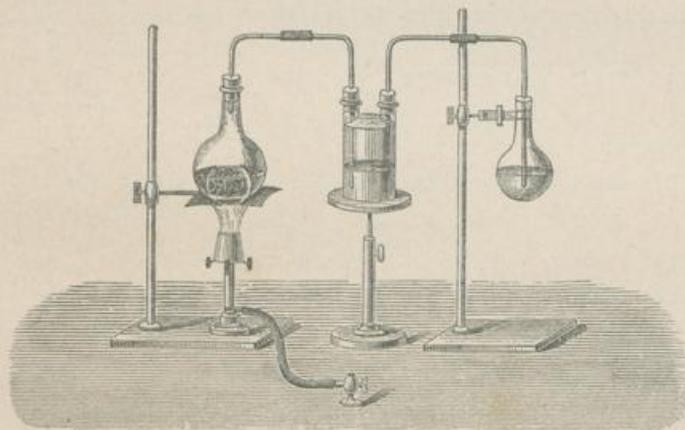
Eigenschaften:

Chinon.	Hydrochinon.
Goldgelbe Prismen. Schmelzpunkt 116°. Sublimier-	Farblose hexagonale Prismen (stabile Form) aus wässe-

lung und regelt die weitere Wärmezufuhr dergestalt, dass der Kolbeninhalt nicht übersteigt.

Auch kann man Schwefeldioxyd in sehr regelmässigem Strome entwickeln, wenn man konzentrierte Schwefelsäure zu der käuflichen, kon-

Fig. 31.



zentrierten Lösung von Natriumbisulfit hinzutropfen lässt. — Gleich vielen anderen Gasen kommt auch das Schwefeldioxyd jetzt verflüssigt in eisernen Cylindern in den Handel (vergl. S. 75, Anm.).

die sich in einem etwa $\frac{1}{2}$ Liter fassenden, mit langem Rückflusskühler verbundenen Rundkolben befindet, lässt man durch die Kühlröhre allmählich, in kleinen Anteilen, unter öfterem Umschütteln 75 g Chloroform einfließen. Es tritt sogleich Reaktion ein; die Temperatur steigt beträchtlich, und die anfangs grünlichgelbe Flüssigkeit färbt sich vorübergehend violett und zuletzt orangerot. Nachdem alles Chloroform hinzugegeben, führt man die Einwirkung durch ein- bis zwei-stündiges Kochen zu Ende, destilliert noch vorhandenes Chloroform aus dem Wasserbade ab, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion und leitet in die Flüssigkeit Wasserdampf ein. Dabei geht mit dem unangegriffenen Phenol der Salicylaldehyd (Ortho-Oxybenzaldehyd) in die Vorlage über. Die Destillation wird unterbrochen, sobald sich Oeltropfen im Kühlrohr nicht mehr zeigen. Um den Salicylaldehyd von dem gleichzeitig destillierten Phenol zu trennen, nimmt man beide in Aether auf und schüttelt die durch teilweises Abdestillieren des Aethers (auf dem Wasserbade) eingeeengte, ätherische Lösung mit einer frisch bereiteten, konzentrierten Natriumbisulfidlösung längere Zeit kräftig durch. Hierbei liefert der Salicylaldehyd eine in feinen Blättchen krystallisierende Verbindung $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH(OH).SO}_3\text{Na} \\ \text{OH} \end{array} \right)$, die man durch Absaugen¹⁾, Auswaschen mit Alkohol und Abpressen von dem gelöst bleibenden Phenol befreit und mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme zersetzt. Der abgeschiedene Salicylaldehyd wird mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels rektifiziert.

Neben Salicylaldehyd entsteht bei der Einwirkung von Chloroform auf eine stark alkalische Phenollösung gleichzeitig der isomere Para-Oxybenzaldehyd, der bei der Destillation des angesäuerten Reaktionsproduktes mit Wasserdampf im Siedekolben zurückbleibt.

¹⁾ Eine Probe des ätherischen, von Waschkohol noch freien Filtrates darf beim Schütteln mit etwas Bisulfidlösung keine Krystalle mehr abscheiden.

Zu seiner Abscheidung filtriert man die heisse, gelbroth gefärbte Flüssigkeit von dem in ihr suspendierten, dunkelroten Harze durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter ab, extrahiert das Filtrat mit Aether und reinigt den durch Verdunsten des Lösungsmittels gewonnenen rohen Aldehyd (sternförmig gruppierte, gelbliche Nadelchen) durch Krystallisation aus heissem Wasser. — 50 g Phenol liefern 11,5 g reinen Salicylaldehyd und etwa 2 g p-Oxybenzaldehyd, d. h. etwa 20 Prozent der theoretisch berechneten Menge.

Eigenschaften:

Salicylaldehyd.

Farbloses, angenehm riechendes Oel. Erstarrt bei -20° . Siedepunkt 196° . Spez. Gew. 1,1725 bei 15° .

In Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Flüchtig mit Wasserdampf.

Wird durch Eisenchloridlösung intensiv violett gefärbt.

Verbindet sich mit Natriumbisulfit zu einer schwer löslichen, krystallinischen Doppelverbindung.

p-Oxybenzaldehyd.

Farblose Nadeln v. Schmelzpunkt 116° . Sublimierbar.

Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in Alkohol und Aether.

Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

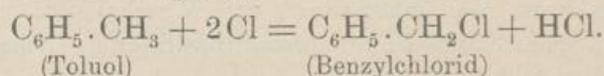
Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schwach violett.

Giebt mit Natriumbisulfit eine leicht lösliche Doppelverbindung.

59. Benzylchlorid: $C_7H_7Cl = C_6H_5 \cdot CH_2Cl$.

Litteratur: Cannizzaro, Ann. (1855) **96**,₂₄₆; Beilstein, Geitner, Ann. (1866) **139**,₃₃₂; Lauth, Grimaux, Ann. (1867) **143**,₈₀; H. Caro in Erlenmeyers Lehrbuch d. organ. Chemie, II. Teil, **1**,₃₆₅; Schramm, Ber. (1885) **18**,₆₀₈.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

100 g Toluol.

In gelinde siedendes Toluol (100 g vom Siedepunkt 110°), das sich in einer tarierten, etwa 300 ccm fassenden und mit langem Rückflusskühler verbundenen, tubulierten Retorte befindet, leitet man im Digestorium, am besten unter Mitwirkung des Sonnen- oder hellen Tageslichtes so lange trockenes Chlorgas (S. 43) in ziemlich starkem Strome ein, bis der Retorteninhalte eine Gewichtszunahme von 36—37 g erfahren hat. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei schwach gelb, und Chlorwasserstoff entweicht aus dem oberen Ende des Kühlers.

Nach beendeter Einwirkung wird das Reaktionsprodukt unter Anwendung einer Wurtzschen Siederöhre oder im Ladenburgschen Kolben (Fig. 15) der fraktionierten Destillation unterworfen; anfangs geht noch unverändertes Toluol (etwa 6,5 g) über, dann folgt eine bei $158\text{--}188^{\circ}$ siedende Fraktion, die den Hauptbestandteil des Reaktionsproduktes ausmacht und das gebildete Benzylchlorid enthält (ca. 113 g); was über 188° destilliert, besteht aus einem Gemenge chlorreicherer Produkte (etwa 11,5 g), Benzalchlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl_2$, und hauptsächlich Benzotrìchlorid, $C_6H_5 \cdot CCl_3$. Aus der von $158\text{--}188^{\circ}$ siedenden Fraktion lässt sich durch Rektifikation ein zwischen $176\text{--}181^{\circ}$ destillierendes Produkt (ca. 100 g) gewinnen, welches als fast reines Benzylchlorid gelten und zu weiteren Versuchen benutzt werden kann. — Die Ausbeute an Benzylchlorid beträgt etwa 66 Prozent der theoretisch berechneten.

Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit von stechendem Geruche, deren Dämpfe die Augen zu Thränen reizen. Ruft auf zarten Hautstellen Rötung und Entzündung hervor. Siedepunkt 178° , spez. Gew. 1,113 bei 15° . Giebt bei längerem Kochen mit der 30fachen Menge Wasser Benzylalkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2OH$, und Salzsäure.