

GRUNDLEGENDE OPERATIONEN DER  
FARBENCHEMIE

DR. HANS EDUARD FIERZ-DAVID

 Springer

# GRUNDLEGENDE OPERATIONEN DER FARBENCHEMIE

VON

DR. HANS EDUARD FIERZ=DAVID  
PROFESSOR AN DER EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
IN ZÜRICH

UND

DR. LOUIS BLANGEY  
PROFESSOR AN DER EIDGENÖSSISCHEN  
TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

SECHSTE UNVERVERANDERTE AUFLAGE

MIT 57 TEXTABBILDUNGEN UND 21 TABELLEN AUF 24 TAFELN



SPRINGER-VERLAG WIEN GMBH

1946

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG  
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN

COPYRIGHT 1922, 1938 AND 1943 BY SPRINGER-VERLAG WIEN  
URSPRÜNGLICH ERSCHIENEN BEI SPRINGER-VERLAG OHG. IN VIENNA 1943

ISBN 978-3-7091-3898-4 ISBN 978-3-7091-3897-7 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-7091-3897-7

## Vorwort zur fünften Auflage.

Die vorliegende fünfte Auflage der „Grundlegenden Operationen der Farbenchemie“ stellt eine Erweiterung der vierten Auflage dar. Seit dem Erscheinen der ersten Auflage im Jahre 1920 sind so viele Verfahren der Farbenchemie bekannt geworden, daß es notwendig schien, verschiedene Abschnitte neu zu bearbeiten oder zu erweitern. Insbesondere ist die Darstellung einiger wichtiger Zwischenprodukte neu aufgenommen worden.

Das Buch soll in erster Linie den Anfänger in die Methoden der Farbenchemie einführen und nicht einfach eine Rezeptsammlung darstellen. Aus diesem Grunde wurde das Kapitel über das praktische Arbeiten im organisch-technischen Laboratorium umgearbeitet und so ergänzt, daß alle wichtigen Punkte klargestellt wurden. Ferner wurde das Kapitel über die Analyse der Farbstoffe neu aufgenommen, damit der Studierende einen Einblick in dieses schwierige Gebiet erhält. Auch der Abschnitt über die Bestimmung der Lichtechtheit ist neu dazugekommen, und wir danken Herrn Dr. RIs (Basel) auch an dieser Stelle für seinen Beitrag. Durch die erwähnten Zusätze ist der Umfang des Buches etwas größer geworden; aber wir hoffen, daß damit auch die Brauchbarkeit erhöht worden ist.

Zürich, den 3. November 1942.

Chem.-Techn. Laboratorium der Eidgenössischen  
Technischen Hochschule

**H. E. FIERZ-DAVID. LOUIS BLANGEX.**

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Über die Grundlagen der Farbenindustrie.....	I

## I. Zwischenprodukte.

Allgemeines über die Zwischenprodukte der Farbenindustrie .....	2
Die verschiedenen Operationen der Zwischenproduktschemie .....	5
Einiges über die praktische Arbeit im organisch-technischen Laboratorium..	10
Abscheidung der Reaktionsprodukte.....	28
Reinigung der Produkte.....	35
Prüfung der Produkte auf Reinheit .....	40
Über die Orientierungsregeln .....	51

<b>A. Verbindungen der Benzolreihe.....</b>	<b>62</b>
1. Chlorbenzol.....	62
Allgemeines über Halogenierungen .....	65
2. Nitrobenzol.....	67
Allgemeines über Nitrierungen .....	70
Das LUNGESche Nitrometer .....	71
3. Anilin aus Nitrobenzol .....	74
Allgemeines über Reduktionen .....	76
4. Benzolsulfosäure .....	79
Allgemeines über Sulfierungen.....	80
5. Phenol.....	84
Allgemeines über Alkalischemelzen.....	86
6. Derivate des Chlorbenzols .....	88
o- und p-Nitrochlorbenzol .....	88
p-Nitranilin und o-Nitranilin aus p- bzw. o-Nitrochlorbenzol .....	90
p-Nitrophenyloxaminsäure und p-Aminophenyloxaminsäure.....	91
p- und o-Nitrophenylhydrazin.....	93
o-Nitroanisol aus o-Nitrochlorbenzol .....	95
p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure und p-Nitranilin-o-sulfosäure aus p-Nitrochlorbenzol .....	96
2.4-Dinitrochlorbenzol aus Chlorbenzol .....	98
2.4-Dinitrobenzolsulfosäure und m-Phenylendiaminsulfosäure aus 2.4-Dinitrochlorbenzol .....	99
Anilin-2,5-disulfosäure aus Chlorbenzol .....	100
a) Chlorbenzol-4-sulfosäure und 2-Nitrochlorbenzol-4-sulfosäure .....	101
b) Nitrobenzol-2,5-disulfosäure.....	102
c) Anilin-2,5-disulfosäure .....	102

	Seite
4-Chlor-2-aminophenol aus p-Dichlorbenzol .....	103
a) Nitro-p-dichlorbenzol aus p-Dichlorbenzol .....	104
b) 4-Chlor-2-nitrophenol aus Nitro-p-dichlorbenzol .....	105
c) 4-Chlor-2-aminophenol aus 4-Chlor-2-nitrophenol .....	105
7. Derivate des Nitrobenzols .....	107
m-Dinitrobenzol aus Nitrobenzol .....	107
m-Nitranilin aus m-Dinitrobenzol .....	108
Allgemeines über partielle Reduktionen .....	109
m-Phenylendiamin aus m-Dinitrobenzol .....	111
m-Chlornitrobenzol aus Nitrobenzol .....	112
2-Chlor-4-dimethylaminobenzaldehyd .....	113
a) p-Tolylhydroxylaminsulfosäure .....	114
b) 2-Chlor-4-dimethylaminobenzaldehyd .....	116
m-Nitrobenzolsulfosäure und Metanilsäure aus Nitrobenzol .....	116
2.2'-Benzidindisulfosäure .....	118
Benzidin aus Nitrobenzol .....	120
8. Derivate des Anilins .....	122
Sulfanilsäure aus Anilin (Backprozeß) .....	122
Allgemeines über den Backprozeß .....	122
1-(p-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon aus Sulfanilsäure .....	123
a) Phenylhydrazin-p-sulfosäure .....	123
b) p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon .....	124
p-Aminoacetanilid aus Anilin .....	125
a) Acetanilid aus Anilin .....	125
b) p-Nitroacetanilid aus Acetanilid .....	126
c) p-Aminoacetanilid aus p-Nitroacetanilid .....	127
Dimethylanilin, Diäthyl- und Äthylbenzylanilin .....	128
Äthylbenzylanilinsulfosäure .....	131
Tetramethyl-p,p'-diaminodiphenylmethan aus Dimethylanilin und Formaldehyd .....	132
Tetramethyl-p,p'-diaminobenzhydrol (MICHLERS Hydrol) .....	132
Tetramethyl-p,p'-diaminobenzophenon (MICHLERS Keton) .....	134
Diphenylamin aus Anilin und Anilinsalz .....	136
Acetessiganilid .....	137
9. Derivate der Benzolsulfosäure .....	138
Benzol-m-disulfosäure .....	138
Resorcin .....	139
10. Derivate des Phenols .....	140
o- und p-Chlorphenol aus Phenol .....	140
Trichlorphenol und Chloranil .....	140
o- und p-Nitrophenol und deren Alkyläther .....	142
Alkylierung der Nitrophenole .....	143
Pikrinsäure (Trinitrophenol) .....	144
Pikraminsäure (4,6-Dinitro-2-aminophenol) .....	146
Phenol-2.4-disulfosäure, 2-Nitrophenol-4.6-disulfosäure, 2-Aminophe- nol-4.6-disulfosäure .....	148
Salicylsäure aus Phenol .....	148
p-Aminosalicylsäure .....	150
a) Darstellung des Azofarbstoffs Phenylazosalicylsäure .....	150
b) Reduktion .....	151

	Seite
11. Derivate des Toluols .....	152
Benzalchlorid und Benzaldehyd aus Toluol .....	152
a) Benzalchlorid .....	152
b) Benzaldehyd .....	153
2.6-Dichlorbenzaldehyd aus o-Nitrotoluol .....	154
a) Chlornitrotoluol aus o-Nitrotoluol .....	154
b) 2.6-Chlortoluidin .....	154
c) 2.6-Dichlortoluol .....	155
d) 2.6-Dichlorbenzalchlorid .....	156
e) Verseifung des 2.6-Dichlorbenzalchlorids .....	156
Benzidin-3,3'-dicarbonsäure aus o-Nitrobenzoesäure .....	157
2-Nitro-4-toluidin aus p-Toluidin .....	159
p,p'-Dinitrostilbendisulfosäure und p,p'-Diaminostilbendisulfosäure aus p-Nitrotoluol (Zusammenoxydieren von zwei Molekülen) .....	160
a) Dinitrostilbendisulfosäure .....	161
b) Reduktion zur Diaminostilbendisulfosäure .....	161
6-Chlor-3-nitro- und 6-Chlor-3-aminobenzoesäure .....	162
12. Gallamid und Gallussäure aus Tannin .....	163
13. Benzolderivate aus Naphthalin .....	164
Phthalsäureanhydrid aus Naphthalin durch katalytische Oxydation ...	164
Darstellung des Katalysators .....	164
Ausführung der Reaktion. Apparatur .....	165
Phthalimid aus Phthalsäureanhydrid .....	166
Anthranilsäure aus Phthalimid .....	167
<b>B. Verbindungen der Naphthalinreihe .....</b>	<b>168</b>
14. $\alpha$ -Nitronaphthalin und $\alpha$ -Naphthylamin .....	168
Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin .....	171
$\alpha$ -Naphthol aus $\alpha$ -Naphthylamin .....	172
Naphthionsäure aus 1-Naphthylamin .....	172
Darstellung des sauren Sulfats .....	173
Backprozeß .....	173
1-Naphthol-4-sulfosäure (NEVILE-WINTHER-Säure) aus Naphthi- onsäure (BUCHERERSche Reaktion) .....	174
15. Die Sulfosäuren des Naphthalins .....	175
Naphthylaminsulfosäure 1.6 und 1.7 (CLEVESche Säuren) .....	175
$\beta$ -Naphthalinmonosulfosäure und $\beta$ -Naphthol .....	179
Sulfurierung von $\beta$ -Naphthol .....	183
Naphtholsulfosäure 2.6 (SCHÄFFER-Säure) neben Disulfosäure 2.3.6 (R-Säure) und 2.6.8 (G-Säure) .....	185
Naphtholdisulfosäure 2.6.8 (G-Säure) neben Disulfosäure 2.3.6 (R-Säure) .....	188
2-Naphthylamin-1-sulfosäure (TOBIAS-Säure) aus $\beta$ -Naphthol .....	189
a) 2-Naphthol-1-sulfosäure aus $\beta$ -Naphthol .....	190
b) 2-Naphthylamin-1-sulfosäure aus 2-Naphthol-1-sulfosäure .....	191
1.2.4-Aminonaphtholsulfosäure aus $\beta$ -Naphthol .....	192
$\beta$ -Naphthylamin aus $\beta$ -Naphthol .....	193
Aminonaphtholsulfosäure 2.8.6 und 2.5.7 ( $\gamma$ -Säure und J-Säure) aus $\beta$ -Naphthylamin .....	194

	Seite
a) Naphthylamindisulfosäuren 2.6.8 und 2.5.7 aus $\beta$ -Naphthylamin . . .	195
b) Aminonaphtholsulfosäure 2.8.6 ( $\gamma$ -Säure) . . . . .	197
c) Aminonaphtholsulfosäure 2.5.7 (J-Säure, iso- $\gamma$ -Säure) . . . . .	198
Phenyl- $\gamma$ -Säure . . . . .	199
16. Naphthalindisulfosäure 2.7, Nitronaphthalindisulfosäure 1.3.6 und Naphthylamin-di-sulfosäure 1.3.6 (FREUNDSche Säure) . . . . .	200
17. 1.8-Aminonaphthol-3.6-disulfosäure (H-Säure) . . . . .	201
a) 1-Naphthylamin-3.6.8-trisulfosäure (KOCH-Säure) . . . . .	201
b) Alkalischemelze der Naphthylamintrisulfosäure 1.3.6.8 zur Aminonaphtholdisulfosäure 1.8.3.6 (H-Säure) . . . . .	203
18. Naphthalin- $\alpha$ -sulfosäure, Nitro- und Aminonaphthalinsulfosäuren 1.5 und 1.8 . . . . .	205
19. Naphthalindisulfosäuren 1.5 und 1.6, 1-Aminonaphthalin-4.8-disulfosäure, 2-Aminonaphthalin-4.8-disulfosäure und 1-Aminonaphthalin-3.8-disulfosäure . . . . .	208
20. Naphthalintetrakarbonsäure-(1.4.5.8) aus Pyren . . . . .	211
a) Tetrachlorpyren . . . . .	211
b) Naphthalintetrakarbonsäure . . . . .	211
<b>C. Verbindungen der Anthrachinonreihe . . . . .</b>	<b>213</b>
21. Antrachinon . . . . .	213
1. Methode: durch Oxydation von Anthracen . . . . .	213
2. Methode: aus Phthalsäureanhydrid und Benzol . . . . .	215
a) o-Benzoylbenzoesäure . . . . .	215
b) Anthrachinon . . . . .	215
22. 1-Amino-2-methylantrachinon . . . . .	216
a) 2-Methylantrachinon . . . . .	216
b) 1-Nitro-2-methylantrachinon . . . . .	216
c) 1-Amino-2-methylantrachinon . . . . .	217
23. 2-Aminoanthrachinon . . . . .	217
a) Anthrachinon-2-sulfosaures Natrium („Silbersalz“) . . . . .	217
b) 2-Aminoanthrachinon . . . . .	218
24. 1-Aminoanthrachinon und 1.4-Diaminoanthrachinon . . . . .	219
a) Anthrachinon-1-sulfosäure . . . . .	219
b) 1-Aminoanthrachinon . . . . .	220
c) Anthrachinonyl-1-oxamidsäure . . . . .	220
d) 4-Nitroanthrachinonyl-1-oxamidsäure . . . . .	220
e) 1.4-Diaminoanthrachinon . . . . .	221
25. 1.5- und 1.8-Dioxyanthrachinon, 1.5-Dichloranthrachinon . . . . .	223
a) Anthrachinon-1.5- und 1.8-disulfosäure . . . . .	223
b) 1.5- und 1.8-Dioxyanthrachinon . . . . .	224
c) 1.5-Dichloranthrachinon . . . . .	225
26. 1.5-Dinitroanthrachinon und 1.5-Diaminoanthrachinon . . . . .	225
a) 1.5-Dinitroanthrachinon . . . . .	225
b) Reduktion des 1.5-Dinitroanthrachinons zum 1.5-Diaminoanthrachinon . . . . .	225
27. Chinizarin aus p-Chlorphenol . . . . .	226

## II. Farbstoffe.

	Seite
<b>D. Azofarbstoffe</b> .....	228
Zur Darstellung von Azofarbstoffen im Laboratorium .....	228
a) Grundbedingungen .....	228
b) Diazotierung .....	230
c) Kupplung .....	238
d) Aufarbeitung .....	245
Technische Diazotierungsvorschriften .....	248
Anilin (Toluidine, Xylidine, m-Nitranilin) .....	248
p-Nitranilin .....	248
$\alpha$ -Naphthylamin .....	248
Sulfanilsäure .....	249
Benzidin (o-Tolidin, o-Dianisidin) .....	249
Kupplungsbeispiele .....	250
Einfache Kupplungen mit einem Oxykörper .....	250
Säure-oranger A oder Orange II .....	250
Acetyl-H-Säure und Amidonaphtholrot G .....	251
Echtlichtgelb G .....	252
Hansagelb G .....	254
Permanentrot GG .....	254
Einfache Kupplungen mit Aminem .....	255
p-Aminoazobenzol aus Anilin .....	255
Echtgelb .....	257
Azoflavin FF .....	258
Tropäolin oder Orange IV und Azogelb aus Sulfanilsäure und Diphenylamin .....	258
a) Tropäolin oder Orange IV .....	259
b) Azogelb (Indischgelb, Helianthin usw.) .....	260
Sekundäre Dis- und Polyazofarbstoffe .....	262
Naphthylaminschwarz D .....	262
Benzolichtblau 2 GL = Siriuslichtblau G .....	264
a) Anilin-2,5-disulfosäure — $\alpha$ -Naphthylamin .....	265
b) Anilin-2,5-disulfosäure — $\alpha$ -Naphthylamin — 1-Naphthylamin-7-sulfosäure .....	265
c) Darstellung des Trisazofarbstoffs .....	266
Dis- und Polyazofarbstoffe aus Diaminen .....	267
Bismarckbraun G und R .....	267
Bismarckbraun R (Vesuvine R usw.) .....	268
Brilliantgelb und Chrysophetin GOO .....	268
Benzidinfarbstoffe .....	270
Die Zwischenverbindung von Benzidin mit Salicylsäure (o-Tolidin + o-Kresotinsäure) .....	270
Diaminbraun M und Diaminechtrot F .....	271
Dianilbraun 3 GN .....	271
Diamingrün B .....	273
Direktiefschwarz EW .....	275
Kongorot .....	277
Säureanthracenrot G und Chromocitronin .....	278
Besondere Methoden .....	279
Eriochromflavin A .....	279
Sonnengelb G aus p-Nitrotoluol .....	280

	Seite
<b>E. Di- und Triphenylmethanfarbstoffe</b> .....	282
Auramin 00 .....	282
Malachitgrün .....	283
a) Leukomalachitgrün .....	283
b) Oxydation der Leukobase zum Farbstoff .....	284
Xylenblau VS (von Sandoz) .....	285
a) Toluoldisulfosäure .....	287
b) Benzaldehyddisulfosäure .....	287
c) Kondensation zum Leukokörper .....	288
d) Oxydation zum Farbstoff .....	288
Wollblau 5 B .....	289
Victoriablau B .....	290
Wollgrün S .....	291
<b>F. Oxazin- und Thiazinfarbstoffe</b> .....	292
Gallaminblau aus Gallussäureamid .....	292
a) Nitrosodimethylanilin .....	292
b) Gallaminblau .....	293
Methylenblau aus Dimethylanilin .....	294
a) p-Aminodimethylanilin .....	295
b) Thiosulfosäure des BINDSCHÄDLER-Grüns .....	295
<b>G. Anthrachinonfarbstoffe</b> .....	298
a) Beizenfarbstoffe .....	298
Alizarin .....	298
b) Säurefarbstoffe .....	300
Chinizarinrön = Alizarincyaningrön G .....	300
Alizarinsaphirol B und SE .....	302
c) Küpenfarbstoffe .....	304
Indanthrenblau RS aus $\beta$ -Aminoanthrachinon .....	304
Indanthrengelb GK .....	305
<b>H. Indigoide Farbstoffe</b> .....	306
Indigo nach HEUMANN .....	306
Indigo nach SANDMEYER .....	307
Thioindigo .....	312
<b>I. Schwefelschmelzen</b> .....	314
Primulin .....	314
Naphthamingelb NN .....	317
Thiazolgelb oder Claytonyellow .....	318
Schwefelschwarz T aus Dinitrochlorbenzol .....	319

### III. Technische Angaben.

<b>K. Über die Vakuumdestillation im Laboratorium und im Betriebe</b> .....	320
<b>L. Die Filterpresse</b> .....	328
<b>M. Über die Konstruktion und Verwendung von Autoklaven</b> .....	330
Allgemeine Angaben über die Benutzung von Druckgefäßen .....	339

	Seite
<b>N. Konstruktionsmaterialien der Farbenchemie</b> .....	340
Metalle .....	340
Nichtmetalle .....	343
Konstruktionsmaterialien organischen Ursprungs .....	345
<b>O. Technische Angaben über den Fabrikbetrieb</b> .....	347
<b>P. Beispiel der Berechnung eines einfachen Farbstoffes</b> .....	357
Orange II = Säureorange A .....	357
$\beta$ -Naphthol .....	357
Sulfanilsäure .....	359
Farbstoff aus Sulfanilsäure und $\beta$ -Naphthol .....	359

#### IV. Analytischer Teil.

Darstellung der Urtitersubstanz .....	362
Bestimmungen von Aminen .....	364
Bestimmung von Naphtholen .....	365
Bestimmung von Aminosulfosäuren .....	366
Bestimmung von Aminonaphtholsulfosäuren .....	366
Bestimmung von Naphtholmono- und -disulfosäuren, Dioxynaphthalin-mono- und -disulfosäuren .....	367
Bestimmung der Naphthylamin-disulfosäure 2.5.7 neben der Naphthylamin-disulfosäure 2.6.8. ....	369
Volumetrische Bestimmung von Farbstoffen nach der Reduktionsmethode von EDMUND KNECHT .....	369
Prinzip der Methode von EDMUND KNECHT .....	370
Herstellung der Titanchlorürlösung .....	370
Titration des Methylenblaus .....	371
Titration von Azofarbstoffen .....	371
Titration von Triphenylmethanfarbstoffen .....	372
Die gebräuchlichsten Reagenzpapiere .....	372
Reagenzlösungen zum Tupfen auf Filterpapier .....	373
Wertbestimmung von Zinkstaub .....	373
Wertbestimmung von Bleisuperoxydpaste .....	374

#### V. Über die Analyse von Handelsfarbstoffen.

Polarbrillantrot 3 B .....	380
Benzollichtgrau BL .....	383
Brillantsulfocyanin .....	385

#### VI. Die Bestimmung der Lichtechtheit .....

Sachverzeichnis .....	393
-----------------------	-----

## Verzeichnis der beschriebenen Reaktionen.

	Seite
<b>1. Halogenierung.</b>	
<i>Allgemeines</i> .....	9, 65
a) Direkte Chlorierung:	
α) Mit Chlorgas:	
Chlorbenzol und Dichlorbenzol aus Benzol .....	62
m-Chlornitrobenzol aus Nitrobenzol .....	112
Trichlorphenol aus Phenol .....	140
Benzalchlorid aus Toluol .....	152
2.6-Nitrochlortoluol aus o-Nitrotoluol .....	154
2.6-Dichlorbenzalchlorid aus 2.6-Dichlortoluol .....	156
Tetrachlorpyren aus Pyren .....	211
β) Mit Sulfurylchlorid:	
o- und p-Chlorphenol aus Phenol .....	140
b) Indirekte Einführung von Chlor:	
α) Ersatz von —SO <sub>3</sub> H durch —Cl:	
1.5-Dichloranthrachinon aus Anthrachinon-1.5-disulfosäure .....	225
β) Ersatz von —NH <sub>2</sub> durch —Cl (SANDMEYERSche Reaktion):	
2.6-Dichlortoluol aus 6-Chlor-2-aminotoluol .....	155
c) Oxydierende Chlorierung mit Königswasser:	
Chloranil aus Trichlorphenol .....	140
d) Bromierung:	
2.4-Dibrom-1-aminoanthrachinon aus 1-Aminoanthrachinon .....	221
<b>2. Nitrierung</b>	
<i>Allgemeines</i> .....	6, 70
Nitrobenzol .....	67
m-Dinitrobenzol aus Nitrobenzol .....	107
o- und p-Nitrochlorbenzol .....	88
2.4-Dinitrochlorbenzol aus Chlorbenzol .....	98
Nitro-p-dichlorbenzol .....	104
2-Nitrochlorbenzol-4-sulfosäure .....	101
p-Nitroacetanilid .....	126
o- und p-Nitrophenol .....	142
Pikrinsäure aus Phenol .....	144
2-Nitrophenol-4.6-disulfosäure .....	148
2-Nitro-4-aminotoluol .....	159
6-Chlor-3-nitrobenzoesäure .....	162
Azogelb G aus Tropäolin .....	261
α-Nitronaphthalin .....	168

	Seite
1-Nitronaphthalin-5- und 8-sulfosäure.....	206
1-Nitronaphthalin-6- und 7-sulfosäure.....	176
1-Nitronaphthalin-3,6-disulfosäure .....	200
1-Nitronaphthalin-3,8- und 4,8-disulfosäure und 2-Nitronaphthalin-4,8-disulfosäure .....	208
1-Nitronaphthalin-3,6,8-trisulfosäure .....	202
1,5-Dinitroanthrachinon aus Anthrachinon .....	225
1-Nitro-2-methylanthrachinon .....	216
4-Nitro-1-anthrachinonyloxamidsäure .....	220
4,8-Dinitro-1,5-dioxyanthrachinon-2,6-disulfosäure .....	302
Methylengrün aus Methylenblau .....	297

### 3. Nitrosierung.

p-Nitrosodimethylanilin aus Dimethylanilin .....	292
1-Nitroso-2-naphthol aus $\beta$ -Naphthol .....	192
Nitrosotropäolin aus Tropäolin .....	260

### 4. Reduktion.

<i>Allgemeines</i> .....	6, 76
--------------------------	-------

a) Von  $-\text{NO}_2$  zu  $-\text{NH}_2$ :

$\alpha$ ) Aller vorhandener Nitrogruppen:

Anilin (Fe) <sup>1</sup> .....	74
m-Phenylendiamin aus m-Dinitrobenzol (Fe) .....	111
Metanilsäure (Fe) .....	117
Anilin-2,5-disulfosäure (Fe) .....	102
m-Phenylendiaminsulfosäure aus 2,4-Dinitrobenzolsulfosäure (Fe) .....	100
p-Aminoacetanilid (Fe) .....	127
p-Aminophenylloxamidsäure (Fe) .....	92
4-Chlor-2-aminophenol (Fe) .....	105
2-Aminophenol-4,6-disulfosäure ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) .....	148
6-Chlor-2-aminotoluol (Fe) .....	154
p,p'-Diaminostilbendisulfosäure (Fe) .....	161
6-Chlor-3-aminobenzoessäure (Zn) .....	162
$\alpha$ -Naphthylamin (Fe) .....	169
1,5- und 1,8-Naphthylaminsulfosäure (Fe) .....	206
1,6- und 1,7-Naphthylaminsulfosäure (Fe) .....	177
1-Naphthylamin-3,6-disulfosäure (Fe) .....	200
1-Naphthylamin-3,8- und 4,8 und 2-Naphthylamin-4,8-disulfosäure (Fe) .....	209
1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure ( $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) .....	202
1-Amino-2-methylanthrachinon ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) .....	217
1,4-Diaminoanthrachinon aus 4-Nitroanthrachinonyl-1-oxamidsäure ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) .....	221
1,5-Diaminoanthrachinon aus 1,5-Dinitroanthrachinon ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) .....	225
Alizarinsaphirol B aus 4,8-Dinitro-1,5-dioxyanthrachinon-2,6-disulfosäure ( $\text{NaSH}$ ) .....	303

$\beta$ ) Nur einer von mehreren Nitrogruppen: Partielle Reduktion:

<i>Allgemeines</i> .....	109
m-Nitranilin aus m-Dinitrobenzol ( $\text{NaSH}$ ) .....	109
Pikraminsäure aus Pikrinsäure ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) .....	146

<sup>1</sup> In Klammern das benützte Reduktionsmittel.

	Seite
b) Von $-\text{NO}_2$ zu $-\text{NHOH}$ :	
p-Tolylhydroxylamin-o-sulfosäure (Zn) .....	114
c) Von $-\text{NO}_2$ zu $-\text{NH}-\text{NH}-$ mit nachfolgender „Benzidinumlagerung“:	
Benzidin aus Nitrobenzol (Zn) .....	120
Benzidin-2.2'-disulfosäure aus m-Nitrobenzolsulfosäure (Zn) .....	118
Benzidin-3.3'-dicarbonsäure aus o-Nitrobenzoesäure (Zn) .....	157
d) Von $-\text{NO}$ zu $-\text{NH}_2$ :	
p-Aminodimethylanilin aus p-Nitrosodimethylanilin (Zn) .....	295
1.2.4-Aminonaphtholsulfosäure aus Nitroso- $\beta$ -naphthol ( $\text{SO}_3$ unter gleichzeitiger Sulfierung) .....	192
e) Von $-\text{N}=\text{N}-$ zu $-\text{NH}_2$ :	
p-Aminosalicylsäure aus Phenylazosalicylsäure ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) .....	151
Reduktive Spaltung von Polarbrillantrot 3 B ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) .....	380
Reduktive Spaltung von Polarbrillantrot 3 B ( $\text{SnCl}_2$ ) .....	381
Reduktive Spaltung von Benzolichtgrau BL ( $\text{SnCl}_2$ ) .....	384
f) Von $-\text{N}=\text{N}$ zu $-\text{NH}-\text{NH}_2$ :	
$\begin{array}{c}   \\ \text{Cl} \end{array}$ p- und o-Nitrophenylhydrazin aus p- bzw. o-Nitranilin ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHSO}_3$ )	93
Phenylhydrazin-p-sulfosäure aus Sulfanilsäure ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) .....	123
g) Andere Reduktionen:	
Thiosalicylsäure aus Dithiosalicylsäure (Fe) .....	313
Leukochinizarin aus Chinizarin ( $\text{SnCl}_2$ ) .....	300
Modernviolett aus Gallaminblau ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) .....	293
$\alpha$ -Thioisatin aus Isatinanilid ( $\text{NaSH}$ ) .....	311

## 5. Oxydation.

<i>Allgemeines</i> .....	8
Phthalsäureanhydrid aus Naphthalin (Luft) .....	164
Benzaldehyd-2.4-disulfosäure aus Toluoldisulfosäure ( $\text{MnO}_2$ ) <sup>1</sup> .....	287
p,p'-Dinitrostilbendisulfosäure aus p-Nitrotoluol-o-sulfosäure ( $\text{NaOCl}$ ) .....	161
Naphthalin-1.4.5.8-tetracarbonsäure aus Tetrachlorpyren ( $\text{HNO}_3$ ) .....	211
Anthrachinon aus Anthracen ( $\text{CrO}_3$ ) .....	213
Tetramethyldiaminobenzhydrol (MICHLERS Hydrol) aus Tetramethyldiaminodiphenylmethan ( $\text{PbO}_2$ ) .....	132
Malachitgrün aus der Leukobase ( $\text{PbO}_2$ ) .....	284
Xylenblau VS aus der Leukoverbindung ( $\text{PbO}_2$ ) .....	288
Wollgrün S aus der Leukoverbindung ( $\text{PbO}_2$ ) .....	291
Wollblau 5 B aus der Leukoverbindung ( $\text{CrO}_3$ ) .....	289
BINDSCHÄDLER-Grünthiosulfosäure aus Dimethylanilin, p-Aminodimethylanilin und Thiosulfat ( $\text{CrO}_3$ ) .....	295
Indigo aus Indoxylcarbonsäure (Luft) .....	307
Thioindigo aus 3-Oxythionaphthen (S) .....	314
Naphthamingelb NN aus Dehydrothiotoluidinsulfosäure ( $\text{NaOCl}$ ) .....	317
Alizarin aus Anthrachinon- $\beta$ -sulfosäure ( $\text{NaClO}_3$ in der Alkalischemelze; gleichzeitiger Ersatz von $-\text{SO}_3\text{H}$ durch $-\text{OH}$ ; vgl. 8a) .....	298

## 6. Sulfierung.

<i>Allgemeines</i> .....	5, 80
--------------------------	-------

<sup>1</sup> In Klammern das benutzte Oxydationsmittel.

	Seite
a) Direkt:	
Benzolsulfosäure (Oleum) <sup>1</sup> .....	79
Benzol-m-disulfosäure (Oleum) .....	138
Toluol-2.4-disulfosäure aus Toluol (Oleum) .....	287
p-Chlorbenzolsulfosäure (Oleum) .....	101
m-Nitrobenzolsulfosäure (Oleum) .....	116
p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure (Oleum) .....	96
p-Nitrotoluol-o-sulfosäure (Oleum) .....	161, 280
Sulfanilsäure (Backverfahren) .....	122
<i>Allgemeines über das Backverfahren</i> .....	122
Äthylbenzylanilinsulfosäure (Oleum) .....	131
p-Aminoazobenzoldisulfosäure = Echtgelb (Oleum) .....	257
Azoflavin FF aus Dinitrophenylaminoazobenzol (Monohydrat) .....	258
Phenol-2.4-disulfosäure (Oleum) .....	144, 148
<i>Naphthalinsulfosäuren, allgemein</i> .....	175
Naphthalin- $\alpha$ -sulfosäure (Monohydrat) .....	205
Naphthalin- $\beta$ -sulfosäure (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 66° Bé) .....	176, 179
Naphthalin-1.5- und 1.6-disulfosäure (Oleum) .....	208
Napptnain-2.7-disulfosäure (Monohydrat) .....	200
Naphthalin-1.3.6-trisulfosäure (Oleum) .....	201
<i><math>\beta</math>-Naphtholsulfosäuren, allgemein</i> .....	183
2-Naphthol-1-sulfosäure (ClSO <sub>3</sub> H) .....	190
2-Naphthol-6-sulfosäure (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 66° Bé) .....	185
2-Naphthol-3.6- und 6.8-disulfosäure (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 66° Bé, Oleum) .....	185, 188
1-Naphthylamin-4-sulfosäure (Backverfahren) .....	173
2-Naphthylamin-5.7- und 6.8-disulfosäure (Oleum) .....	195
Anthrachinon-1-sulfosäure (Oleum + Hg) .....	219
Anthrachinon-2-sulfosäure (Oleum) .....	217
Anthrachinon-1.5- und 1.8-disulfosäure (Oleum + Hg) .....	223
1.5-Dioxyanthrachinon-2.6-disulfosäure (Oleum) .....	302
Alizarinreinblau B aus der Farbbase (Oleum) .....	221
Chinizarin grün aus der Farbbase (Oleum) .....	301
Dehydrothiolutidinsulfosäure (Oleum) .....	316
Primulin aus der Primulinbase (Oleum) .....	316
b) Indirekt: Ersatz von —Cl durch —SO <sub>3</sub> H:	
2.4-Dinitrobenzolsulfosäure aus 2.4-Dinitrochlorbenzol .....	99
Nitrobenzol-2.5-disulfosäure aus 2-Nitrochlorbenzol-4-sulfosäure .....	102
c) Gleichzeitige Reduktion und Sulfierung durch SO <sub>2</sub> :	
1.2.4-Aminonaphtholsulfosäure aus Nitroso- $\beta$ -naphthol .....	192
<b>7. Abspaltung von Sulfogruppen.</b>	
Alizarinsaphirol SE aus Alizarinsaphirol B .....	303
<b>8. Einführung der Hydroxylgruppe.</b>	
<i>Allgemeines</i> .....	7, 86
a) Ersatz von —SO <sub>3</sub> H durch —OH:	
Phenol .....	84
Resorcin .....	139
$\beta$ -Naphthol .....	181
2.8.6-Aminonaphtholsulfosäure .....	197

<sup>1</sup> In Klammern das benutzte Sulfierungsmittel.

	Seite
2.5.7-Aminonaphtholsulfosäure.....	198
1.8.3.6-Aminonaphtholdisulfosäure .....	203
1.5- und 1.8-Dioxyanthrachinon aus Anthrachinon-1.5- und 1.8-disulfosäure	224
Alizarin aus Anthrachinon- $\beta$ -sulfosäure (vgl. 8d und 5).....	298
b) Ersatz von $-\text{Cl}$ durch $-\text{OH}$ :	
4-Chlor-2-nitrophenol aus Nitro-p-dichlorbenzol .....	105
2.4-Dinitrophenol aus 2.4-Dinitrochlorbenzol .....	319
Azosalicylsäure (Eriochromflavin A) aus Chloraminobenzoessäure-azo-Salicylsäure .....	280
c) Ersatz von $-\text{NH}_2$ durch $-\text{OH}$ :	
$\alpha$ -Naphthol aus $\alpha$ -Naphthylamin .....	172
1.4-Naphtholsulfosäure aus Naphthionsäure.....	174
Allgemeines über die <i>BUCHERERSche Reaktion</i> .....	174
d) Direkte Einführung von $-\text{OH}$ durch Oxydation:	
Alizarin aus Anthrachinon- $\beta$ -sulfosäure (vgl. 8a und 5).....	298
<b>9. Einführung der Alkoxygruppe.</b>	
Allgemeines .....	8
a) Ersatz von $-\text{Cl}$ durch $-\text{OAlkyl}$ :	
o-Nitranisol aus o-Nitrochlorbenzol .....	95
b) Alkylierung von Phenolen vgl. 14b.	
<b>10. Einführung der Aminogruppe.</b>	
Allgemeines .....	8
a) Ersatz von $-\text{SO}_3\text{H}$ durch $-\text{NH}_2$ :	
$\alpha$ -Aminoanthrachinon aus Anthrachinon- $\alpha$ -sulfosäure .....	220
$\beta$ -Aminoanthrachinon aus Anthrachinon- $\beta$ -sulfosäure.....	218
b) Ersatz von $-\text{Cl}$ durch $-\text{NH}_2$ :	
p- und o-Nitranilin aus p- bzw. o-Nitrochlorbenzol .....	90
p-Nitranilin-o-sulfosäure aus p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure .....	96
c) Ersatz von $-\text{OH}$ durch $-\text{NH}_2$ :	
$\beta$ -Naphthylamin aus $\beta$ -Naphthol .....	193
2-Naphthylamin-1-sulfosäure aus 2-Naphthol-1-sulfosäure .....	191
d) Ersatz von $-\text{CONH}_2$ durch $-\text{NH}_2$ (HOFMANNscher Abbau) Anthranilsäure aus Phthalaminsäure bzw. Phthalimid .....	167
e) Reduktion von $-\text{NO}_2$ , $-\text{NO}$ oder $-\text{N}=\text{N}-$ ; vgl. 4 a, c, d, e.	
<b>11. Einführung von Arylaminogruppen.</b>	
a) Ersatz von Halogen durch Arylamino:	
4-Nitrodiphenylamin-2-sulfosäure aus p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure und Anilin.....	97
4-Nitro-4'-aminodiphenylamin-2-sulfosäure aus p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure und p-Phenylendiamin .....	96
Dinitrophenylaminoazobenzol aus 2.4-Dinitrochlorbenzol und p-Aminoazobenzol .....	258
4-p-Toluidino-2-brom-1-aminoanthrachinon aus 2.4-Dibrom-1-aminoanthrachinon und p-Toluidin.....	221
b) Ersatz von $-\text{OH}$ durch $-\text{NHAr}$ yl:	
Chinizarin-grünbase aus Leukochinizarin und p-Toluidin .....	300

<b>12. Einführung der Aldehydgruppe.</b>		Seite
2-Chlor-4-dimethylaminobenzaldehyd aus m-Chlordimethylanilin, p-Tolyl- hydroxylaminsulfosäure und Formaldehyd .....	116	
(vgl. auch 17)		
<b>13. Einführung der Carboxylgruppe.</b>		
(KOLBE-SCHMIDTSCHE Reaktion.)		
Salicylsäure aus Phenol .....	148	
<b>14. Alkylierung.</b>		
a) Von Aminen:		
Dimethylanilin .....	128	
Diäthylanilin .....	129	
Äthylbenzylanilin .....	129	
b) Von Phenolen:		
o- und p-Nitroanisol und -phenetol .....	143	
Chrysophenin aus Brillantgelb .....	269	
<b>15. Phenylierung.</b>		
Diphenylamin .....	136	
Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin .....	171	
2-Phenylamino-8-naphthol-6-sulfosäure (Phenyl- $\gamma$ -Säure) .....	199	
<b>16. Acylierung.</b>		
a) Acetylierung:		
Acetanilid .....	125	
1-Acetamino-8-naphthol-3,6-disulfosäure (Acetyl-H-Säure) .....	251	
b) Oxalylierung:		
p-Nitrophenyloxamidsäure .....	91	
Anthrachinonyl-1-oxamidsäure .....	220	
c) Benzoylierung:		
Indanthren gelb GK aus 1,5-Diaminoanthrachinon .....	305	
<b>17. Verseifung.</b>		
p-Nitranilin aus p-Nitroacetanilid .....	127	
p-Phenylendiamin aus p-Aminoacetanilid .....	128	
Benzaldehyd aus Benzalchlorid .....	153	
2,6-Dichlorbenzaldehyd aus 2,6-Dichlorbenzalchlorid .....	156	
2-Chlor-4-dimethylaminobenzaldehyd aus Chlordimethylaminobenzyliden-p- toluidinsulfosäure .....	116	
Isatin aus Isatin- $\alpha$ -anilid .....	310	
<b>18. Diazotierung.</b>		
<i>Allgemeines</i> .....	230	
Anilin .....	150, 232, 248, 256	
p-Chloranilin .....	233	
2,5-Dichloranilin .....	234	
o-Nitranilin .....	94, 235	
p-Nitranilin .....	93, 235, 248	
2,4-Dinitranilin .....	236	
2-Nitro-4-chloranilin .....	236	
3-Nitro-4-toluidin .....	236	

	Seite
Acet-p-phenylendiamin .....	234
p-Aminodiphenylamin .....	238
p-Aminoazobenzol .....	234
Sulfanilsäure .....	123, 237, 249, 250, 259
Anilin-2,5-disulfosäure .....	265
Benzidin .....	249
Benzidin-2,2'-disulfosäure .....	278
p,p'-Diaminostilbendisulfosäure .....	268
Anthranilsäure .....	312
6-Chlor-3-aminobenzoessäure .....	279
$\alpha$ -Naphthylamin .....	234, 248
1-Naphthylamin-3,6-disulfosäure .....	262
1,2,4-Aminonaphtholsulfosäure .....	237
Dehydrothiotoluidinsulfosäure .....	318

### 19. Kupplung.

<i>Allgemeines</i> .....	238
Anilin + Anilin .....	256
Anilin + Salicylsäure .....	150
Anilin + Acetyl-H-Säure .....	252
Anilin + p-Sulfophenylmethylpyrazolon .....	253
p-Nitranilin + H-Säure .....	273
2,4-Dinitranilin + $\beta$ -Naphthol .....	255
3-Nitro-4-toluidin + Acetessiganilid .....	254
Sulfanilsäure + m-Phenylendiamin .....	272
Sulfanilsäure + Diphenylamin .....	260
Sulfanilsäure + $\beta$ -Naphthol .....	250
Anilin-2,5-disulfosäure + $\alpha$ -Naphthylamin .....	265
6-Chlor-3-aminobenzoessäure + Salicylsäure .....	279
1-Naphthylamin-3,6-disulfosäure + $\alpha$ -Naphthylamin .....	262
Dehydrothiotoluidinsulfosäure + Dehydrothiotoluidinsulfosäure .....	318
m-Toluyldiamin + 2 m-Toluyldiamin .....	268
Benzidin + Salicylsäure .....	270
Benzidin + 2 Naphthionsäure .....	277
Benzidin + H-Säure .....	276
Benzidin-2,2'-disulfosäure + 2 $\beta$ -Naphthol .....	278
Benzidin-2,2'-disulfosäure + 2 Salicylsäure .....	279
Diaminostilbendisulfosäure + 2 Phenol .....	269

(Siehe auch im Inhaltsverzeichnis unter „Azofarbstoffe“.)

### 20. Kondensation.

Acetessiganilid aus Anilin und Acetessigester .....	137
Phenylglycin-o-carbonsäure aus Anthranilsäure und Chloressigsäure .....	306
Phenylthioglycolsäure-o-carbonsäure aus Thiosalicylsäure und Chloressigsäure .....	313
Thiocarbanilid aus Anilin und CS <sub>2</sub> .....	308
Tetramethyldiaminodiphenylmethan aus Dimethylanilin und Formaldehyd ..	132
Tetramethyldiaminobenzophenon (MICHLERS Keton) aus Dimethylanilin und Phosgen .....	134
p-Sulfophenylmethylpyrazolon aus Phenylhydrazin-p-sulfosäure und Acetessigester .....	124
3-Oxythionaphthen aus Phenylthioglycolsäure-o-carbonsäure .....	313
Indoxylcarbonsäure aus Phenylglycin-o-carbonsäure .....	306

	Seite
$\alpha$ -Isatinanilid aus Thiooxamindiphenylamidin .....	310
Indigo aus $\alpha$ -Thioisatin .....	311
o-Benzoylbenzoesäure und Anthrachinon aus Phthalanhydrid und Benzol (FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion) .....	215
p-Toluylo-benzoesäure und 2-Methylanthrachinon aus Phthalanhydrid und Toluol	216
Chinizarin aus Phthalsäureanhydrid und p-Chlorphenol .....	226
Sonnengelb aus p-Nitrotoluol-o-sulfosäure .....	281
Leukomalachitgrün aus Benzaldehyd und Dimethylanilin .....	283
Leukoxylanblau VS aus Benzaldehyddisulfosäure und Diäthylanilin .....	288
Leukoverbindung von Wollgrün S aus Tetramethyldiaminobenzhydrol und R-Salz .....	291
Leukoverbindung des Wollblau 5 B aus o-Chlor-p-dimethylaminobenzaldehyd und Äthylbenzylanilinsulfosäure .....	289
Victoriablau B aus MICHLERS Keton und Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin .....	290
Gallaminblau aus Nitrosodimethylanilin und Gallamid .....	293
Methylenblau aus Bindschädlergrün-Thiosulfonsäure .....	296
Indanthrenblau RS aus $\beta$ -Aminoanthrachinon .....	304

#### 21. Einführung von Schwefel.

Dithiosalicylsäure aus o-Diazobenzoessäure .....	312
Thiooxamin-diphenyl-amidin aus Hydrocyanarbodiphenylimid .....	309
Dehydrothiotoluidin und Primulinbase aus p-Toluidin .....	314
Schwefelschwarz T aus 2,4-Dinitrophenol .....	319

#### 22. Verschiedenes.

Phthalimid aus Phthalsäureanhydrid .....	166
Auramin aus Tetramethyldiaminodiphenylmethan .....	282
Hydrocyanarbodiphenylimid aus Thiocarbanilid .....	309
$\alpha$ -Thioisatin aus $\alpha$ -Isatinanilid .....	311
Gallussäure und Gallamid aus Tannin .....	163

## Verzeichnis der Abbildungen.

		Seite
Abb. 1 a—c.	Porzellanrührschaufeln .....	17
„ 2.	Schmelzpunktsapparat .....	45
„ 3.	Schmelzpunktsapparat nach THIELE .....	45
„ 4.	Schmelzpunktsapparat nach H. C. ISELI .....	46
„ 5.	Chlorierungsapparat fürs Laboratorium .....	62
„ 6 a.	Dreihalskolben mit gasdicht eingesetztem Propellerrührer, Thermometer und Einfülltrichter .....	68
„ 6 b.	Dreihalskolben mit gasdicht eingesetztem Schaufelrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter .....	68
„ 7.	Destillationsapparat für hochsiedende Flüssigkeiten (Laboratorium) .....	69
„ 8.	Nitrierkessel mit Schraubenrührer und Außen- und Innenkühlung (Betrieb) .....	69
„ 9.	Scheidetrichter und Extraktionsapparat mit Propellerrührer und Schauglas .....	69
„ 10.	Nitrometer nach LUNGE .....	72
„ 11.	Reduktionskessel mit Rückflußkühler (Laboratorium) .....	74
„ 12.	Hydraulische Presse .....	78
„ 13.	Laboratoriumsnutsche .....	80
„ 14 a.	Schmelzkessel für Alkalischesmelzen (Laboratorium) .....	85
„ 14 b.	Schmelzkessel für Alkalischesmelzen mit zentralem Thermometerrohr (Laboratorium) .....	85
„ 15.	Temperatur-Druckkurve für wässrige Natronlauge .....	87
„ 16.	Temperatur-Druckkurve für wässriges Ammoniak .....	90
„ 17.	Reduktionsapparat mit Propeller .....	92
„ 18.	Reduktionskessel mit Schraubenrührer .....	92
„ 19.	Sulfier- und Nitriergefäß (Laboratorium) .....	98
„ 20.	Autogen geschweißter Sulfurationsapparat, besonders für Oleum .....	101
„ 21.	Spindelpresse .....	101
„ 22.	Kurve zur Bestimmung von p-Tolyhydroxylaminsulfosäure .....	115
„ 23 a.	Apparatur zum Destillieren mit überhitztem Wasserdampf im Laboratorium .....	135
„ 23 b.	Destillationsgefäß für die Destillation mit überhitztem Wasserdampf im Laboratorium .....	135
„ 24.	Apparatur zur Destillation mit überhitztem Wasserdampf im großen .....	137
„ 25 a.	Wie man Chloralkyle in einen Laboratoriumsautoklaven einfüllt .....	143
„ 25 b.	Hilfsbombe aus Gasrohr zum Einfüllen von Chloralkylen .....	143
„ 26.	Steinnutsche für stark saure Niederschläge (Betrieb) .....	145
„ 27.	„Bockfilter“ für grobkristallisierte Niederschläge .....	146

	Seite
Abb. 28.	Schema der katalytischen Oxydationsapparatur zur Darstellung von Phthalsäureanhydrid..... 165
„ 29.	Reaktionskessel aus Gußeisen mit Rührer für 1 Atm. Überdruck 169
„ 30.	Vakuumbackapparat (Laboratorium)..... 173
„ 31.	Sulfurations- und Nitrierkessel mit Dampfmantel ..... 182
„ 32.	Kupplungsstutzen mit Einteilung ..... 250
„ 33.	Zentrifuge mit Untenentleerung..... 297
„ 34.	Frederkingkessel..... 299
„ 35 a, b.	Samesreutherkessel ..... 299
„ 36 a, b.	Schmelzkessel mit Ölbad für Primulin usw. (Laboratorium) .. 315
„ 37 a, b.	Fraktionierkolonne mit Dephlegmator (Laboratorium) ..... 321
„ 38 a—c.	Fraktionierkolonne mit Dephlegmator (Betrieb)..... 322
„ 39.	Rotationskompressor und Vakuumpumpe ..... 323
„ 40.	Vakuumdestillationseinrichtung für Substanzen, die leicht erstarren (Betrieb) ..... 325
„ 41.	Vakuumdestillationseinrichtung (Laboratorium) ..... 326
„ 42 a—h.	Filterpresse ..... 328
„ 43.	Großautoklav ..... 330
„ 44.	Großautoklav ..... 331
„ 45.	Großautoklav (Durchschnitt) ..... 333
„ 46.	Laboratoriumsautoklav mit Rührer..... 335
„ 47.	Laboratoriumsautoklav mit Rührer (Durchschnitt)..... 335
„ 48.	Stehender Laboratoriumsautoklav ..... 336
„ 49.	Drehautoklav mit Schneckenantrieb (Laboratorium) ..... 337
„ 50.	Drehautoklav mit Schneckenantrieb (Schnitt) ..... 337
„ 51.	Drehautoklav mit Schneckenantrieb (Detail) ..... 338
„ 52.	Vakuumtrockenschrank (Betrieb)..... 352
„ 53.	Desintegrator ..... 353
„ 54.	Desintegrator ..... 353
„ 55.	Farbenmischmaschine mit automatischer Füllung und Entleerung 354
„ 56.	Fabrikationslokal der Farbenindustrie ..... 355
„ 57.	Abgestufte Belichtung..... 390

## Verzeichnis der Tabellen auf den Tafeln.

### I. Benzolderivate.

Tabelle	1.	Derivate des o- und p-Dichlorbenzols.
„	2.	Derivate der Chlorbenzol-p-sulfosäure.
„	3.	Derivate des o-Nitrochlorbenzols.
„	4.	Derivate des p-Nitrochlorbenzols.
„	5.	Derivate des 2,4-Dinitrochlorbenzols.
„	6.	Derivate des Nitrobenzols.
„	7 a und b.	Derivate des Anilins.
„	8.	Derivate der Benzolsulfosäure und des Phenols.
„	9 a und b.	Derivate des Toluols.

### II. Naphthalinderivate.

Tabelle	10.	Derivate des $\alpha$ -Nitronaphthalins.
„	11.	Derivate der Naphthalin- $\alpha$ - und - $\beta$ -sulfosäure.
„	12.	Derivate des $\beta$ -Naphthols.
„	13 a und b.	Derivate der 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure (J-Säure).
„	14.	Derivate der 2,5,7-Naphthylamindisulfosäure.
„	15.	Andere Derivate des Naphthalins.

### III. Anthracenderivate.

Tabelle	16.	Derivate des Anthrachinons.
„	17.	Derivate der Anthrachinon- $\beta$ -sulfosäure.
„	18.	Derivate der Anthrachinon- $\alpha$ -sulfosäure.
„	19.	Derivate des $\alpha$ -Aminoanthrachinons.
„	20.	Derivate des Alizarins.
„	21.	Derivate des $\beta$ -Methylanthrachinons.

## Über die Grundlagen der Farbenindustrie.

Die moderne Farbenindustrie ruht auf zwei Grundpfeilern, nämlich der Industrie des Steinkohlenteers als materieller und der KĒKULĒschen Benzoltheorie als wissenschaftlicher Grundlage.

Ohne die Industrie der Steinkohle und der daraus erhältlichen Teerprodukte einerseits und ohne die Theorie andererseits, welche KĒKULĒ aufstellte, ist die heutige Entwicklung der ganzen Farbenindustrie undenkbar. Die durch die trockene Destillation der Steinkohle erhältlichen Ausgangsmaterialien der Farbenindustrie haben in den letzten 30 Jahren eine große Vermehrung erfahren. Zu den längst bekannten Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol, Xylole, Naphthalin und Anthracen, sind neuerdings Verbindungen hinzugekommen, die früher nur in den wissenschaftlichen Werken erwähnt wurden und an deren technische Verwendung man erst denken konnte, als sie von den Teerdestillieren in großer Menge und billig angeboten wurden. Derartige Ausgangsmaterialien sind z. B. das Carbazol, das Chinolin, das Pyridin, das Acenaphthen, das Pyren, das Chrysen, das Inden und andere Bestandteile des Steinkohlenteers, die zum Teil in bedeutenden Mengen zur Herstellung von wertvollen Farbstoffen dienen. Verschiedene Kohlenwasserstoffe und stickstoffhaltige Verbindungen werden auf den Markt gebracht, die noch keine Verwendung finden können, aber vielleicht wird sich das in der Zukunft ändern. Für das Phenanthren, das in beliebiger Menge zugänglich wäre, hat man merkwürdigerweise bis heute keine Verwendung gefunden.

Mit den steigenden Ansprüchen der Farbenfabriken stieg nach und nach die Reinheit der verwendeten Ausgangsmaterialien, so daß man sagen kann, daß heute viele dieser Produkte chemisch rein sind. Die modernen Methoden erlauben es, durch fraktionierte Destillation und durch fraktioniertes Kristallisieren ohne weiteres reine Verbindungen zu fabrizieren. Die verfeinerten Arbeitsmethoden der Teerindustrie haben sehr viele Arbeit erfordert, und sie bilden eine der Grundlagen der Fabrikation der Zwischenprodukte der Farbstoffindustrie.

Das Angebot der zur Fabrikation nötigen Ausgangsmaterialien genügt meist dem Bedarf. Interessant ist es aber zu bemerken, daß in den letzten Jahren die Preise für Naphthalin, welches sonst im Überfluß vorhanden war, steigen. Dies kommt daher, daß sich die Gasfabriken auf die Kammerdestillation umgestellt haben, wodurch der größte Teil des im Teer befindlichen Naphthalins pyrogen zersetzt („gecrackt“) wird. Diese Tatsache hat natürlich einen Einfluß auf die aus dem Naphthalin erhältlichen Zwischenprodukte der Farbenindustrie (Phthalsäureanhydrid, Anthrachinon, H-Säure, Naphthole usw.).

# I. Zwischenprodukte.

## Allgemeines über die Zwischenprodukte der Farbenindustrie.

Unter Zwischenprodukten (auch „Halbprodukten“) der Farbenindustrie versteht man die Verbindungen, die aus den Ausgangsstoffen, den Bestandteilen des Steinkohlenteers, durch mannigfache chemische Verfahren hergestellt werden und die durch verhältnismäßig einfache weitere Umwandlungen in die künstlichen Farbstoffe (Fertigprodukte) übergeführt werden können.

Als Beispiel sei das *Anilin* genannt, das durch verschiedene Reaktionen aus Benzol gewonnen wird und dann in zahlreiche Farbstoffe verwandelt werden kann.

Die zur Darstellung von Zwischenprodukten dienenden Reaktionen sind meist ganz einfache Operationen, die sich in den verschiedensten Varianten immer wiederholen. Sie verlaufen in manchen Fällen *quantitativ* nach den *Gesetzen der Stöchiometrie*; oft aber werden Nebenreaktionen beobachtet, die den Verlauf der Reaktionen unübersichtlich gestalten und die zu erwartenden Ausbeuten stark beeinträchtigen.

Eine der wichtigsten Aufgaben des Farbenchemikers ist es daher, gerade diese unerwünschten Nebenreaktionen genau zu studieren, deren Verlauf kennenzulernen und, falls es möglich ist, die Bedingungen der chemischen Reaktion so zu wählen, daß einheitliche Zwischenprodukte erhalten werden.

Nicht immer wird dieses wünschenswerte Ziel erreicht, weil es oft unter keinen Bedingungen gelingt, die Reaktion nur in eine Richtung zu dirigieren. Aber auch dann muß sich der Chemiker vor Augen halten, daß es vielleicht doch denkbar wäre, daß sich unter noch nicht bekannten Verhältnissen der gewünschte einheitliche Reaktionsverlauf realisieren ließe. Ein wichtiges derartiges Beispiel ist die Fabrikation der 1.8-Aminonaphthol-3.6-disulfosäure (H-Säure), welche, obschon sie seit bald 50 Jahren bekannt ist, noch immer eingehend in vielen Laboratorien studiert wird, ohne daß es bis heute gelungen wäre, die Ausbeute befriedigend zu gestalten.

In manchen Fällen werden sozusagen quantitative Ausbeuten erzielt, aber die Produkte sind nicht einheitlich, d. h. man bekommt wohl die berechneten Mengen, aber es sind Gemische, teils isomere, teils analoge

Verbindungen, die man unter Umständen durch physikalische Methoden trennen muß. Als Beispiel nenne ich die isomeren Nitrotoluole (ortho, meta und para), von welchen nie eines für sich allein entsteht, so daß man besondere Methoden ausgearbeitet hat, um eine genaue und auch billige Trennung zu erzielen. In manchen Fällen gelingt es über einen Umweg, einheitliche Zwischenprodukte zu erhalten, indem man z. B. einen Substituenten (meist eine Sulfogruppe) einführt, den man nachträglich wieder abspaltet (siehe Darstellung des o-Chlortoluols, S. 157), oder indem man sonst die Reaktionsbedingungen so wählt, daß unerwünschte Isomere sich nicht bilden können. Ein derartiges Beispiel ist die sogenannte „Tobias-Säure“ (2-Naphthylamin-1-sulfosäure), die man nicht direkt aus  $\beta$ -Naphthylamin erhalten kann, sondern unter ganz bestimmten Bedingungen aus  $\beta$ -Naphthol (siehe S. 189 ff.).

Die grundlegenden Operationen der Farbenchemie beruhen, wie erwähnt, auf einfachen chemischen Reaktionen. Oft kann man auf ganz verschiedenen Wegen zum selben Zwischenprodukt gelangen, dann muß die genaue Berechnung im Betrieb (Kalkulation) zeigen, welches Verfahren das vorteilhafteste ist. Nicht immer ist das anscheinend billigste Verfahren tatsächlich das beste, weil oft Nebenumstände in Betracht gezogen werden müssen. Diese können apparativer Art sein, d. h. die Kalkulation ergibt, daß die Anschaffung eines teuren Apparates, der zur Fabrikation nötig wäre, sich wegen der zu geringen Menge des herzustellenden Produkts nicht lohnen würde. Andererseits ist Rücksicht zu nehmen auf die Verwendbarkeit der bei der Fabrikation abfallenden Nebenprodukte, die manchmal überhaupt nicht verwendet werden können (z. B. Primulin), manchmal aber erwünscht oder für einen anderen Betrieb unentbehrlich sind (z. B. Chromsulfat bei der Fabrikation des Anthrachinons).

Bei der Beurteilung eines Fabrikationsverfahrens müssen immer die Apparate, in denen man die Operationen vornimmt, berücksichtigt werden. Im Gegensatz zum wissenschaftlichen Laboratorium ist es nicht oder nur in Ausnahmefällen möglich, in Glas zu arbeiten. Ferner muß man darauf achten, daß die zur Verwendung kommenden Chemikalien die Apparate oft stark angreifen, so daß deren Amortisation erheblich ins Gewicht fällt.

Die Zwischenprodukte, die zur Herstellung von künstlichen, organischen Farbstoffen dienen, gehören zum größten Teil der aromatischen Reihe an. Die in ihnen am häufigsten vorkommenden Substituenten sind außer Methylgruppen vor allem Halogene (besonders Chlor), Nitro-, Amino-, Hydroxyl-, Alkoxy-, Sulfo- und Carboxylgruppen, ferner die Aldehyd- und die Ketogruppe, letztere auch in Form von Chinongruppierungen. Alle diese Substituenten und noch weitere, weniger häufig gebrauchte, können einzeln oder mehrere zusammen in das Molekül

eingeführt werden. Diese Substitutionen können in verschiedener Reihenfolge und auf die verschiedenste Art erfolgen, so daß die Möglichkeiten sozusagen unbegrenzt sind. Immerhin zeigt es sich, daß in der Praxis meist ganz analoge Prinzipien angewendet werden, so daß der Chemiker, der diese Grundlinien kennt und die Methoden beherrscht, meist ohne weiteres in der Lage sein wird, anzugeben, wie man eine verlangte Verbindung auf die einfachste Weise herstellen kann. Immer muß berücksichtigt werden, daß in fast allen Fällen stöchiometrische Mengen von Chemikalien zur Anwendung kommen und daß es in den seltensten Fällen nötig sein wird, mehr oder weniger zu verwenden als den chemischen Gleichungen entspricht. Dagegen müssen oft Verdünnungsmittel benutzt werden, um die richtige *Mischung* während der Reaktion zu erzielen. Auch muß besonders darauf hingewiesen werden, daß die intensive Durchmischung (Rühren) meist unerlässlich ist, soll die Reaktion befriedigend verlaufen. Ferner spielt die Reaktionstemperatur in vielen Fällen eine ausschlaggebende Rolle, um die Bildung von Isomeren zu verhüten, die im gegebenen Falle unerwünscht sind.

Aus den angeführten Gründen ist es oft gar nicht nötig, für die Darstellung eines Produkts genaue „Rezepte“ mitzuteilen, sondern es genügt sehr oft, wenn man dem Chemiker angibt, nach welchem Prinzip eine Substanz hergestellt wird, worauf dieser ohne weiteres in der Lage ist, an Hand seiner eigenen Erfahrung sofort ein befriedigendes Rezept zusammenzustellen.

Daher werden in den diesem Buche beigegebenen Tabellen die Verbindungen in ein genetisches System zusammengestellt, wobei die Grundsubstanz als gegeben angenommen wird und die daraus erhältlichen Derivate in tabellarischer Form aufgezeichnet sind. Diese Art der Darstellung hat den Vorteil, daß der Anfänger ein klares Bild von den Reaktionsgleichungen erhält und der Fachmann ohne weiteres in der Lage ist, an Hand dieser Tabellen festzustellen, wie er vorzugehen hat, um eine gewünschte Verbindung aus einer gegebenen herzustellen. Um die Brauchbarkeit dieser Tabellen zu erhöhen, werden den meisten Verbindungen einige Stichworte über ihre Herstellungsart beigegeben, die sich entweder auf die in diesem Buche angegebenen Vorschriften oder dann auf Stellen der Fachliteratur, wie Patente, wissenschaftliche Daten u. a. m., beziehen. Es ist selbstverständlich *nicht möglich, in einem verhältnismäßig kleinen Laboratoriumsbuche alle Möglichkeiten zu berücksichtigen. Diese Tabellen sind also unvollständig und sollen nur die allgemeinen Richtlinien charakterisieren.* Das vorliegende Buch ist für den Anfänger bestimmt und soll dem Unterricht im technisch-chemischen Laboratorium dienen. Dagegen wird auch der Fachmann diese Tabellen benutzen, falls es sich um ein Gebiet handelt, das nicht sein Spezialgebiet ist.

Auch im Text des Buches ist der Stoff nach genetischen Gesichts-

punkten angeordnet worden. Es werden zunächst die wichtigsten Operationen: Chlorierung, Nitrierung und Reduktion, Sulfierung und Alkalischmelze am einfachsten Grundkörper, dem Benzol, durchgeführt. Aus den so gewonnenen Zwischenprodukten werden dann in geschlossenen Reaktionsreihen, die als typische Beispiele gelten können, immer kompliziertere Derivate aufgebaut. In ähnlicher Weise werden anschließend die Abkömmlinge der Homologen des Benzols, dann die Derivate des Naphthalins und schließlich diejenigen des Anthrachinons besprochen. Dadurch wird es dem Studierenden erleichtert, für jedes behandelte Zwischenprodukt einerseits den ganzen Weg der Herstellung vom Grundkörper aus, andererseits die Möglichkeit seiner Weiterverarbeitung zu noch komplizierteren Zwischenprodukten kennenzulernen, und es soll der Anfänger veranlaßt werden, jede einzelne Operation nicht nur für sich allein, sondern auch im Zusammenhang einer Gesamtsynthese zu betrachten.

### Die verschiedenen Operationen der Zwischenproduktschemie.

Es sollen hier einige der wichtigsten Operationen allgemein besprochen werden, wobei ich ausdrücklich auf die besonderen Bemerkungen verweise, die jeweils bei den einzelnen Verbindungen gemacht werden. Es ist nicht möglich, alle Varianten zu erwähnen, weil das viel zu weit führen würde.

#### 1. Die Sulfuration.

Unter Sulfuration (Sulfierung, Sulfurierung, Sulfonation) versteht man die Einführung einer  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe in ein Molekül. Diese Operation bewirkt, daß die Produkte meist leicht wasserlöslich werden, sei es in der Form der freien Sulfosäure, sei es, was sehr oft der Fall ist, in der Form ihrer Salze. Meist kommt das billige Natriumsalz in Frage.

Man sulfuriert:

1. mit gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure ( $66^\circ$  Bé);
2. mit 100%iger Schwefelsäure (Monohydrat);
3. mit rauchender Schwefelsäure (Oleum), die Konzentration variiert von 5—70%  $\text{SO}_3$ ;
4. mit Chlorsulfonsäure mit oder ohne Verdünnungsmittel;
5. durch „Backen“ (trockenes Erhitzen) des sauren Sulfats eines Amins, eventuell im Vakuum.

Weniger häufig wird die Sulfogruppe indirekt eingeführt, indem man:

6. ein Halogenatom mittels Natriumsulfit durch die Sulfogruppe ersetzt;
7. Bisulfit auf eine Nitroverbindung oder auf ein Chinon oder ein Chinonoxim (Nitrosphenol) einwirken läßt;
8. eine Sulfinssäure, ein Mercaptan oder ein Disulfid oxydiert.

Endlich kann man noch:

9. durch Formaldehydbisulfit die  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe einführen.

## 2. Die Nitrierung.

Unter Nitrierung (Nitration) versteht man die Einführung der Nitrogruppe: — NO<sub>2</sub> in ein Molekül.

Man nitriert:

1. mit wässriger oder konzentrierter Salpetersäure;
2. mit Mischsäure, d. i. eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure, die unter Umständen etwas Wasser enthält.
3. Man sulfuriert zuerst die zu nitrierende Substanz und nitriert die Sulfosäure, wobei die Sulfogruppe wieder abgespalten und durch die Nitrogruppe ersetzt wird (Pikrinsäure, siehe S. 144).
4. Man oxydiert mit verdünnter Salpetersäure eine zuerst hergestellte Nitrosoverbindung (Tropaeolin, siehe S. 261).
5. Man behandelt eine Diazoniumverbindung mit heißer verdünnter Salpetersäure, wobei eine Oxygruppe gleichzeitig mit einer Nitrogruppe eintritt (z. B. Nitrokresol aus p-Toluidin).

Nitrogruppen treten im wesentlichen in Metastellung zueinander ein, wenn man dinitriert. Niemals verläuft aber die Reaktion einheitlich (siehe z. B. m-Dinitrobenzol, S. 107).

## 3. Die Reduktion.

Die vom Farbenchemiker am häufigsten ausgeführte Reduktion ist die Überführung einer Nitroverbindung in ein Amin. Doch spielen auch zahlreiche andere Reduktionen in der Farbenchemie eine große Rolle.

Man reduziert:

1. mit Wasser und Eisen unter Zusatz von ganz wenig Säure (Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure, oft im Gemisch). Bei dieser „neutralen“ Reduktionsmethode von BÉCHAMP-BRIMMEYR kann man nur ganz bestimmtes Eisen verwenden: Grauguß, der auf seine Verwendbarkeit immer zuerst untersucht werden muß. Andere Eisensorten sind meist *unbrauchbar* (es sind viele Beispiele angegeben);
2. mit Eisen und so viel Säure, daß das ganze zur Reduktion verwendete Eisen als Ferrosalz in Lösung geht. Hier kann man jedes Eisen verwenden, vorteilhaft ist kohlenstoffarmes Eisen, weil sich dann keine schmierigen Graphitrückstände bilden; z. B. Eisennägel, Blech, Stahl usw. (siehe H-Säure, S. 202);
3. mit Schwefelwasserstoff und seinen Salzen (es finden sich viele Beispiele in diesem Buche);
4. mit Zinkstaub und Säure oder Lauge, selten mit Zinn;
5. mit Hydrosulfit (z. B. p-Aminosalicylsäure aus Phenyl-azo-salicylsäure, S. 151);
6. elektrolytisch, z. B. Hydrazobenzol aus Nitrobenzol, p-Amino-

phenol aus Nitrobenzol unter gleichzeitiger Umlagerung des intermediär entstehenden Phenylhydroxylamins;

7. mit  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , aber nur selten.

8. mit Aluminiumpulver, z. B. Benzanthron, Chinizarin aus Purpurin (selten angewendet);

9. katalytisch mit Wasserstoff;

10. mit  $\text{SO}_2$ , wobei oft zugleich Sulfierung erfolgt.

#### 4. Einführung der Oxygruppe.

Die Oxygruppe wird in verschiedener Weise in ein Molekül eingeführt:

1. durch Schmelzen einer Sulfosäure mit Natriumhydroxyd. Oft wird diese Methode als „Kalischmelze“ bezeichnet; diese Bezeichnung rührt aus der Zeit, wo man fast nur Kaliumhydroxyd verwendete. Heute benutzt man fast immer das billigere Natriumhydroxyd. Je nach den Bedingungen verwendet man wässriges oder konzentriertes Hydroxyd. Bei der Verwendung von verdünntem  $\text{NaOH}$  (30—60%ig) muß man, wenn die Reaktionstemperatur höher als der Siedepunkt liegt, im Autoklaven arbeiten. Der Druck hat aber mit der eigentlichen Reaktion gar nichts zu tun, er ist nur eine unwillkommene Begleiterscheinung der Reaktionstemperatur.

Besondere Ausführungsformen sind:

a) Die Alkalischmelze unter Zusatz eines Oxydationsmittels, wobei neben dem Ersatz der Sulfogruppe durch  $\text{OH}$  eine weitere Hydroxylgruppe eintritt (siehe Alizarin, S. 298);

b) die Alkalischmelze unter Zusatz von Erdalkalihydroxyd, das bewirkt, daß das sich bildende Erdalkalisulfit während der Reaktion unlöslich ausfällt und das Endprodukt nicht reduziert.

(Anthrachinonreihe, siehe 2-Aminoanthrachinon, S. 218).

2. Man ersetzt ein Halogen, das „beweglich“ ist, durch die  $\text{OH}$ -Gruppe, z. B. Dinitrophenol aus Dinitrochlorbenzol u. v. a. m. (siehe unter Schwefel-schwarz T, S. 319).

3. Man verkocht ein Diazoniumsalz, unter Umständen in Gegenwart von Kupfersalz (Hydrochinon aus p-Aminophenol, Guajakol aus o-Anisidin).

4. Man behandelt ein Amin mit Bisulfit und verseift die entstehende Zwischenverbindung (BUCHERERSche Methode, siehe S. 174).

5. Man erhitzt ein Amin mit Säuren oder Alkalien unter Druck.

6. Oft wird in einem Diazoniumsalz durch Behandeln mit schwachem Alkali eine o-ständige Sulfogruppe, oder ein Chloratom, oder eine Nitrogruppe glatt durch die  $\text{OH}$ -Gruppe ersetzt.

### 5. Einführung der Amino- und der Oxalkylgruppe.

Analog, wie man die Oxygruppe in aromatische Moleküle einführt, gelingt es in vielen Fällen, die Aminogruppe und die Oxalkylgruppe einzuführen.

So kann man z. B. Nitrochlorbenzole und Anthrachinonderivate in vielen Fällen in Amino- oder Alkoxyverbindungen überführen. Aber auch die Sulfogruppe kann ersetzt werden, sowie auch die Oxygruppe, letztere durch Erhitzen mit Ammoniak oder besser nach der von BUCHERER angegebenen Methode durch Erhitzen mit Ammoniumbisulfid.

Als Beispiel des Ersatzes der Sulfogruppe durch die Aminogruppe sei das Aminoanthrachinon genannt. Dort wird aber das 2-Aminoanthrachinon in der letzten Zeit besser aus dem 2-Chloranthrachinon hergestellt, da man so ein reineres Produkt erhält. Andererseits werden o- und p-Nitranilin heute fast ausschließlich aus den entsprechenden Chlornitroverbindungen gewonnen (siehe S. 90).

Die Alkyläther der Phenole, Naphthole und Oxyanthrachinone kann man in sehr vielen Fällen dadurch erhalten, daß man die Halogenverbindungen bei höherer Temperatur mit Alkoholat behandelt (unter Druck; siehe z. B. die Anisole auf S. 95). Natürlich kann man auch die Phenole veräthern (vgl. S. 143). Man wird in jedem Falle die billigere Methode verwenden. Als energische Alkylierungsmittel dienen in bestimmten Fällen die Dialkylsulfate, z. B. beim Caledon Jadegreen, d. i. Dimethoxy-dibenzanthron.

### 6. Oxydationsmethoden.

Man hat viele Methoden ausgearbeitet, um organische Verbindungen zu oxydieren.

Man oxydiert:

1. mit Luftsauerstoff, sehr oft unter Verwendung eines Katalysators. Ich nenne die Darstellung des Phthalsäureanhydrids aus Naphthalin unter Verwendung von Luft und Vanadinoxyden (Methode von WOHL-Danzig) (vgl. S. 164) sowie die analoge Anthrachinonfabrikation aus Anthracen. Man kann hier auch von nicht ganz reinem Anthracen ausgehen;

2. mit Chromsäure. Diese Methode ist sehr wichtig bei vielen heterozyklischen Farbstoffen, z. B. Methylenblau. Oft in Gegenwart von *Oxalsäure*;

3. mit  $MnO_2$  oder sogenanntem „Manganschlamm“, der ein Mangano-mangani-oxyd ist (siehe Xylenblau V, S. 287);

4. mit Natriumhypochlorit (siehe Dinitrostilbendisulfosäure, S. 161);

5. mit Salpetersäure (selten);

6. mit Bleisuperoxyd, bei Triphenylmethanfarbstoffen;

7. mit Nitrosylschwefelsäure (Aurine nach SANDMEYER);

8. mit Eisenchlorid (bei gewissen Triphenylmethanfarbstoffen, z. B. Helvetiablau);

9. durch Chlorieren der Seitenkette (bei Toluol und Xylol) und nachträgliches Verseifen des Chlorids. Beispiele:

Toluol  $\rightarrow$  Benzylchlorid  $\rightarrow$  Benzylalkohol oder

Toluol  $\rightarrow$  Benzalchlorid  $\rightarrow$  Benzaldehyd;

10. mit einem Überschuß des einen Reaktionsteilnehmers (siehe Gallaminblau). Analoge Fälle sind sehr zahlreich: Meldolablau.

### 7. Einführung der Halogene.

Halogen, meist Chlor oder Brom (selten Jod oder Fluor, z. B. D.R.P. 551882, FRDL. XIX, 1625, und 575593, FRDL. XX, 475), wird in den meisten Fällen dadurch eingeführt, daß man elementares Chlor auf das zu substituierende Molekül einwirken läßt. Oft ist es nötig, einen Katalysator zu verwenden, da sich sonst das Chlor anlagert und nicht substituierend (auf Wasserstoff bezogen) wirkt. Als Katalyt verwendet man meist Eisen (Ferrichlorid), manchmal Eisen und etwas Jod, seltener Antimon-, Schwefel- oder Phosphorverbindungen.

An Stelle des elementaren Chlors (Broms) verwendet man in gewissen Fällen Natriumhypochlorit in Gegenwart von Mineralsäure (Chlorierung von Acet-o-toluidin). Das Chlor in statu nascendi reagiert in solchen Fällen sehr energisch und ohne unerwünschte Nebenreaktionen.

Gelingt die Einführung des Halogens aus irgendeinem Grund nicht mit Chlor, oder tritt das Chlor nicht in jene Stelle des Moleküls, wo man die Substitution wünscht, dann greift man (selten!) zur Reaktion von SANDMEYER (siehe Beispiel auf S. 155).

Manchmal kann man durch einen Kunstgriff die Reaktion von SANDMEYER umgehen (sie ist ziemlich umständlich und teuer). Als Beispiel nenne ich die Darstellung des o-Chlortoluols aus p-Toluolsulfosäure (siehe S. 157 und D.R.P. 294638, FRDL. XII, 908).

Phenole kann man auch auf andere Art halogenieren. So entsteht aus Phenolat und Hypochlorit im wesentlichen (75—80%) o-Chlorphenol, während aus freiem Phenol und Sulfurylchlorid ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) im wesentlichen p-Chlorphenol entsteht (ca. 78%) (siehe S. 140 und FRDL. VII, 90, Anm.).

Spezialfälle der Chlorierung sind jene, bei denen eine Sulfogruppe durch Halogen ersetzt wird. Dieser Fall ist besonders wichtig in der Anthrachinonchemie, aber auch in der Benzolchemie ist er bekannt (siehe S. 225).

Mit diesen Reaktionen ist das Gebiet natürlich keineswegs erschöpft, aber die genannten Operationen bilden den Hauptbestandteil des Arbeitsgebietes des Zwischenproduktchemikers. Es werden in diesem Buch noch einige andere, weniger wichtige Reaktionen erwähnt, wie z. B. die *Alky-*

lierung von Aminen, die Einführung der Aldehydgruppe ( $-\text{CHO}$ ) nach SANDMEYER, die Phenylrierung. Obschon auch diese Reaktionen zum Teil in ganz großem Maßstab ausgeführt werden, ich denke besonders an die Darstellung der Alkyl- und Benzylaniline und -toluidine, so sind sie mengenmäßig doch bedeutend weniger wichtig als die vorher erwähnten Operationen.

Bei jeder technischen Operation muß sich der Chemiker immer vor Augen führen, daß es sich darum handelt, mit kleinstem Aufwande die größte Ausbeute zu erzielen. Mit den in der wissenschaftlichen Forschung erfolgreich angewandten Methoden gelangt man in der Technik oft nicht zum Ziel. Ferner ist zu bedenken, daß die zu fabrizierenden Produkte möglichst rein sein sollen, weil geringe Abweichungen in der Reinheit sehr oft bei der Fabrikation von Farbstoffen einen ganz unverhältnismäßig großen Verlust an Endprodukt bedingen. Daher sind die auf dem Markt erhältlichen sogenannten Zwischenprodukte oft chemisch rein, und die Ansprüche sind in den letzten Jahren bedeutend gestiegen.

### Einiges über die praktische Arbeit im organisch-technischen Laboratorium.

#### Allgemeines.

Man kann dem Anfänger im organisch-technischen Praktikum nicht genug in Erinnerung rufen, daß nicht nur im analytischen und im rein wissenschaftlichen, sondern ganz ebenso auch im technischen Laboratorium absolut *reinliches Arbeiten* erste Bedingung des Erfolges ist. Dies gilt sowohl für die benutzten Apparate und Gefäße wie für die verwendeten Substanzen. Dabei ist die Reinhaltung der Gefäße oft schwieriger als im analytischen Laboratorium, einmal, weil beim technischen Arbeiten viel mehr stark gefärbte und leider auch nicht selten harzige Substanzen zu behandeln sind, dann auch, weil öfters undurchsichtige Reaktionsgefäße benutzt werden, deren Reinheit nicht so leicht zu erkennen und deshalb besonders sorgfältig zu kontrollieren ist. Man gebe daher namentlich bei metallenen Apparaten wenn immer möglich solchen den Vorzug, die geöffnet und auseinandergenommen werden können und die in allen ihren Teilen leicht zugänglich sind. Wo dies nicht möglich ist, achte man ganz besonders darauf, daß das Gefäß *sofort* nach Entleerung gründlich gereinigt wird. Auch sonst ist sofortige Reinigung der benutzten Gefäße und Apparate zu empfehlen. Es gelingt so sehr oft, mit Wasser, namentlich mit heißem Wasser, allein, eventuell unter Zusatz von ganz wenig Säure oder Alkali eine tadellose Sauberkeit zu erzielen, während die einmal eingetrockneten und verkrusteten Rückstände sich viel schwieriger, oft nur mit Gewaltmitteln, wie etwa konz. Schwefelsäure und Chromsäure, wegbringen lassen. Sehr gute Dienste leisten in vielen Fällen die im Haushalt gebräuchlichen Reinigungspulver (wie „Vim“, „Krisit“ und

dergleichen), die namentlich ölige und teerige Verunreinigungen meist vorzüglich entfernen.

Wo der Chemiker seine Apparate nicht selber reinigt oder unter seiner direkten Aufsicht reinigen läßt, achte er streng darauf, daß keine Gefäße mit Resten von leicht brennbaren, explosiven oder stark giftigen Substanzen (wie z. B. Äther, Alkalimetalle, Natriumamid, Dimethylsulfat, Phosgen usw.) zur Reinigung gegeben werden. Durch Nichtbefolgung dieser Regel sind schon oft Unfälle entstanden, da das Reinigungspersonal die Gefahr nicht erkennen kann. Rückstände der genannten Art dürfen auch nicht in die Ausgüsse im Laboratorium entleert werden. Sie sind möglichst im Freien unschädlich zu machen.

Auch der *Arbeitsstisch* sollte immer *sauber* und möglichst frei gehalten werden. Es ist dann möglich, etwa verschüttete Substanzen wieder zusammenzunehmen und so noch manchen Versuch zu retten, der sonst nochmals von vorne begonnen werden müßte. Zur Schonung der Tischplatte sollte bei Versuchen, die ein länger dauerndes, starkes Erhitzen erfordern, der Brenner nicht direkt auf den Tisch, sondern auf eine feuerfeste und isolierende Unterlage (Asbest- oder Eternitplatte) gestellt werden. Nicht mehr gebrauchte Apparate sollen nicht am Arbeitsplatz stehen bleiben. Wo es die räumlichen Verhältnisse erlauben, ist es sehr zweckmäßig, größere Apparaturen außerhalb des eigentlichen Arbeitsplatzes aufzustellen und diesen für Reagenzglasversuche, Titrationen, Schmelzpunktsbestimmungen u. dgl. freizuhalten. *Alles zur Vornahme von Kontrollproben Nötige*: saubere und trockene Reagenzgläser, Glasstäbe und Glasröhren, kleine Trichter und Filter, die gebräuchlichsten Reagentien und Reagenzpapiere, *sollte immer am Arbeitsplatz bereit stehen*.

Mindestens so wichtig wie die Reinhaltung der Gefäße ist die Verwendung *reiner Materialien*. Während man aber im analytischen und im rein wissenschaftlichen Laboratorium, wo in der Regel nur kleine Substanzmengen in Betracht kommen und die Preisfrage keine Rolle spielt, die Benutzung chemisch reiner Chemikalien für selbstverständlich hält, ist deren Verwendung in der Technik aus Preisgründen meist nicht möglich. Auch im technischen Laboratorium ist man, um sich den Verhältnissen des Betriebs anzupassen, vielfach auf die Verwendung technisch zugänglicher Ausgangsmaterialien angewiesen. Man mache es sich aber zur Regel, bei der Herstellung *neuer* Produkte und bei der Ausarbeitung *neuer* Verfahren zunächst möglichst reine Substanzen zu benutzen, ohne Rücksicht auf deren Preis und technische Zugänglichkeit. Erst nachher versuche man, ob auch mit den technischen Materialien das gleiche Resultat erzielt werden kann.

Im übrigen sei noch auf folgende einzelne Punkte hingewiesen: Die in der organischen Industrie verwendeten *anorganischen Chemikalien* sind in den meisten Fällen in der Form, wie sie die Industrie liefert, brauchbar.

Doch gibt es sehr wichtige Ausnahmen. So darf bei der Nitrierung von freien primären Aminen in schwefelsaurer Lösung die benutzte Salpetersäure keine Stickoxyde enthalten (vgl. S. 159), bei manchen Diazotierungen kann die in der technischen Salzsäure enthaltene Schwefelsäure störend wirken, wenn sie mit dem verwendeten Amin ein schwerlösliches Sulfat bildet; bei Alkalischmelzen kann ein Gehalt von Chlorat im benutzten Ätzalkali zu unerwünschten Oxydationen und sogar zu Explosionen führen usw. In allen solchen Fällen muß man unbedingt Produkte verwenden, die von den betreffenden schädlichen Verunreinigungen frei sind. Man beachte auch, daß Produkte, die stark hygroskopisch (z. B. Oleum, Chlorsulfonsäure) oder leicht oxydabel (z. B. Sulfite und Bisulfite) oder sonst leicht zersetzlich sind (z. B. Hypochloritlösungen), nach längerem Lagern oft nicht mehr den angegebenen Gehalt an wirksamer Substanz besitzen; in solchen Fällen müssen sie vor dem Gebrauch unbedingt titriert werden.

Im Laboratorium benutzt man zweckmäßig auch für technische Arbeiten *destilliertes Wasser*, um Trübungen durch Abscheidung von Calciumsalzen zu vermeiden. Bevor man aber ein Verfahren auf den Betrieb überträgt, überzeuge man sich, daß ungereinigtes Wasser nicht stört. Andererseits kann Wasser als Verunreinigung in organischen Flüssigkeiten sehr schädlich sein, z. B. bei der Chlorierung von Nitrobenzol (vgl. S. 112). In solchen Fällen ist sorgfältiges Trocknen erforderlich, was bei hochsiedenden Flüssigkeiten vorteilhaft durch Destillieren unter Verwerfen des Vorlaufs erfolgen kann.

Viel schädlicher als in den anorganischen Chemikalien ist im allgemeinen die Anwesenheit von Verunreinigungen in den *organischen Ausgangsprodukten*. Hier genügen oft ganz geringe Mengen von Begleit-substanzen, um die Ausbeuten und den Reinheitsgrad der Endprodukte wesentlich zu verschlechtern. Daher bemüht sich die organische Industrie, ihre Zwischenprodukte in möglichst reiner Form herzustellen, und es sind in neuester Zeit darin bedeutende Fortschritte erzielt worden, so daß viele organische Zwischenprodukte heute in fast chemisch reiner Form zur Verfügung stehen. Dies gilt besonders von denjenigen Substanzen, die durch Destillation, eventuell im Vakuum, gereinigt werden. Dagegen ist bei allen Produkten, die durch Aussalzen isoliert werden müssen, ein Gehalt an anorganischen Salzen natürlich unvermeidlich. Für weitaus die meisten Verwendungszwecke ist aber dieser *Salzgehalt* unschädlich. Nur muß man selbstverständlich bei der Bemessung der anzuwendenden Mengen darauf Rücksicht nehmen. Von allen salzhaltigen Ausgangsmaterialien sollte der Reingehalt bestimmt werden. Bei primären Aminen kann dies durch Titration mit Nitritlösung, bei allen Substanzen, die mit Diazoverbindungen zu kuppeln vermögen, durch Titration mit einer Diazoverbindung geschehen. Bei anderen Produkten müssen dem je-

weiligen Fall angepaßte Methoden benutzt werden (vgl. Analytischen Teil).

Meist stößt sich der Anfänger besonders an der mehr oder weniger starken *Färbung*, welche technische Produkte, die in ganz reiner Form farblos sein sollten, oft aufweisen. In der Regel ist diese Färbung für die technische Verwendung ohne Bedeutung. Nur wenn sie auffallend stark ist und eine eingetretene Zersetzung oder Oxydation verrät, kann sie eine Reinigung notwendig machen. Viel schlimmer ist aber die äußerlich meist nicht wahrnehmbare Anwesenheit von isomeren oder sonst nahestehenden Verbindungen (z. B. Mono- in Disulfosäuren oder umgekehrt). So liefert z. B. m-Phenylendiamin, das nur wenige Prozente des o- und p-Isomeren enthält, als Komponente für Azofarbstoffe viel schlechtere Farbstoffausbeuten und unreinere Farbstoffe als die reine m-Verbindung. Im Gegensatz zu letzterer ist es auch schlecht haltbar (vgl. S. 108 u. 112). Die Methoden zur Prüfung der organischen Ausgangsmaterialien auf Reinheit und zu ihrer Reinigung sind die gleichen, wie sie weiter unten für die Reinigung und Reinheitskontrolle der Endprodukte beschrieben sind (vgl. S. 40 ff.).

### Mengenverhältnisse, Wägungen.

Man arbeitet im organisch-technischen Laboratorium fast immer mit *molekularen Mengen*, was alle Berechnungen außerordentlich vereinfacht. Bei der Darstellung von Endprodukten ist die meist benutzte Einheit  $\frac{1}{10}$ , bei großen Molekülen auch  $\frac{1}{20}$  Grammolekül. Diese Mengen genügen z. B. bei Farbstoffen zu einer ersten Prüfung auf ihre färberischen Eigenschaften, und sie erlauben eine hinreichend genaue Bestimmung der Ausbeuten, vorausgesetzt daß die Wägungen auf 0,1 g genau durchgeführt werden, was mit den üblichen Hornwagen ohne weiteres möglich ist. Für mehr qualitative Vorversuche können auch kleinere Mengen (0,01—0,02 Mol) genügen. Bei der Herstellung von Ausgangsmaterialien oder Zwischenprodukten, die zu mehreren Versuchen weiter benutzt werden sollen, geht man meist von 1 oder 2 Mol aus. Bei solchen Mengen genügt es dann, auf 1 g genau zu wägen. Der technische Chemiker gewöhne sich von Anfang an, *alle* benutzten Substanzen — auch z. B. bei Neutralisationen u. dgl. — zu wägen oder zu messen und nicht einfach aus der Vorratsflasche einzugießen. Er notiere auch die gebrauchten Mengen in sein Laboratoriumsbuch; wenn er später den Versuch wiederholen muß, wird er über diese Angaben sehr froh sein.

Viele Reaktionen werden durch einen Überschuß eines der Reaktions Teilnehmer begünstigt. Sehr oft aber ist die Anwendung genau stöchiometrischer Mengenverhältnisse unbedingt erforderlich. In solchen Fällen ist es, namentlich für Reihenversuche, bequem, die nötigen Reagentien

in Form genau eingestellter Lösungen bereitzuhalten, die 1 Mol der Substanz z. B. in 100, 200, 500 oder 1000 cm<sup>3</sup> enthalten.

Bei Versuchen, die eine besondere, nur in einer Größe vorhandene Apparatur benötigen, ist die in Arbeit zu nehmende Menge natürlich dem Fassungsvermögen dieser Apparatur anzupassen.

Bei Benutzung kristallwasserhaltiger, salzhaltiger, feuchter oder sonstwie verunreinigter Ausgangsstoffe muß deren Reingehalt bestimmt werden. Einige dazu verwendbare Methoden sind im Analytischen Teil beschrieben. Das Resultat solcher Bestimmungen wird zweckmäßig nicht in Prozenten ausgedrückt, sondern durch Angabe der Menge ( $M$ ) Rohprodukt, in welcher 1 Mol der reinen Substanz enthalten ist. Z. B. bedeutet  $M = 382$  bei einer technischen H-Säure, daß 382 g dieses technischen Produkts 1 Mol wirkliche H-Säure enthalten. Man weiß also ohne irgendwelche Rechnung, daß man für einen Versuch mit  $\frac{1}{10}$  Mol 38,2 g nehmen muß, und zwar ganz unabhängig davon, ob die freie Säure oder irgendein Salz davon vorliegt, ob das Produkt Kristallwasser enthält oder nicht.

#### Laboratoriumsjournal, Berichte.

Für den technischen Chemiker ist eine genaue Buchführung über alle von ihm durchgeführten Versuche unerlässlich. Schon der Studierende gewöhne sich daher von Anfang an daran, alle ausgeführten Arbeiten in sein *Laboratoriumsheft* einzutragen. Dabei soll er nicht die benutzten Vorschriften wörtlich abschreiben, sondern er soll die Arbeitsweise beschreiben, die er *tatsächlich* befolgt hat, und zwar so exakt, daß er an Hand dieser Notizen jederzeit imstande ist, den Versuch in genau gleicher Weise zu wiederholen, ohne neuerdings einzelne Bedingungen ausprobieren zu müssen. Dazu gehört vor allem eine genaue Angabe der angewandten Mengen, der eingehaltenen Temperaturen und Reaktionszeiten, aber auch der benutzten Apparatur nach Art und Größe. Zu notieren sind auch alle bei der Reaktion gemachten Beobachtungen, wie z. B. Entstehung oder Verschwinden einer Färbung oder eines Niederschlags, Auftreten einer Gasentwicklung, spontane Temperaturerhöhung usw. Insbesondere ist auch anzugeben, wie der Gang der Reaktion kontrolliert, wie ihr Ende festgestellt, wie die Reinheit der Produkte geprüft wurde usw.

Nach Beendigung einer Arbeit sollte darüber ein *Bericht* verfaßt werden, der die erhaltenen Resultate kurz zusammenfaßt und die am vorteilhaftesten befundene Arbeitsweise beschreibt. Auch diese Beschreibung sollte so eingehend sein, daß jeder Chemiker an Hand derselben den Versuch in genau gleicher Weise wiederholen kann.

#### Apparatur.

Es gab eine Zeit, wo man in den Unterrichtslaboratorien der technischen Chemie bestrebt war, die Studierenden an die Benutzung möglichst

primitiver, aus einfachsten Bestandteilen selbst zusammengestellter Apparate zu gewöhnen. Nach heutiger Auffassung soll nicht der einfachste, sondern der zweckmäßigste, Zeit und Arbeit sparende Apparat benutzt werden. Bei gleicher Leistungsfähigkeit wird allerdings selbstverständlich der einfacheren Apparatur der Vorzug gegeben werden. Unnötige Komplikationen, deren Aufwand in keinem Verhältnis zu ihrem Vorteil steht, sollen vermieden werden. Nach wie vor ist es aber sehr wünschenswert, daß sich der technische Chemiker im Notfall auch mit einfachsten Mitteln zu behelfen wisse. Es ist z. B. außerordentlich wertvoll, wenn er eine bescheidene Fähigkeit im Glasblasen besitzt und sich einfache Apparaturen selber aus einigen Glasröhren zusammenschmelzen kann.

### Rührapparate.

Bei vielen Reaktionen der organisch-technischen Chemie ist ständiges, wirksames Rühren des Reaktionsgemisches zur Erzielung guter Resultate unbedingt erforderlich. Das ist ganz besonders der Fall, wenn eine oder mehrere der reagierenden Substanzen in der Reaktionsflüssigkeit nicht gelöst, sondern nur suspendiert sind, sei es in fester oder flüssiger Form. Auch wenn ein Niederschlag während der Reaktion entsteht, ist Rühren von Vorteil, weil die Kristallisation dadurch gefördert und die Bildung stark übersättigter Lösungen, die dann auf einmal erstarren können, vermieden wird. Notwendig ist gutes Rühren selbst bei homogenen Flüssigkeiten in allen Fällen, wo während der Reaktion ein Reaktionsteilnehmer langsam zugesetzt wird, damit sich dieser sofort in der ganzen Masse gleichmäßig verteilt und nicht stellenweise im Überschuß auftreten kann. Ganz besonders wichtig ist dies bei stark exothermen Reaktionen, z. B. bei Nitrierungen, wo ein lokaler Überschuß an Reagens zu heftigen Reaktionen und selbst zu Explosionen führen kann.

Da die organischen Reaktionen gewöhnlich längere Zeit erfordern, ist ein Rühren von Hand, wie es im analytischen Laboratorium oft genügt, in der Regel ausgeschlossen. Man muß sich *mechanischer Rührvorrichtungen* bedienen, für deren Antrieb im Laboratorium eine kleine Wasserturbine meist genügt, vorausgesetzt daß der Wasserdruck mindestens 2 Atm. beträgt. Bei größerem Kraftbedarf, z. B. zum Antrieb von raschgehenden Reduktionsrührwerken oder von Rührautoklaven, die recht viel Kraft brauchen, verwendet man einen Elektromotor, wobei man vorteilhaft an einer langen Triebwelle verschiedene Apparate gleichzeitig in Betrieb setzen kann.

Die Art des Rührers selbst hängt ab einmal von der Beschaffenheit des Reaktionsgemisches und dann von Form und Material des Gefäßes, in welchem der Rührer laufen soll.

Am bequemsten ist natürlich die Verwendung offener Gefäße, wie z. B. Bechergläser, Emailtöpfe, Schalen, offene Kessel usw. Sie sind aber

nur brauchbar, wenn kein erheblicher Verlust an Substanz oder an Lösungsmittel durch Verdampfen zu befürchten ist und wenn keine Dämpfe oder Gase entwickelt werden, die wegen Giftigkeit, Brennbarkeit, üblen Geruchs usw. absorbiert oder in den Abzug geleitet werden müssen. Dabei beachte man, daß sehr viele der in der organischen Industrie benutzten Zwischenprodukte, wie z. B. Nitrobenzol, Anilin, Dinitrobenzol, Dinitrochlorbenzol, Nitranilin, Phenol usw. starke Gifte sind, die nicht nur durch den Magen, sondern auch durch die Haut und in Dampf- oder Staubform durch die Lungen vom Körper aufgenommen werden können. Offene Gefäße sind auch dann ungeeignet, wenn der Luftzutritt zu vermeiden ist, sei es daß der Luftsauerstoff, sei es daß die in der Luft enthaltene Feuchtigkeit oder Kohlensäure schädlich sei.

Wo aus einem der angeführten Gründe offene Gefäße nicht verwendet werden können, benutzt man gewöhnlich mit einem Deckel versehene Kessel oder Rundkolben — oft in Form von Drei- oder Fünfhalskolben —, die mit einem Rückflußkühler oder Steigrohr zur Kondensation von Dämpfen versehen oder mit einem Absorptionsgefäß zur Zurückhaltung giftiger oder lästiger Gase verbunden sind. Wenn nur geringe Gasmengen entwickelt werden, kann auch deren Abführung in einen gut wirkenden Abzug genügen. Abgesehen von den Fällen, wo unter Druck gearbeitet werden soll, muß natürlich auch die sogenannte geschlossene Apparatur eine Öffnung besitzen, die den Druckausgleich ermöglicht. Diese Öffnung kann nötigenfalls mit einem Chlorcalcium- oder Natronkalkrohr zur Fernhaltung von Luftfeuchtigkeit bzw. Kohlensäure versehen werden. Oft genügt es auch, den Luftzutritt durch eine capillar ausgezogene Glasspitze oder einen Wattebausch zu erschweren.

Bezüglich des *Gefäßmaterials* ist folgendes zu sagen: Nur Metallgefäße sind brauchbar für Reduktionen mit Eisen in schwach saurer Lösung nach BÉCHAMP, für Alkali- und Polysulfidschmelzen u. dgl., ferner für Operationen unter hohem Druck, sofern nicht ganz kleine Substanzmengen in Betracht kommen, die im Einschmelzrohr behandelt werden können. Weiterhin ist man im allgemeinen auf Metall angewiesen für Apparate, deren Fassungsvermögen etwa 6—8 l übersteigt. Für alle anderen Fälle sind Glasgefäße in der Regel verwendbar, namentlich seit man im Pyrexglas und ähnlichen Glassorten ein gegen Temperaturdifferenzen beständiges, chemisch und mechanisch genügend resistentes Material zur Verfügung hat, aus dem z. B. Drei- und Fünfhalskolben und kompliziertere Apparate von nicht gar zu zerbrechlicher Beschaffenheit hergestellt werden können.

Die Verwendung von durchsichtigen Glasgefäßen hat im Laboratorium den großen Vorteil, daß die Reaktion in ihrem ganzen Verlauf genau beobachtet werden kann. Es empfiehlt sich daher namentlich bei Reaktionen, die man zum erstenmal ausführt, nach Möglichkeit Glas-

gefäße zu benutzen. Andererseits ist es für den technischen Chemiker sehr wertvoll, wenn er sich schon im Laboratorium angewöhnt, auch mit undurchsichtigen Apparaten zu arbeiten, die denen des Betriebs nachgebildet sind, und den Reaktionsverlauf durch Entnahme von Proben zu kontrollieren, wie dies auch im großen geschehen muß.

In den Hochschullaboratorien ist es üblich, als *Rührer mehrfach gebogene Glasstäbe* zu benutzen, wie sie z. B. in den Abb. 19 (S. 98) und 20 (S. 101) dargestellt sind. Solche Rührer, die man sich leicht selbst herstellen kann, sind für leichtbewegliche Flüssigkeiten gut brauchbar. Für breiförmige Gemische sind sie aber zu wenig wirksam. Bei letzteren müssen mehr flächenförmige Rührer zur Anwendung gelangen.

Als solche verwendet man in den Laboratorien der Technik für offene Gefäße vielfach etwa 5 cm breite und 40 cm lange, *rechteckige Platten* von dickem, zweckmäßiger

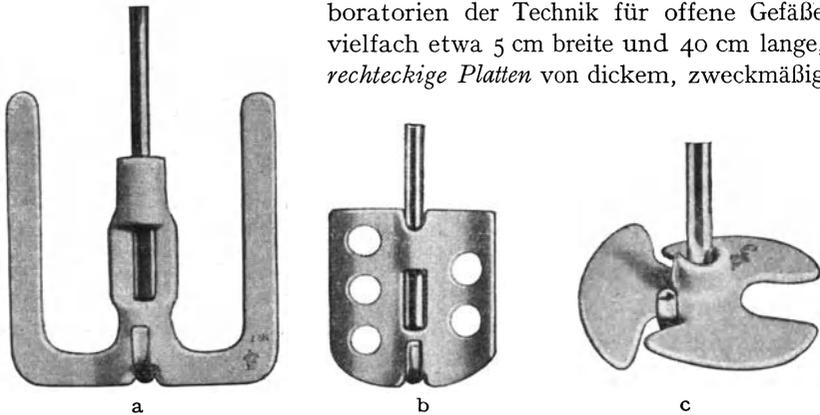


Abb. 1. Porzellanrührer zum Einhängen an einen gebogenen Glasstab.

geripptem Glas, die in einem gabelförmigen Halter durch zwei Schrauben befestigt werden. Sie sind leicht sauber zu halten, bewirken eine sehr energische Durchmischung und erlauben, durch mehr oder weniger starke Schrägstellung die Rührintensität auch bei gleichbleibender Tourenzahl weitgehend zu regulieren. Ein Nachteil ist ihre große Zerbrechlichkeit.

Weniger zerbrechlich und sehr bequem sind die in neuerer Zeit in den Handel gebrachten *Rührschaufeln aus Porzellan*, die einfach in einen umgebogenen Glasstab eingehängt werden können und die in verschiedenen Größen und Formen erhältlich sind (vgl. Abb. 1, a—c, S. 17).

Wenn es sich vor allem darum handelt, einen schweren Bodenkörper aufzuwirbeln, wie z. B. Eisenpulver oder Zinkstaub, kann auch ein *propellerförmiger Rührer* gute Dienste leisten, wie er z. B. auf Abb. 17 (S. 92) dargestellt ist, vorausgesetzt, daß er ganz bis auf den Boden des Gefäßes geht und diesen möglichst vollständig bestreicht. Unter der gleichen Bedingung sind aber auch anker- oder schaufelförmige Rührer gut brauchbar.

Bei geschlossenen Kesseln ist in der Regel ein geeigneter Rührer eingebaut, der meist ankerförmig gestaltet ist und der ganz bis an den Boden und die Wand des Kessels reicht (vgl. Abb. 36b, S. 315).

Am schwierigsten ist ein wirksames Rühren im Glaskolben (Rundkolben, Dreihalskolben u. dgl.) zu erreichen, weil der verhältnismäßig enge Hals die Einführung eines genügend breiten Rührers verhindert. Man hat für solche Fälle besondere Rührerformen konstruiert, die auch bei geringem Durchmesser ein intensives Rühren gestatten sollen; dahin gehören der *Propellerrührer* (Abb. 6a, S. 68), der *Zentrifugalrührer* mit beweglich angebrachten, bei der Rotation sich spreizenden Rührarmen, der WITTSche *Glockenrührer* usw. Alle derartigen Apparate rühren bei genügender Tourenzahl sehr intensiv, solange eine homogene, leichtbewegliche Flüssigkeit vorliegt. Sie versagen aber bei stark viskosen und ganz besonders bei breiförmigen Gemischen. Hier bewährt sich am besten eine ganz einfache, möglichst bis an den Kolbenrand reichende *Glas-schau-fel* (vgl. Abb. 6b, S. 68), die man sich selbst durch spiralförmiges Aufrollen und Plattquetschen eines Glasstabendes herstellen kann.

Man beachte, daß ein wirklich intensives Rühren nur möglich ist, wenn das Gefäß nicht zu hoch angefüllt ist. Bei offenen Gefäßen von größerem Durchmesser, namentlich bei Schalen und flachen Kesseln gerät die Flüssigkeit beim Rühren leicht in eine wellenförmige Bewegung, die sie über den Rand des Gefäßes hinausschleudern kann. Man muß in solchen Fällen einen „*Wellenbrecher*“ einsetzen. Als solcher genügt im Laboratoriumsmaßstab meist ein nahe am Rand des Gefäßes senkrecht eingespannter, dicker Glasstab.

Über die Konstruktion und Verwendung von *Autoklaven* vgl. den besonderen Abschnitt M, S. 330ff.

#### Filtration.

Während im analytischen Laboratorium in der Regel praktisch unlösliche Niederschläge zu filtrieren sind, die mit beliebigen Flüssigkeitsmengen gewaschen werden können, sind die organischen Produkte größtenteils in den benutzten Lösungsmitteln mehr oder weniger leicht löslich. Es stellt sich daher immer wieder die Aufgabe, die anhaftende Mutterlauge *unter Verwendung von möglichst wenig Waschflüssigkeit* möglichst vollständig zu entfernen. Dazu ist die Filtration unter dem Einfluß der Schwerkraft allein wenig geeignet. Man benutzt daher in der organischen Technik vorwiegend Filtrationsmethoden, bei denen ein erheblicher Druckunterschied zwischen Ober- und Unterseite des Filters zur Wirkung gelangt. Dieser Druckunterschied kann erzeugt werden durch Überdruck über dem Filter oder durch Unterdruck (Saugen) unter dem Filter.

Im chemischen Betriebe wird die erstere Methode bevorzugt, und zwar vor allem in Form der *Filterpresse*, bei welcher der Überdruck durch kom-

primierte Luft erzeugt wird (vgl. Abschnitt L, S. 328ff.). Die Filterpresse ist aber im Laboratoriumsmaßstab nicht anwendbar.

Dagegen läßt sich die *Filterzentrifuge*, bei welcher die Zentrifugalkraft den Überdruck liefert, auch für Substanzmengen verwenden, wie sie im technischen Laboratorium üblicherweise verarbeitet werden. Die Filtrierzentrifuge besteht aus einem zylindrischen, unten geschlossenen, oben offenen, auf der Mantelfläche siebartig durchlöcherten „Korb“ aus Metall oder Porzellan, der in rasche Rotation versetzt werden kann, und einem ihn umgebenden „Mantel“ von gleicher Form, der die ausgeschleuderte Flüssigkeit aufnimmt. Zur Filtration wird der Korb auf der Innenseite mit einem passenden Filtertuch ausgekleidet. Bei genügender Tourenzahl kann die anhaftende Flüssigkeit mit großer Kraft aus dem Niederschlag ausgeschleudert werden, so daß dieser in fast trockenem Zustand zurückbleibt. Die Filtrierzentrifuge eignet sich aber nur für grobkörnige Substanzen. Feine Niederschläge gehen durch das Filter durch oder werden zu einer dichten Masse zusammengepreßt, die keine Flüssigkeit mehr durchläßt. Letzteres ist besonders auch der Fall bei blättchenförmigen Kristallisationen. Die Produkte der organischen Industrie, die mit Vorteil durch Schleudern filtriert werden können, sind daher nicht allzu zahlreich. Die besten Dienste leistet die Zentrifuge bei der Trennung von Isomeren, von denen das eine beim Erkalten des flüssigen Gemisches erstarrt (vgl. z. B. o- und p-Nitrochlorbenzol, S. 88).<sup>1</sup>

Die andere Methode der Druckdifferenzerzeugung, das Saugen unter dem Filter, ist im Betrieb nur bei gut kristallisierten und genügend groben Niederschlägen anwendbar. Bei der im großen erforderlichen Höhe der Filterschicht würden sehr feine Niederschläge die Filtration allzusehr verlangsamen. Im Laboratorium, wo höchstens Schichthöhen von wenigen Zentimetern in Betracht kommen, ist das *Saugfilter*, die *Nutsche* (vgl. Abb. 13, S. 80) viel allgemeiner brauchbar. Immerhin versagt sie auch im Laboratoriumsmaßstab bei weichen, harzigen oder gelatinösen Produkten und auch bei sehr feinkristallinen Niederschlägen, die zuerst durchs Filter gehen und es nachher meist verstopfen. Schwierigkeiten bieten auch hier blättchenförmige Niederschläge, die sich gern zu einer undurchlässigen Schicht auf dem Filter zusammenlegen. Man kann hier einigermaßen abhelfen, indem man eine recht große Nutsche nimmt, so daß die Filterschicht sehr dünn wird, und indem man während des Aufgießens der Suspension nur ganz schwach saugt und stets rührt, um ein dichtes Festsetzen des Niederschlags möglichst zu verhindern.

<sup>1</sup> Man verwechsle die Filtrierzentrifuge nicht mit der namentlich im biochemischen Laboratorium vielverwendeten Sedimentierzentrifuge, durch welche allerfeinste Niederschläge nicht filtriert, sondern an die Gefäßwand angepreßt und so von der Flüssigkeit getrennt werden.

Als Filtermaterial verwendet man für grobkörnige Niederschläge Filtertuch, für feinkörnige Filterpapier. Für sehr feine Niederschläge, die Neigung haben, durchs Filter durchzugehen, kann man das Filterpapier doppelt oder dreifach nehmen; auch gehärtetes Filterpapier leistet manchmal gute Dienste. Bei größeren Saugtrichtern empfiehlt es sich, auf das Papierfilter noch ein Tuchfilter zu legen, welches das Reißen des Papiers verhütet und die Ablösung des Niederschlags vom Filter erleichtert. Tuch- und Papierfilter sollten genau so groß sein wie der Boden des Saugtrichters und nicht an der Wand desselben aufstehen, sonst bilden sich leicht Falten, hinter denen etwas Niederschlag ins Filtrat gelangen kann. Für stark saure Flüssigkeiten, die Papier und Baumwolle angreifen, kann man Wollfilz anwenden. Bequemer und selbst für konz. Säuren anwendbar sind die in neuerer Zeit in den Handel kommenden Nutschen aus Sinterglas, die in verschiedener Porenweite erhältlich sind.

Um auf der Nutsche ein möglichst wirksames Auswaschen mit möglichst wenig Waschflüssigkeit zu erzielen, ist es von größter Wichtigkeit, daß die im Saugkuchen zurückgehaltene Mutterlauge vor jedem Aufgießen von Waschflüssigkeit möglichst vollständig entfernt wird. Dies erreicht man, indem man, nachdem die Hauptmenge des Filtrats abgelautet ist, immer wieder im Saugkuchen rührt und stochert, um eine möglichst dichte Zusammenlagerung der einzelnen Niederschlagspartikeln zu erreichen, und durch wiederholtes Glattstreichen mit dem Spatel dafür sorgt, daß keine Spalten oder Risse im Saugkuchen entstehen können. Schließlich unterstützt man die Saugwirkung, indem man den Saugkuchen mit dem Pistill oder mit einem umgekehrten Glasstopfen kräftig ausdrückt. Erst wenn trotz all dieser Maßnahmen keine Flüssigkeit mehr abtropft, gießt man — und zwar bei abgestelltem Vakuum — die Waschflüssigkeit auf und läßt sie vom Saugkuchen, der wie ein Schwamm wirkt, weitgehend einsaugen. Nachdem dies geschehen ist, stellt man das Vakuum wieder an und saugt die Flüssigkeit unter ständigem Verstreichen und Ausdrücken des Niederschlags so vollständig als möglich ab. Das abwechselnde Aufgießen und Absaugen einer geringen Menge von Waschflüssigkeit, das sogenannte „Decken“ wird in gleicher Weise wiederholt, bis die Verunreinigungen im gewünschten Maße entfernt sind. Erheblich begünstigt wird der Erfolg dieser Operation durch die Wahl eines Saugtrichters von richtiger Größe. Der scharf abgesaugte Saugkuchen darf ihn nicht bis zum obersten Rand füllen, sondern muß noch genügend Platz zum Aufgießen der Waschflüssigkeit übrig lassen. Andererseits darf der Niederschlag auch keine allzu dünne Schicht bilden, weil sonst unverhältnismäßig viel Waschflüssigkeit benötigt wird und auch die Bildung von Rissen oder Löchern schwerer zu vermeiden ist.

Niederschläge, die so feinkristallinisch sind, daß sie trotz aller Sorgfalt durch die Nutsche durchgehen oder sie verstopfen, filtriert man am besten

durch ein großes *Faltenfilter*. Da in diesem Fall sehr viel Flüssigkeit im Niederschlag zurückgehalten wird, breitet man das Filter samt Inhalt nach beendetem Auswaschen auf eine poröse Unterlage aus, z. B. auf eine dicke Lage von billigem Filterpapier (Pflanzenpapier) und verstreicht den Niederschlag möglichst gleichmäßig. Wenn so viel Flüssigkeit eingesaugt ist, daß der Rückstand eine konsistente Paste bildet, läßt sich diese meistens ohne allzu große Schwierigkeit durch Abklatschen vom Filter trennen. Da sie in dieser Form immer noch viel Mutterlauge enthält, entfernt man diese durch Pressen unter der *Spindelpresse* (vgl. Abb. 21, S. 101). Zu diesem Zweck wird der Niederschlag zuerst in ein gewöhnliches Filtertuch, dann in ein dichtes „Preßtuch“ eingeschlagen, das den Preßdruck auszuhalten vermag. Das Pressen hat ganz langsam zu erfolgen, am Anfang ohne jeden größeren Kraftaufwand. Die Flüssigkeit muß Zeit haben, sich zwischen den Niederschlagspartikeln und durch das Filter- und Preßtuch hindurch einen Weg zu bahnen, sonst entsteht ein so hoher hydrostatischer Druck, daß das Tuch reißt oder der Niederschlag durch das Tuch hindurchgetrieben wird. Erst am Schluß, wenn nur noch ganz wenig Flüssigkeit vorhanden ist, zieht man die Presse mit aller Kraft an.

Amorphe, weichflockige bis gelatinöse Niederschläge bieten bei der Filtration die größten Schwierigkeiten. Oft eignet sich dafür am besten ein Filtertuch, das man nach Art eines glatten Papierfilters vierfach zusammenlegt und in einen gewöhnlichen Glastrichter einsetzt. Der Niederschlag kann dann direkt in diesem Filtertuch ausgepreßt werden, was besonders langsam und vorsichtig zu geschehen hat.

Die Filtration geht in der Wärme immer viel schneller als in der Kälte, weil die Viskosität bei höherer Temperatur geringer ist. In allen Fällen, wo die Beständigkeit der Substanz und die Löslichkeitsverhältnisse es erlauben, wird man daher heiß filtrieren.

Im übrigen hängt die Filtrierbarkeit in hohem Maße von den physikalischen Eigenschaften des Niederschlags und diese wieder von den Fällungs- oder Kristallisationsbedingungen ab. Sehr oft ist es von Vorteil, die Fällung oder Kristallisation bei erhöhter Temperatur und unter Rühren vorzunehmen. Oft ist auch der Zusatz von Salzen von Vorteil, sowie die Einhaltung eines bestimmten Aciditäts- oder Alkalitätsgrades. In manchen Fällen erfolgt die Abscheidung am besten in genau neutraler Lösung. Die Verhältnisse sind aber von Fall zu Fall so verschieden, daß sich allgemein gültige Regeln nicht aufstellen lassen.

### Destillation.

Die Destillation ist, wo sie anwendbar ist, das billigste Verfahren zur Isolierung und Reinigung der Reaktionsprodukte. Sie kann im besonderen bezwecken:

- a) Abtrennung des Lösungsmittels,
- b) Reinigung eines schon annähernd einheitlichen Reaktionsprodukts (Rektifikation),
- c) Trennung mehrerer Reaktionsprodukte von verschiedenem Siedepunkt (fraktionierte Destillation).

Nach der Art der Ausführung unterscheidet man:

- 1. Destillation unter gewöhnlichem Druck,
- 2. Destillation unter vermindertem Druck (Vakuumdestillation),
- 3. Destillation mit Wasserdampf.

*1. Destillation unter gewöhnlichem Druck.*

a) **Abdestillieren des Lösungsmittels.** Im allgemeinen siedet das Lösungsmittel sehr viel tiefer als das davon zu trennende Produkt. Eine besondere Fraktioniervorrichtung ist daher meist nicht nötig. Immerhin können Produkte, die mit Wasserdampf flüchtig sind, auch von niedriger siedenden Lösungsmitteln etwas mitgerissen werden. In solchen Fällen ist die Anwendung eines einfachen Fraktionieraufsatzes, z. B. eines mit Glasperlen gefüllten HEMPEL-Aufsatzes, empfehlenswert. Die Form des Destillationsgefäßes spielt keine Rolle. Oft kann man das Lösungsmittel direkt aus dem Gefäß abdestillieren, in welchem die Reaktion erfolgt ist. In anderen Fällen kann es zweckmäßig sein, das Lösungsmittel aus dem Kolben abzudestillieren, aus welchem nachher das Hauptprodukt rektifiziert werden soll. In diesem Fall bringt man, um nicht unverhältnismäßig große Gefäße benutzen zu müssen, nicht von vornherein die ganze Lösung in den Kolben, sondern man läßt sie aus einem Tropftrichter einfließen in dem Maß, wie sie abdestilliert. Ist der Destillationsrückstand bei gewöhnlicher Temperatur fest, so empfiehlt sich die Wahl eines weithalsigen Destillationsgefäßes, um die Entleerung zu erleichtern.

Als Heizquelle benutzt man bei niedrigsiedenden und namentlich bei leichtbrennbaren Lösungsmitteln (z. B. Alkohol, Benzol und besonders Äther) ein durch Dampf oder elektrisch geheiztes Dampfbad. Größere Mengen derartiger Flüssigkeiten sollten immer in einem besonderen „Ätherzimmer“ destilliert werden, in welchem keine offene Flamme vorhanden ist und auch nicht geraucht werden darf. Wo man gezwungen ist, Äther od. dgl. auf einem durch offene Gasflamme geheizten Wasserbad abzudestillieren, verbinde man die Vorlage luftdicht einerseits mit dem Kühler, andererseits mit einem Schlauch, der bis auf den Laboratoriumsboden reicht; dadurch wird verhindert, daß unkondensierte Ätherdämpfe auf den Arbeitstisch und in die Nähe der Flamme gelangen können. Über 100° siedende Lösungsmittel werden in der Regel aus einem Ölbad abdestilliert, das etwa 20—30° über den Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzt wird. Sehr hochsiedende Lösungsmittel, wie z. B. Nitrobenzol, werden zweckmäßig im Vakuum oder mit Wasserdampf abdestilliert.

Lösungen, die bei der Vorbehandlung Wasser haben aufnehmen können, werden zweckmäßig *vor* dem Abdestillieren des Lösungsmittels *getrocknet*, indem man sie einige Stunden, am besten über Nacht, über einem der bekannten Trockenmittel ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{CaO}$  usw.) stehen läßt. Das Trockenmittel ist so zu wählen, daß es sich im Lösungsmittel nicht löst und mit keinem der vorhandenen Produkte irgendwie reagieren kann. So sind  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{ZnCl}_2$  für Amine,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$  usw. für Säuren unbrauchbar. Das indifferente  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kann fast immer benutzt werden, muß aber, um gut wirksam zu sein, frisch entwässert sein. Vor dem Abdestillieren filtriert man vom Trockenmittel ab, weil sonst beim Erwärmen das aufgenommene Wasser wieder abgegeben werden könnte.

Beim Erhitzen von Flüssigkeiten in glattwandigen, also besonders in Glasgefäßen, tritt sehr leicht Siedeverzug ein, worauf dann ein plötzliches, sehr heftiges Aufkochen, sog. „Stoßen“, erfolgt. Dabei kann leicht der Stopfen verjagt oder Flüssigkeit zum Kühler herausgeschleudert werden, und es können nicht nur Substanz- und Zeitverluste, sondern bei leicht brennbaren Flüssigkeiten auch Brände entstehen. Man vergesse daher nie, beim Destillieren aus Glasgefäßen, aber auch beim Kochen am Rückflußkühler, *Siedesteinchen* (etwa erbsengroße Stücke von Tonscherben oder von Bimsstein) oder ein *Siedestäbchen* (etwa zündholz dickes Stäbchen von porösem Holz, das aufrecht in den Kolben gestellt wird und bis in dessen Hals hinaufreicht) in den Kolben zu geben. Holzstäbchen haben den Vorteil, daß sie nach beendeter Destillation, auch bei etwaiger Kristallisation des Rückstandes, leicht herausgenommen werden können; sie sind aber selbstverständlich nur für Flüssigkeiten verwendbar, die Holz nicht angreifen.

Als *Kühler* verwendet man für niedrigsiedende Lösungsmittel am besten einen Schlangenkühler, der sehr energisch kühlt und wenig Platz braucht. Hat man keinen solchen zur Verfügung, so benutzt man zweckmäßig einen genügend langen, abwärts gerichteten Rückflußkühler. Bei etwas höherem Siedepunkt genügt ein gewöhnlicher LIEBIGScher Kühler, für noch höher siedende Lösungsmittel ein einfaches Kühlrohr.

Die Verbindung des Kühlers mit dem Destillationsgefäß erfolgt am bequemsten durch *Gummistopfen*. Doch beachte man, daß diese durch manche Lösungsmittel (z. B. Benzol, Ligroin usw.) angegriffen werden, wodurch nicht nur eine Beschädigung des Stopfens, sondern auch eine Verunreinigung der Substanz eintreten kann. In solchen Fällen benutzt man *Korkstopfen*, die vor dem Bohren sorgfältig zu pressen sind. Bei Gegenwart von Dämpfen, die Gummi und Kork angreifen, ist ein *eingeschliffener Kühler* zweckmäßig.

Wasser als Lösungsmittel wird in der Regel — sofern es nicht dampfflüchtige Produkte enthält — nicht abdestilliert, sondern offen verdampft.

Dies sollte immer unter Rühren geschehen. Die Verdampfung wird wesentlich beschleunigt, wenn die Dämpfe durch einen Luftstrom rasch entfernt werden. Dies kann dadurch erfolgen, daß man bei Verwendung einer Porzellanschale od. dgl. einen Holzpropeller über derselben kreisen läßt, bei Benutzung eines Becherglases oder eines ähnlichen Gefäßes durch ein Glasrohr einen Luftstrom dicht über der Oberfläche bläst oder saugt. Es gelingt so, schon ohne eigentliches Kochen bei Temperaturen von 80—90° ein rasches Verdampfen zu erzielen. Dieses Verfahren ist natürlich nicht anwendbar bei Gegenwart leicht oxydierbarer Substanzen. In solchen Fällen wird das Eindampfen am besten im Vakuum vorgenommen (siehe dort).

**b) Rektifikation.** Hier handelt es sich meistens um Substanzen von höherem Siedepunkt, so daß eine intensive Kühlung nicht nötig ist. Um die Berührung der Dämpfe mit Gummi oder Korkstopfen möglichst zu vermeiden, benutzt man als Destillationsgefäß zweckmäßig einen *Fraktionierkolben* mit langem Ansatzrohr, das für die Kühlung oft genügt. Nötigenfalls kann man einen LIEBIGSchen Kühler oder ein Kühlrohr anschließen, oder man kann über das Ansatzrohr einen kleinen Kühlmantel für Wasserkühlung ziehen. Bei erstarrenden Substanzen ist es besser, die Vorlage zu kühlen und ein nicht zu langes, aber weites Ansatzrohr zu verwenden, um dessen Verstopfung zu vermeiden. Bei sehr hochsiedenden Substanzen soll das Ansatzrohr möglichst tief am Kolbenhals angebracht sein, damit die Dämpfe nicht zu stark überhitzt werden müssen.

Die Rektifikation erfolgt immer unter Anwendung eines *Thermometers*. Dieses soll so angebracht sein, daß der obere Rand der Thermometerkugel gerade vor das Ansatzrohr zu liegen kommt. Nur dann wird die Temperatur der übergehenden Dämpfe richtig angegeben. Bezüglich Thermometerkorrektur siehe weiter unten im Abschnitt „Prüfung der Produkte auf Reinheit“, S. 41.

Was etwa schon unter dem richtigen Siedepunkt übergeht (Reste von Lösungsmitteln, unverändertes Ausgangsmaterial u. dgl.), wird als „Vorlauf“ getrennt aufgefangen. Etwa vorhandenes Wasser sollte, wenn irgend möglich, vor der Rektifikation, eventuell schon vor dem Abdestillieren des Lösungsmittels (siehe oben) durch sorgfältiges Trocknen entfernt werden, da es sonst oft die rasche Einstellung eines scharfen Siedepunkts verhindert. Die Hauptfraktion sollte innerhalb etwa 1° übergehen. Wenn über dieser Grenze noch etwas überdestilliert, wird es als „Nachlauf“ gesondert aufgefangen. Aus diesem Nachlauf kann oft durch nochmalige Destillation noch etwas reines Produkt gewonnen werden.

Die Heizung erfolgt meist durch ein Ölbad. Dies empfiehlt sich namentlich dann, wenn am Ende der Destillation ein erheblicher Rückstand zurückbleibt, dessen starke Überhitzung vermieden werden soll. Ist dies nicht der Fall, so kann man mit einiger Sorgfalt auch über freier

Flamme destillieren, eventuell unter Anwendung eines BABOSchen Trichters.

c) **Fraktionierte Destillation.** Wenn mehrere Produkte zu trennen sind, deren Siedepunkte nicht sehr weit auseinanderliegen, genügt die einfache Destillation aus dem Fraktionierkolben nicht mehr. Es muß ein besonderer Fraktionieraufsatz, eine *Fraktionierkolonne*, zur Anwendung kommen. Die Wirkung solcher Vorrichtungen beruht darauf, daß die aus dem Siedegefaß aufsteigenden Dämpfe immer wieder mit flüssigen Anteilen des Gemisches in Berührung kommen, wodurch die höher siedende Substanz kondensiert und zurückgehalten wird und nur die niedriger siedende in den Kühler gelangt. Diese Wirkung tritt in bescheidenem Maß schon ein, wenn die Dämpfe durch ein längeres, leeres Rohr aufsteigen, an dessen Wand sich ein Teil kondensiert. Der Effekt wird erheblich verbessert, wenn das Rohr mit Erweiterungen und Einschnürungen versehen wird, und ganz besonders, wenn an der Rohrwand nach innen ragende Vorsprünge oder Spitzen angebracht werden, welche die teilweise Kondensation begünstigen und die Berührungsfläche zwischen Dampf und Flüssigkeit vergrößern. Aufsätze dieser Art werden vielfach benutzt, und sie sind wohl brauchbar zur Trennung von Substanzen, deren Siedepunkte nicht allzunah beieinanderliegen. Sie genügen aber nicht mehr, wenn die Siedepunktdifferenzen nur wenige Grade betragen, wie es bei Isomeren meist zutrifft. In solchen Fällen muß die Berührungsfläche zwischen Dampf und Flüssigkeit noch vermehrt werden durch Füllung der Kolonne mit geeigneten Füllkörpern, am besten mit „*RASCHIG-Ringen*“, d. s. zylindrische Ringe aus irgendwelchem Material, für Laboratoriumszwecke meist aus Glas, deren Höhe gleich ihrem Durchmesser ist und die regellos in die Kolonne eingefüllt werden. Außerdem muß die Menge der zurückfließenden Flüssigkeit regulierbar sein, was man durch Anbringung eines „*Dephlegmators*“, d. h. eines Kühlers mit regulierbarer Kühlwirkung am oberen Ende der Kolonne erreicht, während der Rest der Kolonne gegen Wärmeausstrahlung isoliert wird. Der Dephlegmator kann je nach dem Siedepunkt der Substanz durch Wasser oder durch eine andere Flüssigkeit oder auch durch Luft gekühlt werden (vgl. Abb. 37, S. 321). Je größer der Anteil der Dämpfe ist, der am Dephlegmator kondensiert wird, desto schärfer wird die Trennung; die Destillation dauert aber natürlich entsprechend länger. Da bei der fraktionierten Destillation auch eine gleichmäßige Heizung von Bedeutung ist, muß diese immer durch ein Heizbad erfolgen, das je nach der Siedetemperatur ein Wasserbad, ein Ölbad oder ein Graphitbad sein kann.

Mit einer gut wirkenden Dephlegmationskolonne gelingt auch im Laboratoriumsmaßstab z. B. die Trennung von Benzol, Mono- und Dichlorbenzol praktisch vollständig in einem Arbeitsgang (vgl. S. 64). Die isomeren Dichlorbenzole dagegen, deren Siedepunkte nur um etwa 4–5°

differieren, lassen sich selbst im großen nicht mehr ganz vollkommen trennen. Wohl aber gelingt es selbst bei so kleinen Siedepunktsdifferenzen, bei flüssigen Gemischen von in reiner Form festen Isomeren durch sorgfältige Fraktionierung in den ersten Fraktionen das eine, in den letzten das andere Isomere so weit anzureichern, daß sie beim Erkalten auskristallisieren und z. B. durch Zentrifugieren von noch anhaftender Flüssigkeit getrennt werden können. Die flüssigen Anteile kehren dann immer wieder in den Betrieb zurück (vgl. Trennung von 2.4- und 2.6-Nitrochlorluol, S. 154).

### 2. *Vakuumdestillation.*

Siehe darüber den besonderen Abschnitt „Über die Vakuumdestillation im Laboratorium und im Betrieb“, S. 320.

### 3. *Dampfdestillation.*

Die Destillation mit Wasserdampf ist im Betrieb verhältnismäßig teuer, weil sie viel Dampf und sehr viel Kühlwasser verbraucht. Im Laboratorium aber ist sie sehr bequem. Sie erlaubt eine glatte Trennung dampfflüchtiger organischer Produkte von nichtflüchtigen anorganischen Substanzen und von hochmolekularen harzigen Nebenprodukten. In manchen Fällen ist auch die Trennung von Isomeren möglich, wenn nur das eine mit Dampf flüchtig ist (z. B. o- und p-Nitrophenol, siehe S. 142). Wenn man nacheinander aus saurer und aus alkalischer Lösung destilliert, kann man auch dampfflüchtige saure und basische Verbindungen voneinander und von neutralen Produkten trennen.

Wenn man den Dampf einer Dampfleitung entnimmt, empfiehlt es sich, zwischen dieser und dem Destillationsgefäß ein Sicherheitsgefäß (z. B. einen Saugkolben) mit Steigrohr einzuschalten, das einerseits mitgerissenes Kondenswasser zurückhält und andererseits den Druck zu kontrollieren erlaubt (2 in Abb. 23a, S. 135). Muß man den Dampf selbst herstellen, so versieht man den Dampfkessel mit einem Steigrohr.

Als Destilliergefäß eignet sich am besten ein *langhalsiger Rundkolben*, welcher derart schräggestellt wird, daß die beim Einleiten des Dampfes aufspritzende Flüssigkeit gegen die Kolbenwand und nicht in den Hals geschleudert wird.<sup>1</sup> Das Dampfeinleitungsrohr soll bis fast auf den Boden des Kolbens reichen. Das Ableitungsrohr soll weit und unten schräg abgeschliffen sein, damit mitgerissene Tropfen leicht in den Kolben zurückfallen können und nicht in den Kühler gerissen werden. Um ein Überspritzen und Überschäumen zu vermeiden, sollte der Kolben nicht mehr als zu einem Drittel gefüllt sein. Muß man aus besonderen Gründen den

---

<sup>1</sup> Besonders bequem sind die tubulierten Vorlagen, wie sie früher zum Destillieren aus der Retorte benutzt wurden. Der Tubus dient dann zur Einleitung des Dampfes, der Hals zum Ableiten des Destillats.

Destillierkolben aufrechtstellen oder benutzt man als Destilliergefäß einen Kessel, so muß das Ableitungsrohr unbedingt mit einem *Tropfenfänger* versehen sein, damit keine Spritzer in den Kühler gelangen können. Damit sich nicht zu viel Wasser im Destilliergefäß ansammelt, muß dieses während der Destillation geheizt werden. Dies geschieht bei Rundkolben zweckmäßig im BABO-Trichter.

Da die Verdampfungswärme des Wassers sehr groß ist, muß die Kühlung intensiv sein, wenn man rasch will destillieren können. Beim Destillieren von Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben, schaltet man am besten zwei absteigende Rückflußkühler hintereinander. Für erstarrende Substanzen nimmt man nur einen Rückfluß- und anschließend einen geraden Kühler. Dieser soll ein dünnwandiges und weites, am unteren Ende *nicht verjüngtes* Kühlrohr enthalten. Etwa erstarrendes Destillat kann dann durch zeitweiliges Abstellen des Kühlwassers herausgeschmolzen werden. Es kann auch zweckmäßig sein, den Kühler dauernd so warm laufen zu lassen, daß kein Erstarren eintritt, und als Vorlage einen Rundkolben zu benutzen, den man mit einer Wasserbrause kühlt. Beim Destillieren hochschmelzender Substanzen, die unvermeidlich im Kühler fest werden, kann man nur einen geraden, möglichst weiten Kühler verwenden, den man mit einem zweckentsprechend gebogenen dicken Draht oder Glasstab als Ausstoßvorrichtung versieht (vgl. 6 in Abb. 23a und 5 in Abb. 23b, S. 135).

Scheiden sich im Destillationsgefäß harzige Rückstände in starkem Maße ab, so können sie erhebliche Mengen der dampfflüchtigen Substanz einschließen und zurückhalten. Es empfiehlt sich in solchen Fällen, das Harz herauszunehmen, nach dem Erkalten möglichst zu zerkleinern und dann in den Destillierkolben zurückzugeben.

Eine Trennung verschiedener Substanzen durch fraktionierte Dampfdestillation ist nur dann einigermaßen möglich, wenn der Unterschied in der Dampflichkeit sehr groß ist. Manchmal ist eine Trennung von Verbindungen verschiedener Basizität oder verschiedener Acidität durchführbar, indem man z. B. zuerst aus verhältnismäßig stark saurer Lösung das am schwächsten basische Amin abdestilliert, dann aus etwas weniger saurer Lösung ein stärker basisches und schließlich aus neutraler oder alkalischer Lösung das stärkste basische Amin abtreibt.

Bei Substanzen, die mit gewöhnlichem Wasserdampf nur schwer flüchtig sind, kann die Destillation wesentlich beschleunigt werden, wenn man den Dampf *überhitzt*. Selbstverständlich hat es aber keinen Sinn, überhitzten Wasserdampf in eine wässrige Lösung oder Suspension einzuleiten, da diese dadurch nicht über ihren Siedepunkt erhitzt werden kann. Man muß vielmehr die zu destillierende Substanz in trockener Form anwenden oder etwa vorhandenes Wasser vorher abdampfen. Dann erhitzt man den Destillierkolben auf die gleiche Temperatur wie den

Dampf, und zwar zweckmäßig in einem Ölbad. Die Verbindung zwischen dem Dampfüberhitzer und dem Einleitungsrohr kann bei starker Überhitzung nicht durch einen Gummischlauch oder Gummistopfen, sondern nur durch Metall mit Asbestdichtung oder durch Kork erfolgen.

### Abscheidung der Reaktionsprodukte.

Wenn eine organische Verbindung, die *basische* oder *saure* Eigenschaften besitzt, die also *Salze* zu bilden vermag, zur Abscheidung kommt, so ist der Anfänger oft im Zweifel, ob diese Abscheidung aus der freien Verbindung oder aus einem ihrer Salze besteht, und er findet oft in der Literatur darüber keine genügende Auskunft. Diese Verhältnisse sollen daher hier etwas ausführlicher besprochen werden, zugleich mit der Frage, wie Verbindungen der genannten Art am zweckmäßigsten abgeschieden werden.

#### a) Basische Substanzen.

Die *aliphatischen* Amine — meist leicht flüchtige und in Wasser leicht lösliche Flüssigkeiten — sind *starke* Basen, die in freier Form Lackmus kräftig bläuen und mit Mineralsäuren neutral reagierende Salze liefern. Die Reaktion gegen Lackmus zeigt also — abgesehen von der physikalischen Form — ohne weiteres, ob die Base oder ein Salz vorliegt. Zur Isolierung und Identifizierung eignen sich in vielen Fällen die gut kristallisierenden und charakteristische Schmelzpunkte zeigenden Salze mit Pikrinsäure oder ähnlichen Säuren.

Ganz anders verhalten sich die technisch viel wichtigeren *aromatischen* Amine. Nehmen wir als einfachstes Beispiel das Anilin. Freies Anilin ist in Wasser etwas löslich, aber schwer, etwa zu 3%. Die wässrige Lösung vermag Lackmus nicht zu bläuen; Anilin ist also eine *schwache* Base. Mit den starken Mineralsäuren: Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure gibt es Salze, die sich in Wasser leicht lösen. Diese Lösungen reagieren auf Lackmus stark sauer; es tritt also bei der Lösung hydrolytische Spaltung ein, die aber nicht so weit geht, daß freies Anilin ausfallen würde. Die H-Ionenkonzentration einer solchen Lösung genügt auch nicht, um Kongopapier zu bläuen. Man kann daher mit Kongopapier feststellen, ob noch freie Mineralsäure über die zur Bildung des Salzes nötige Menge hinaus vorhanden ist. Dampf man die wässrige Lösung eines Anilinsalzes ein, so erhält man das unveränderte Salz zurück. Daraus folgt: Wenn in einer kongosauer reagierenden Anilinsalzlösung ein Niederschlag entsteht oder Kristallisation eintritt, kann die Abscheidung nur aus einem *Salz* des Anilins bestehen und nicht aus der freien Base. Solche Abscheidungen können z. B. entstehen, wenn man eine konz. Lösung von Anilinchlorhydrat mit Natriumsulfat versetzt, weil Anilinsulfat erheblich schwerer löslich ist als das Chlorhydrat. Es entsteht aber auch ein Niederschlag auf Zusatz von konz. Salzsäure,

weil das Chlorhydrat in starker Salzsäure viel weniger löslich ist als in reinem Wasser. Besonders leicht entstehen Fällungen mit den *Alkalisalzen organischer Sulfosäuren* (z. B. mit naphthalinsulfosaurem Na), die oft mit aromatischen Aminen schwerlösliche Salze bilden. Bei Anilin selbst erkennt man natürlich ohne weiteres, ob der Niederschlag aus der freien Base oder aus einem Salz besteht, weil die erstere bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die letzteren aber fest sind. Bei festen Basen dagegen gibt das Aussehen des Niederschlags allein keinen Aufschluß.

Mit *schwachen Säuren*, wie z. B. Essigsäure, gibt Anilin *keine wasserbeständigen Salze* mehr. Einzelne aromatische Amine liefern zwar mit Eisessig kristallisierte Acetate; diese werden aber durch Wasser zersetzt unter Abscheidung der freien Base. Von diesem Verhalten macht man in der Technik z. B. Gebrauch zur Isolierung des m-Xylidins aus dem Gemisch mit seinen Isomeren. Ersetzt man also in der wässrigen Lösung eines Anilinsalzes das Anion der Mineralsäure durch dasjenige der Essigsäure, indem man z. B. Natriumacetat zufügt, so scheidet sich bei genügender Konzentration freies Anilin ab.

Das gleiche Verhalten wie Anilin zeigen seine Homologen und auch die Naphthylamine, ebenso mehrkernige Verbindungen, die in jedem Kern nicht mehr als eine Aminogruppe enthalten, wie z. B. Benzidin, Diaminodiphenylmethan, Di- und Triaminotriphenylmethan usw. Stehen zwei oder mehr Aminogruppen im gleichen Kern, so wird die Basizität etwas und die Wasserlöslichkeit stark erhöht, der Charakter der Verbindung wird aber nicht wesentlich verändert. Auch Kernsubstitutionsprodukte aller genannten Amine verhalten sich gleich, solange die Substituenten keine erhebliche Änderung der Basizität bewirken. Solche annähernd indifferente Substituenten sind namentlich Alkoxygruppen ( $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$  usw.) und Acylaminogruppen ( $\text{NHCOCH}_3$ ,  $\text{NHCOC}_6\text{H}_5$  usw.). Anisidine und Phenetidine, Monoacetyl- und Monobenzoyl-p-phenylen-diamin verhalten sich bezüglich Salzbildung wie Anilin. Auch die Einführung von Alkylen in die Aminogruppe bewirkt keine wesentliche Änderung; Mono- und Dimethyl-, Mono- und Diäthylanilin, Äthylbenzylanilin usw. verhalten sich alle annähernd wie Anilin. Dagegen wird durch die Einführung eines zweiten *aromatischen* Restes in die Aminogruppe die Basizität völlig aufgehoben: Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin und dergleichen, auch Carbazol bilden mit wässrigen Säuren keine Salze mehr. Auch durch den Eintritt bestimmter Substituenten, die man als negative oder acidifizierende Substituenten bezeichnet, in den Kern kann die Basizität herabgesetzt und schließlich ganz aufgehoben werden. Am stärksten wirkt in diesem Sinne die Nitrogruppe, etwas schwächer die Halogene. Noch schwächer ist der Einfluß der Carbonylgruppe in Aldehyden, Ketonen, Carbonsäureestern und -amiden usw. Ähnlich wie Ketone verhalten sich die Sulfone. Auch die Azogruppe wirkt etwas

negativierend. Nicht nur die Art, sondern auch die Stellung des betreffenden Substituenten zur Aminogruppe ist von wesentlichem Einfluß. Die Wirkung ist am stärksten in o-, etwas schwächer in p-, viel schwächer in m-Stellung. So gibt m-Nitranilin noch ein Chlorhydrat, das sich unzersetzt in Wasser löst. Bei p-Nitranilin ist zur Verhinderung der Dissoziation schon eine mindestens 10%ige Salzsäure nötig, und o-Nitranilin gibt nur noch mit konz. Salzsäure ein Chlorhydrat; schon ein geringer Wasserzusatz fällt freie Base aus. Dinitraniline geben mit wässerigen Säuren überhaupt keine Salze mehr. Das gleiche gilt für Trichloraniline und für Dichlornitraniline. Auch die Aminoanthrachinone sind durch den Einfluß der beiden CO-Gruppen in ihrer Basizität so geschwächt, daß sie nur noch mit etwa 75—80%iger Schwefelsäure Salze bilden, während aus verdünnten Säuren die freie Base ausfällt.

Bei allen *stark negativ* substituierten Aminen besteht also die Möglichkeit, daß sich selbst aus stark kongosauer reagierender Lösung die freie Base abscheidet. Bei farbigen Verbindungen kann man meistens an der Farbe erkennen, ob ein Salz oder die freie Base vorliegt. So sind die nitrierten Amine intensiv gelb, ihre Salze farblos. Auch die Salze der Aminoanthrachinone sind farblos, während die freien Basen orange bis rot sind. Bei Aminoazoverbindungen bewirkt die Salzbildung einen Umschlag von Gelb nach Rot, bzw. von Orange nach Violett. Nitrosierte Amine (wie Nitrosodimethylanilin) sind als freie Basen grün, in Form ihrer Salze gelb. Bei farblosen Substanzen versagt natürlich diese Bestimmungsmethode. In solchen Fällen läßt sich der Charakter eines Niederschlags meist unschwer erkennen an seinem Verhalten gegen indifferente Lösungsmittel, wie Äther, Benzol u. dgl. Die freien Basen lösen sich darin in der Regel mehr oder weniger leicht, während die Salze unlöslich sind.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß *Diazoverbindungen* viel stärker basisch sind als die ihnen zugrunde liegenden Amine. So kann man eine Lösung von diazotiertem p-Nitranilin beliebig mit Wasser verdünnen, ja selbst mit Acetat abstumpfen, ohne daß die Diazoniumbase in Freiheit gesetzt wird. Dagegen ist die Zersetzlichkeit der Diazoverbindung dann viel größer als in stark saurer Lösung.

#### b) Saure Substanzen.

Bei den Verbindungen saurer Natur, die mit Basen Salze zu bilden vermögen, sind im wesentlichen drei Gruppen zu unterscheiden, nämlich Phenole, Carbonsäuren und Sulfosäuren.

Die *Phenole* entsprechen ganz den aromatischen Aminen. Sie geben mit Ätzalkalien Salze, die in der Regel ohne sichtbare Zersetzung, aber mit stark alkalischer Reaktion gegen Lackmus in Wasser löslich sind. Sie werden jedoch schon durch die schwächsten Säuren, wie CO<sub>2</sub> oder SO<sub>2</sub>,

aus dieser Lösung abgeschieden. Gegen Thiazolpapier und Auraminpapier reagieren sie neutral; ein Überschuß an Alkali über die Salzbildung hinaus gibt sich durch Rötung des Thiazolpapiers bzw. durch Entfärbung des Auraminpapiers zu erkennen. In einer gegen diese Indikatoren alkalisch reagierenden Lösung können also beim Eindampfen oder beim Aussalzen nur die Salze der Phenole zur Abscheidung gelangen. Wie die aromatischen Amine mit Essigsäure, so bilden die Phenole mit Ammoniak in der Regel keine wasserbeständigen Salze mehr. Man kann daher Phenole aus der wässrigen Lösung ihrer Alkalisalze durch Zusatz eines Ammoniumsalzes in Freiheit setzen und bei genügender Konzentration als freie Phenole ausfallen.

Negative Substituenten wirken auf Phenole genau wie auf aromatische Amine, aber natürlich im umgekehrten Sinne, indem sie die sauren Eigenschaften der Hydroxylgruppe verstärken. o- und p-Chlorphenol sind erheblich stärker sauer als Phenol; noch mehr ist das bei o- und p-Nitrophenol der Fall. Trinitrophenol, Pikrinsäure ist eine richtige Säure, deren Salze neutral reagieren und weder durch Kohlensäure, noch durch Ammonsalze zersetzt werden. Man kann aus neutral reagierenden Lösungen von pikrinsauren Salzen durch NaCl oder KCl die entsprechenden Pikrate aussalzen. Bei negativ substituierten Phenolen besteht also die Möglichkeit, daß aus neutraler oder schwach lackmusalkalischer Lösung Phenolate zur Abscheidung gelangen. Im Zweifelfall wird man hier wie bei den Aminen den Niederschlag darauf hin untersuchen müssen, ob er aus dem freien Phenol oder aus einem Salz besteht. Bei Nitrophenolen ergibt auch hier die Farbe einen Anhaltspunkt, indem die freien Nitrophenole farblos oder nur schwach gelb, ihre Alkalisalze intensiv gelb sind. Bei nichtgefärbten Verbindungen wird in der Regel ein Lösungsversuch mit einem indifferenten Lösungsmittel Auskunft geben. Aus sauer reagierender Lösung können natürlich nur freie Phenole ausfallen.

In *Aminophenolen* behalten Amino- und Hydroxylgruppe ihre Eigenschaften bei, ohne sich gegenseitig stark zu beeinflussen. Man kann also z. B. unter Umständen durch Kochsalz aus der Lösung eines Aminophenols in überschüssigem Alkali das Na-Salz, aus mineral-saurer Lösung das Chlorhydrat aussalzen, während in neutraler, ammoniakalischer, bicarbonatalkalischer oder essigsaurer Lösung das freie Aminophenol sich abscheiden wird.

Die *Carbonsäuren* sind wesentlich stärker sauer als die Phenole. Sie röten Lackmuspapier und geben mit Alkalien Salze, die gegen Lackmus neutral reagieren. Dagegen vermögen sie Kongopapier nicht zu bläuen; höchstens tritt Violettfärbung auf. Sie lösen sich im Gegensatz zu den Phenolen schon in Bicarbonaten und erst recht in kohlen-sauren Alkalien und in Ammoniak. Andererseits werden sie aber durch starke Mineral-säuren aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von *Amino-* und *Carboxylgruppen* im Molekül ist ihre gegenseitige Beeinflussung nur schwach. Anthranilsäure löst sich in Soda ebenso leicht wie Benzoesäure und in Salzsäure ebenso leicht wie Anilin. Will man daher eine Aminocarbonsäure in freier Form isolieren, so muß man sorgfältig jeden Überschuß an Mineralsäure sowohl als auch an Alkali vermeiden. Dagegen ist ein eventueller Überschuß an Essigsäure unschädlich.

Die dritte Gruppe von sauren Verbindungen sind die *Sulfosäuren*, die gerade in der technischen Chemie eine sehr große Rolle spielen, die aber rein wissenschaftlich weniger wichtig sind und daher in den Lehrbüchern und Vorlesungen über organische Chemie oft nur sehr kurz behandelt werden. Die Sulfosäuren verhalten sich ganz anders als die Carbonsäuren. Sie sind ebenso starke Säuren wie die gebräuchlichen Mineralsäuren, wie z. B. Salz- oder Schwefelsäure. Sie werden daher durch die letztgenannten *nicht* in Freiheit gesetzt. Wenn man z. B. eine verdünnte wässrige Lösung von benzolsulfosaurem Natrium mit der äquivalenten Menge Salzsäure versetzt, so bilden sich einfach die vier Ionen  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$  und  $C_6H_5SO_3^-$  nebeneinander. Ist die Verdünnung zur völligen Ionisierung nicht genügend, so entstehen daneben alle vier möglichen Kombinationen dieser vier Ionen, d. h. es stellt sich ein Gleichgewicht ein zwischen  $HCl$ ,  $NaCl$ ,  $C_6H_5SO_3H$  und  $C_6H_5SO_3Na$ , nebst den vier Ionen. Erst wenn z. B. durch Eindampfen die Konzentration so weit erhöht wird, daß für eines der vier Produkte die Löslichkeitsgrenze unterschritten wird, beginnt sich das betreffende Produkt abzuscheiden, und es kann bei weiterem Eindampfen schließlich zur hauptsächlichen oder ausschließlichen Bildung dieses einen Produkts bzw. eines Produktpaares kommen (z. B. benzolsulfosaures  $Na$  und  $HCl$  oder Benzolsulfosäure und  $NaCl$ ). Was zur Abscheidung kommt, hängt lediglich von den Löslichkeitsverhältnissen ab, die von einer zur anderen Sulfosäure natürlich sehr verschieden sind und sich nicht theoretisch voraussehen lassen. Erfahrungsgemäß weiß man aber, daß die freien Sulfosäuren in der Regel in Wasser sehr leicht löslich sind. Oft ist allerdings die Löslichkeit in starker Salz- oder Schwefelsäure viel geringer. Wenn man z. B. Naphthalin mit gewöhnlicher Schwefelsäure bei hoher Temperatur derart sulfiert, daß zur Hauptsache Naphthalin- $\beta$ -sulfosäure entsteht (vgl. S. 179), und wenn man das Sulfierungsgemisch mit wenig Wasser verdünnt (etwa 3 Teile Wasser auf 4 Teile angewandte Schwefelsäure), so scheidet sich beim Erkalten die freie Naphthalin- $\beta$ -sulfosäure fast vollständig und frei von Nebenprodukten aus.<sup>1</sup> Man kann sie noch weiter reinigen, indem man sie in wenig Wasser löst und mit konz. Salzsäure versetzt; denn auch in etwa 10%iger Salzsäure ist sie sehr wenig löslich. Vorstehendes gilt jedoch im allgemeinen

<sup>1</sup> O. N. WITT: Ber. 48, 750 (1915).

nur, wenn in der Lösung kein Metallion vorhanden ist. Geht man aber von einem Salz der Sulfosäure aus oder bringt man durch Zusatz etwa von Kochsalz oder von Glaubersalz Metallionen in die Flüssigkeit, dann ist meistens das entsprechende Salz schwerer löslich als die freie Sulfosäure, und, was sich dann abscheidet, ist ihr Salz. Wenn man z. B. das vorhin erwähnte Sulfierungsgemisch von Naphthalin, statt es mit wenig Wasser zu verdünnen, in Kochsalzlösung eingießt, dann entsteht ein massenhafter Niederschlag von naphthalin- $\beta$ -sulfosaurem Natrium, trotz dem in der Lösung vorhandenen großen Überschuß an freier Schwefelsäure. Es gelingt in der Regel *nicht*, ein Alkalisalz einer Sulfosäure durch Zusatz einer starken Mineralsäure in die freie Sulfosäure überzuführen. Ist eine solche Umwandlung einmal notwendig, so muß man z. B. das Ba-Salz der Sulfosäure herstellen und dieses mit der berechneten Menge Schwefelsäure behandeln. Hier erfolgt dann die Umsetzung, und zwar quantitativ, weil das Barium als unlösliches  $\text{BaSO}_4$  entfernt wird. Oder man stellt das Pb-Salz her und zersetzt dieses mit Schwefelwasserstoff, wodurch ebenfalls das Metall in unlöslicher Form eliminiert wird.

Bei *Di- und Polysulfosäuren* ist natürlich die Bildung saurer Salze durch Absättigung nur eines Teiles der Sulfogruppen möglich, und es ist denkbar, daß einmal ein solches saures Salz wenig löslich ist und sich abscheidet. Es ist dies aber eine Ausnahme; in der Regel bestehen die aus salzhaltiger Lösung, insbesondere durch Aussalzen entstehenden Niederschläge auch bei Polysulfosäuren aus dem neutralen Salz.

Alles vorstehend über Sulfosäuren Gesagte gilt aber nur, soweit neben der Sulfogruppe keine Aminogruppe oder sonstige basische Gruppe im Molekül vorhanden ist. *Aminosulfosäuren* verhalten sich wesentlich anders. Es wurde oben schon erwähnt, daß beim Zusammenbringen wässriger Lösungen von Anilinchlorhydrat und naphthalinsulfosaurem Natrium das schwerlösliche Anilinsalz der Naphthalinsulfosäure ausfällt. Ein analoger Vorgang tritt auch ein, wenn Amino- und Sulfogruppe im gleichen Molekül sitzen. Es erfolgt ein intramolekularer Ausgleich der Polaritäten, es entsteht ein inneres Salz, und dieses ist meistens schwer löslich. Wenn man z. B. eine wässrige Lösung von sulfanilsaurem oder naphthionsaurem Natrium mit einer Mineralsäure ansäuert, so fällt das entsprechende *innere Salz* fast vollständig aus. Man pflegt allerdings diese inneren Salze nicht als solche zu formulieren und zu benennen, sondern man spricht gewöhnlich von freier Sulfanilsäure oder Naphthionsäure. In diesen sogenannten freien Aminosulfosäuren ist der saure Charakter der Sulfogruppe noch erhalten. Sie reagieren gegen Kongo zwar neutral, gegen Lackmus aber sauer, und sie lösen sich in Alkalien und Alkalicarbonaten oder -bicarbonaten unter Bildung der entsprechenden Salze, wie wenn die Aminogruppe nicht da wäre. Auch mit organischen Basen können sie noch Salze bilden. So entsteht beim Zusammenbringen wässe-

riger Lösungen von sulfanilsaurem Natrium und von Anilinchlorhydrat ein Niederschlag von sulfanilsaurem Anilin. Dagegen sind in den Aminosulfosäuren die basischen Eigenschaften der Aminogruppe vollständig verschwunden. Sie bilden mit einem noch so großen Überschuß an Mineralsäuren keine Salze mit ihnen mehr. *Es gibt kein Chlorhydrat oder Sulfat der Sulfanilsäure.* Dies gilt auch für an sich stark basische Gruppen, wie z. B. die Diazoniumgruppe. Wenn man Sulfanilsäure diazotiert, so besteht die ausfallende schwerlösliche Diazoverbindung trotz Anwesenheit von überschüssiger Salzsäure nicht etwa aus einem Chlorid, sondern aus dem inneren Salz, in welchem sich Diazonium- und Sulfogruppe gegenseitig neutralisieren.

Bei Aminosulfosäuren, die *mehrere Amino-* oder *mehrere Sulfogruppen* enthalten, gilt die Regel, daß jede basische Gruppe eine Sulfogruppe neutralisiert und umgekehrt. Sind gleichviele Amino- wie Sulfogruppen vorhanden, so sind die Verhältnisse gleich wie bei den Monoaminomonosulfosäuren. *m*-Phenylendiamindisulfosäure oder Benzidindisulfosäure verhalten sich gleich wie Sulfanilsäure. Sind aber mehr Amino- als Sulfogruppen anwesend, dann behalten die überschüssigen Aminogruppen ihre salzbildenden Eigenschaften mit Säuren. *m*-Phenyldiaminmonosulfosäure löst sich in Salzsäure auf wie Anilin. Man muß also bei der Abscheidung derartiger Sulfosäuren, die mehr Amino- als Sulfogruppen enthalten, genau wie bei den Aminocarbonsäuren darauf achten, daß ein Überschuß an Mineralsäure vermieden wird, weil er sonst das Produkt wieder lösen würde. Sind umgekehrt mehr Sulfo- als Aminogruppen vorhanden, dann werden beim Ansäuern der Alkalisalze so viele Sulfogruppen in Freiheit gesetzt, als Aminogruppen da sind. Den weiteren Sulfogruppen dagegen wird das Metall nicht entzogen. Sie verhalten sich vielmehr wie die Sulfogruppe der Benzol- oder der Naphthalinsulfosäuren, d. h. die freie Sulfosäure entsteht nur ausnahmsweise, wenn besondere Löslichkeitsverhältnisse ihre Abscheidung begünstigen. In der Regel ist der Niederschlag ein *saures Salz*, in dem jeder Aminogruppe eine freie Sulfogruppe entspricht, die übrigen Sulfogruppen aber an Alkalimetall gebunden sind. Auf diesen Umstand ist besonders zu achten, weil die betreffenden Substanzen in der Technik meist mit dem Namen der freien Säure bezeichnet werden. So sind die *S-Säure*, die *Amino-G-Säure*, die *C-Säure* usw. in Wirklichkeit das Mononatriumsalz der Naphthylamin-disulfosäuren 1.4.8, 2.6.8 und 2.4.8; die sogenannte *Koch-Säure* ist das Dinatriumsalz der 1-Naphthylamin-3.6.8-trisulfosäure und die *H-Säure* ist das Mononatriumsalz der 1.8-Aminonaphthol-3.6-disulfosäure. Die Hydroxylgruppe ist in diesem Zusammenhang ohne Bedeutung. Sie spielt nur insofern eine Rolle, als sie in stark alkalischer Lösung auch mit Alkali abgesättigt werden kann. Die so entstehenden basisch reagierenden Salze sind meistens viel leichter löslich als die neutralen Salze. Man wird daher,

wenn man *Phenol-* oder *Naphtholsulfosäuren* zur Abscheidung bringen will, in der Regel Bedingungen wählen, die eine Salzbildung an der Hydroxylgruppe ausschließen.

### Reinigung der Produkte.

Wie schon im Abschnitt über *Destillation* erwähnt wurde, ist diese Operation in ihren verschiedenen Ausführungsformen meist die technisch billigste Reinigungsmethode. Sie ist aber natürlich nur bei unzersetzt flüchtigen Substanzen anwendbar. Auch hier führt sie für sich allein nur dann zum Ziel, wenn der Siedepunkt der zu entfernenden Verunreinigungen oder Nebenprodukte von dem des zu reinigenden Produkts genügend abweicht. Substanzen, deren Siedepunkte sehr nahe beieinander liegen, können selbst durch sorgfältige fraktionierte Destillation zwar oft in technisch genügendem Maße, aber doch nicht vollkommen getrennt werden. So gelingt es nicht, das technische Benzol (Siedep.  $80^{\circ}$ ) von dem immer darin enthaltenen Thiophen (Siedep.  $84^{\circ}$ ) durch Destillation allein zu befreien, und das technische o-Nitrotoluol (Siedep.  $220^{\circ}$ ) enthält immer etwas von den Isomeren (Siedep.  $228^{\circ}$  bzw.  $238^{\circ}$ ), allerdings so wenig, daß die technische Verwendung dadurch nicht beeinträchtigt wird. Bei sehr hohen Reinheitsansprüchen aber kann die Kombination der Destillation mit einer anderen Reinigungsmethode notwendig sein.

Nebst der Destillation ist die wichtigste Reinigungsmethode, namentlich im Laboratorium, die *Umkrystallisation*. Zum Umkrystallisieren löst man die zu reinigende Substanz in der Hitze, in der Regel unter Kochen am Rückflußkühler, in einem geeigneten Lösungsmittel auf und filtriert heiß von etwa ungelöst bleibenden Verunreinigungen ab. Das klare Filtrat läßt man langsam erkalten, wobei der Hauptteil der gelösten Substanz auskrystallisieren soll, während lösliche Verunreinigungen möglichst in Lösung bleiben sollen. Wenn die Kristallisation träge erfolgt, kann sie durch Rühren gefördert werden. Bei Substanzen, die sehr zur Bildung übersättigter Lösungen neigen, kann es notwendig sein, die Kristallisation durch Kratzen mit dem Glasstab an der Gefäßwand oder durch Impfen mit einem Kriställchen der Substanz einzuleiten. Auch kann die Abscheidung durch Abkühlen in Eis oder Stehenlassen im Eisschrank vervollständigt werden. Die Menge des Lösungsmittels ist so zu wählen, daß sie genügt, um das Produkt in der Hitze vollständig zu lösen (abgesehen natürlich von unlöslichen Verunreinigungen) und um in der Kälte die löslichen Verunreinigungen möglichst in Lösung zu halten. Bei stark verunreinigten Produkten kann es von Vorteil sein, sie vor dem Umkrystallisieren in der Kälte mit einem Lösungsmittel zu waschen, das die Verunreinigungen leicht, das Hauptprodukt aber wenig löst. Zur Entfernung gefärbter oder kolloidaler Verunreinigungen ist oft ein Zusatz von Tierkohle, Blutkohle, aktiver Kohle oder anderen stark adsorbieren-

den Mitteln von Vorteil. Die Adsorption erfolgt besser in der Wärme als in der Kälte, und sie erfordert einige Zeit; man wird also die Lösung z. B. etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde mit dem Entfärbungsmittel am Rückflußkühler kochen und dann heiß filtrieren.<sup>1</sup>

Für den Erfolg der Umkristallisation ist natürlich die richtige *Wahl des Lösungsmittels* von ausschlaggebender Bedeutung. Wo die Literatur darüber keine genügende Auskunft gibt, muß man durch Reagenzglasversuche das geeignete Mittel suchen. Die erste Bedingung, die ein Lösungsmittel erfüllen muß, ist selbstverständlich, daß es in der Hitze viel leichter löst als in der Kälte, damit ein möglichst großer Teil der Substanz beim Erkalten auskristallisiert. Außerdem aber sollte es die Verunreinigungen entweder gar nicht lösen, so daß man sie durch Abfiltrieren in der Hitze entfernen kann, oder aber es sollte sie so leicht lösen, daß sie auch beim Erkalten in Lösung bleiben und sich nicht mit dem Hauptprodukt abscheiden. Nicht immer findet man ein Lösungsmittel, das diese Bedingungen ganz erfüllt. Dann ist man gezwungen, die Umkristallisation zu wiederholen, zweckmäßig unter *Wechsel des Lösungsmittels*. Stehen mehrere geeignete Lösungsmittel zur Verfügung, so wird man demjenigen den Vorzug geben, das nicht allzuleicht, aber auch nicht allzuschwer löst. Dabei ist auch auf die Menge der zu reinigenden Substanz Rücksicht zu nehmen. Hat man eine größere Menge, z. B. etwa 200 g eines Produkts umzukristallisieren, so wird man gern ein Lösungsmittel wählen, das leicht löst, so daß z. B. 1 l zum Lösen in der Hitze genügt. Hat man aber von der gleichen Substanz bei einer wissenschaftlichen Untersuchung nur 0,1 g zur Verfügung, so müßte man bei der Wahl des gleichen Lösungsmittels mit 0,5 cm<sup>3</sup> arbeiten, was schon schwierig ist. In diesem Fall wird man also einem Lösungsmittel den Vorzug geben, das 10- bis 20mal schwerer löst, so daß man 5—10 cm<sup>3</sup> davon anwenden kann. Wenn die einen Lösungsmittel allzuleicht, die anderen allzuschwer lösen, kommt man oft mit einem *Lösungsmittelgemisch* am besten zum Ziel, z. B. mit verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure oder mit Gemischen von Benzol und Ligroin, von Äther und Chloroform usw. Die Kristallisation erfolgt aber meist weniger gut als bei einheitlichen Lösungsmitteln, und die Verarbeitung der Mutterlaugen macht Schwierigkeiten, so daß man von diesem Ausweg nur im Notfall Gebrauch macht.

Das bloße Auflösen einer Substanz in einem Lösungsmittel und ihre Wiedergewinnung durch völliges Verdunsten des letzteren ist keine Umkristallisation und bewirkt — abgesehen von der etwaigen Entfernung unlöslicher Beimengungen durch Filtration — auch keine Reinigung. Manchmal ist man allerdings gezwungen, um eine reichliche Kristallisation zu erzielen, nach der Filtration *einen Teil* des Lösungsmittels wieder ab-

<sup>1</sup> Alkalische Lösungen kann man nicht mit Tierkohle oder aktiver Kohle entfärben!

zudestillieren; man sollte aber keinesfalls damit zu weit gehen, damit lösliche Verunreinigungen auch wirklich gelöst bleiben. Bei sehr schwer löslichen Substanzen kann man ein solches Lösen und teilweises Abdestillieren auch kontinuierlich gestalten, indem man das Rohprodukt *extrahiert*, bei Verwendung von niedrigsiedenden Lösungsmitteln im Soxhlet, bei hochsiedenden Lösungsmitteln im NOLLSchen Extraktionstiegel, der in den Hals des Extraktionskolbens eingehängt wird, im übrigen aber wie ein Soxhlet arbeitet.

In den *Umkristallisationsmutterlaugen* bleibt, neben löslichen Verunreinigungen, stets auch ein mehr oder minder großer Teil der zu reinigenden Substanz gelöst. Um diese noch zu gewinnen, destilliert man einen Teil des Lösungsmittels ab, filtriert nach dem Erkalten die entstandene Kristallisation, engt das neue Filtrat weiter ein usw., solange noch brauchbare Kristalle gebildet werden. Diese Mutterlaugenprodukte sind gewöhnlich nicht ganz so rein wie die erste Fraktion, sie können aber durch nochmaliges Umkristallisieren ebenfalls rein erhalten werden.

Es sei noch bemerkt, daß Lösungsmittel von gleichem Charakter im allgemeinen um so reichlicher lösen, je höher ihr Siedepunkt ist. So wird eine Substanz, die sich in siedendem Benzol (Siedep. 80°) sehr schwer löst, im allgemeinen in siedendem Toluol (Siedep. 111°) etwas besser und in siedendem Xylol (Siedep. 140°) oder auch in siedendem Chlorbenzol (Siedep. 132°) noch besser lösen. Daher ist man zur Umkristallisation sehr schwerlöslicher Substanzen (sehr oft z. B. bei Anthrachinonderivaten) gezwungen, *hochsiedende Lösungsmittel*, wie Trichlorbenzol, Nitrobenzol, Tetralin, Anilin, Phenol u. dgl. zu benutzen. Diese bieten nun wohl den Vorteil, daß sie bei ihrem Siedepunkt reichlich, in der Kälte sehr wenig lösen, so daß die Substanz recht vollständig wieder auskristallisiert; die Schattenseite aber ist, daß dies oft auch für die Verunreinigungen gilt, so daß sie sich in der Hitze mitlösen und beim Erkalten wieder mitausfallen. In solchen Fällen ist dann die Reinigungswirkung unbefriedigend. Sonst aber ist die richtig durchgeführte Umkristallisation eine wirksame Reinigungsmethode. Sie ist jedoch technisch ziemlich kostspielig, namentlich wenn *organische* Lösungsmittel zur Verwendung gelangen, die natürlich wiedergewonnen werden müssen, was niemals ohne Verluste möglich ist.

Man gibt daher technisch sehr oft dem sogenannten *Umlösen* den Vorzug, das bei richtiger Ausführung auch sehr wirksam sein kann. Unter Umlösen versteht man das Lösen eines Produkts in einem geeigneten Lösungsmittel in der Kälte oder in der Wärme und das Wiederausfällen durch irgendeinen die Löslichkeit vermindern oder aufhebenden Zusatz. Dahin gehört z. B. das Lösen in Alkohol und Ausfällen mit einem anderen Lösungsmittel, etwa mit Äther oder mit Wasser usw. Technisch gibt man natürlich aus wirtschaftlichen Gründen solchen Umlösungs-

methoden den Vorzug, die ohne organische Lösungsmittel auskommen, die also in rein wässrigem Medium arbeiten. Dahin gehört das namentlich bei Sulfosäuren und auch bei Farbstoffen sehr oft benutzte Verfahren des Lösens in Wasser und Wiederausfällens mit Kochsalz oder einem anderen geeigneten Salz, wie Natriumsulfat, Chlorkalium, Ammonsulfat usw. Man wird meistens die Lösung durch Erwärmen unterstützen und wenn irgend möglich auch die Fällung in der Wärme vornehmen, um den Niederschlag in größerer, besser filtrierbarer Form zu erhalten. Wenn die Fällung in der Wärme genügend vollständig ist, kann man auch in der Wärme filtrieren; oft aber wird man zur Vervollständigung der Abscheidung erst erkalten lassen. Rühren während des Erkaltes beschleunigt die Kristallisation und macht sie gleichmäßiger. Vor dem Zusatz des Fällungsmittels filtriert man die Lösung, wenn sie nicht klar ist. Um nicht mit dem Fällungsmittel neuerdings Verunreinigungen einzuführen, benutzt man letzteres wenn irgend möglich in Form einer klaren Lösung (z. B. gesättigte, filtrierte Kochsalzlösung). Die Menge des Fällungsmittels ist so zu wählen, daß das Produkt möglichst vollständig, Verunreinigungen aber nicht gefällt werden. Nach beendeter Abscheidung saugt man den Niederschlag ab und wäscht ihn auf der Nutsche mit einer Salzlösung, deren Konzentration derjenigen des Fällungsgemisches entspricht. Hat man also eine wässrige Lösung mit dem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung gefällt, so wird man zum Nachwaschen ein Gemisch gleicher Volumina gesättigte Salzlösung und Wasser verwenden. Damit nicht zu viel Salz im Niederschlag bleibt, kann man oft zum Schluß noch mit etwas verdünnter Salzlösung oder, wenn das Produkt nicht zu leicht löslich ist, auch mit ganz wenig kaltem Wasser nachwaschen. Beim Umlösen von Sulfosäuren oder sulfosauren Salzen kann man *im Laboratorium* sehr oft noch eine weitere Reinigung erzielen, wenn man zum Schluß den Niederschlag noch mit Alkohol und darauf mit Äther nachwäscht. Dadurch werden oft gefärbte oder harzige Verunreinigungen weggelöst. Außerdem trocknet der Niederschlag dann viel rascher und ohne dabei zu verkleben und sich oberflächlich zu verfärben; man erhält vielmehr direkt ein lockeres, helles Pulver. Man darf aber dieses Waschen mit Alkohol niemals vornehmen, ohne sich vorher an einer Probe überzeugt zu haben, daß die Substanz in Alkohol nicht merklich löslich ist. Dies trifft wohl für die meisten sulfosauren Salze zu, aber keineswegs für alle; einzelne sind in Alkohol sogar sehr leicht löslich.

Eine andere vielgebrauchte Umlösungsmethode ist auf Verbindungen anwendbar, die an sich in Wasser schwer löslich sind, aber leichtlösliche Salze geben. Es können also Basen sein, die sich in verdünnten Säuren lösen und aus dieser Lösung durch Alkalien wieder ausfällen lassen, oder aber Substanzen saurer Natur, Carbonsäuren, Sulfosäuren, Phenole, die sich in Alkalien lösen und auf Zusatz von Säuren wieder ausfallen. Diese

Art des Umlösens bewirkt allerdings im wesentlichen nur die Entfernung solcher Verunreinigungen, die keine basischen, bzw. sauren Eigenschaften haben, die also beim Lösen in Säuren, bzw. in Alkalien zurückbleiben und abfiltriert werden können. Dagegen werden Verunreinigungen von gleichem chemischem Charakter wie das Hauptprodukt auf diese Weise kaum entfernt. Die Wirksamkeit der Methode läßt sich aber durch zwei Modifikationen sehr steigern.

Die eine ist die *fraktionierte Fällung*. Löst man z. B. ein basisches Rohprodukt in der eben nötigen Menge verdünnter Salzsäure auf und gibt nun nicht auf einmal die zur Neutralisation der ganzen Säure nötige Menge Alkali zu, sondern zunächst nur einen kleinen Teil davon, vielleicht 5 oder 10%, so werden die schwächer basischen Beimengungen, wenn solche vorhanden sind, zuerst ausfallen. Wenn man diese abfiltriert, wird sich beim weiteren Neutralisieren des Filtrats eine wesentlich reinere Base abscheiden. Sind die Verunreinigungen umgekehrt stärker basisch als das Hauptprodukt, so werden sie erst gegen den Schluß der Neutralisation ausfallen. Man wird in diesem Fall eine reinere Base erhalten, wenn man nur 80 oder 90% der zum Lösen benutzten Salzsäure neutralisiert. Ganz dasselbe gilt natürlich entsprechend für Verbindungen sauren Charakters. Diese Methode gibt dann gute Resultate, wenn Verbindungen verschiedener Basizität oder verschiedener Acidität zu trennen sind. Dies trifft öfters zu bei Gemischen von Isomeren. Es wurde im vorhergehenden Kapitel erwähnt, daß z. B. ein Halogenatom die Basizität einer Aminogruppe im aromatischen Kern stark vermindert, wenn es zu ihr in o- oder p-Stellung steht, daß es dagegen in m-Stellung einen viel geringeren Einfluß hat. Entsteht also z. B. bei einer Reaktion als Hauptprodukt ein m-chloriertes Amin und als Nebenprodukt in geringer Menge das o- oder p-Isomere, so läßt sich das letztere durch fraktionierte Fällung entfernen.

Allgemeiner anwendbar ist aber das andere Verfahren, welches darin besteht, daß das gelöste Salz nicht direkt wieder in die freie Base oder Säure übergeführt wird, sondern zunächst als solches abgeschieden wird. Dies geschieht bei Alkalisalzen von Säuren meistens durch *Aussalzen*, wie weiter oben besprochen. Bei Salzen von Aminen kann man oft statt Kochsalz einen Überschuß der zur Lösung benutzten Säure zur Abscheidung verwenden. Es wurde schon erwähnt, daß z. B. Anilinchlorhydrat in Wasser sehr leicht, in konz. Salzsäure aber schwer löslich ist. Bei zahlreichen Aminen ist der Unterschied noch viel größer. So genügt z. B. bei einer Lösung von  $\alpha$ -Naphthylaminchlorhydrat der Zusatz von verhältnismäßig wenig überschüssiger Salzsäure, um das Salz fast vollständig auszufällen. Man kann auch, statt das leichtlösliche Salz als solches abzuscheiden, es *in ein schwerer lösliches Salz überführen*, z. B. ein Chlorhydrat in ein Sulfat oder ein Alkalisalz in ein Ba- oder Pb-Salz, wenn ein solches schwer löslich ist. Es sei z. B. an die übliche Reinigung des

Benzidins erinnert, die durch Lösen der Rohbase in verdünnter Salzsäure und Fällung des Sulfats durch Zusatz von Natriumsulfat erfolgt; das Sulfat des Benzidins ist praktisch unlöslich und scheidet sich vollständig ab, während die Sulfate der als Nebenprodukte entstandenen isomeren Basen gelöst bleiben. Selbstverständlich muß das auf die eine oder andere Weise abgeschiedene Salz abgesaugt und gewaschen werden, bevor es wieder in die freie Verbindung zurückgeführt wird. In vielen Fällen wird auch das Salz als solches Verwendung finden können. Als Beispiel sei angeführt, daß man die Anthranilsäure sowohl durch Lösen in Salzsäure und Abscheidung ihres Chlorhydrats als auch durch Lösen in Sodaauslösung und Aussalzen ihres Na-Salzes reinigen kann. Auf solche Weise gereinigte Produkte sind meistens viel reiner als die nur durch Lösen in Säure und Wiederausfällen mit Alkali oder umgekehrt gereinigten Substanzen. Sie sind meist für technische Zwecke genügend rein. Wo an die Reinheit ganz besonders hohe Ansprüche gestellt werden, kann eine noch vollkommenere Reinigung dadurch erzielt werden, daß man das abgeschiedene Salz vor seiner Rückverwandlung in die freie Verbindung noch umkristallisiert oder umlöst.

Ein dem eben beschriebenen ähnliches Umlösungsverfahren, das besonders bei schwerlöslichen Anthrachinonderivaten öfters gute Dienste leistet, besteht darin, daß ein schwach basische Eigenschaften besitzendes Rohprodukt in *konz. Schwefelsäure* gelöst wird, worauf man durch vorsichtigen Wasserzusatz die Säure so weit verdünnt, daß sich das Sulfat als solches abscheidet, aber noch nicht durch Hydrolyse zersetzt wird. Gewöhnlich ist dazu die Verdünnung auf einen Schwefelsäuregehalt von 70—80% geeignet. Das so abgeschiedene Sulfat wird dann auf der Glasnutsche abgesaugt und mit Schwefelsäure von entsprechender Konzentration gewaschen, dann durch Verrühren mit viel Wasser in die freie Base zurückverwandelt.

Außer den bisher besprochenen gibt es noch zahlreiche andere Reinigungsmethoden für organische Substanzen. Es sei nur beispielsweise erinnert an die Sublimation, an die Chromatographie, an die Überführung in besser kristallisierbare Derivate, z. B. von Aminen in ihre Acetyl-, Benzoyl- oder andere Acidyl-derivate, von Säuren in ihre Chloride, Amide, Ester usw. Es sind dies Methoden, die vor allem im rein wissenschaftlichen Laboratorium benutzt werden. Wenn sie auch selbstverständlich in den Forschungslaboratorien der Technik ebenfalls verwendet und dem technischen Chemiker geläufig sein sollten, so kann es nicht die Aufgabe eines technischen Lehrbuches sein, sie ausführlich zu besprechen.

#### Prüfung der Produkte auf Reinheit.

Wenn man eine noch unbekannte Substanz zum erstenmal herstellt, so ist das einzige Kriterium ihrer Reinheit und Einheitlichkeit die Un-

veränderlichkeit ihrer Eigenschaften bei wiederholten Reinigungsoperationen. Man wird eine solche Substanz den verschiedensten Reinigungsmethoden (Destillation, Umkristallisation aus möglichst verschiedenen Lösungsmitteln, Überführung in Salze, Ester, Amide u. dgl. und Wiedergewinnung daraus usw.) unterwerfen und sie für rein und einheitlich ansehen, wenn ihre Eigenschaften nach all diesen Behandlungen unverändert bleiben. Eine absolute Sicherheit hat man zwar auch dann nicht. Es kommt immer wieder vor, daß für rein gehaltene Substanzen sich bei erneuter Untersuchung mit verfeinerten Methoden doch noch als Gemische verschiedener Verbindungen erweisen.

Im technischen Laboratorium hat man aber weit häufiger mit bekannten, in der Literatur beschriebenen Verbindungen zu tun. Hier begnügt man sich zur Kontrolle der Reinheit in der Regel damit, die Übereinstimmung der Eigenschaften des selbst hergestellten Präparats mit den Angaben der Literatur festzustellen. Die am leichtesten zahlenmäßig ausdrückbaren Eigenschaften sind die *physikalischen Konstanten*, und unter diesen sind wiederum die am leichtesten zu bestimmenden der Schmelzpunkt und der Siedepunkt.

Die Bestimmung des *Siedepunkts* wurde bei Besprechung der Destillation schon kurz erwähnt. Es soll hier noch auf die etwa nötigen *Korrekturen* hingewiesen werden. Bekanntlich ist der Siedepunkt vom Druck abhängig; bei genaueren Bestimmungen muß daher der Luftdruck berücksichtigt werden. Die dadurch bedingte Korrektur ist allerdings nicht sehr groß. Bei Barometerständen über 700 mm übersteigt sie nicht etwa 2°. Größer kann unter Umständen der Fehler werden, der dadurch bedingt ist, daß meist nicht das ganze Thermometer, sondern nur die Thermometerkugel von den Dämpfen der siedenden Substanz umspült wird. Für den Teil des Quecksilberfadens, der nicht auf die Temperatur des Dampfes erhitzt wird, für den sogenannten „herausragenden Faden“ ist eine Korrektur anzubringen, die proportional ist der Länge ( $l$ ) des herausragenden Fadens und der Differenz zwischen Siedepunkt und Raumtemperatur ( $t$ ). Sie beträgt  $0,00015^\circ \cdot l \cdot t$ , kann also bei höheren Siedepunkten eine ganze Anzahl von Graden ausmachen. Bei jeder Siedepunktangabe sollte unbedingt angegeben werden, auf welchen Druck sie sich bezieht und ob die Korrektur für den herausragenden Faden angebracht worden ist.

Nun kann es Fälle geben, wo auch ein richtiger Siedepunkt für die Reinheit einer Substanz nicht beweisend ist. Es trifft dies dann zu, wenn ein Gemisch von Substanzen vorliegt, die bei der gleichen oder fast gleichen Temperatur sieden; die Beimischung ist dann aus dem Siedepunkt nicht zu erkennen. Man wird aber bei selbst hergestellten Substanzen in der Regel wissen, ob eine solche annähernd gleich hoch siedende Beimischung anwesend sein kann. Ist eine solche Möglichkeit gegeben, dann genügt die Bestimmung des Siedepunktes natürlich nicht

zur Reinheitskontrolle. Ist aber die Anwesenheit einer annähernd gleich siedenden Begleitsubstanz ausgeschlossen, dann darf man aus dem richtigen und scharfen Siedepunkt immerhin schließen, daß keine erheblichen Mengen von Verunreinigungen anwesend sein können und daß die Substanz zur technischen Verwendung genügend rein sein wird. Völlige Reinheit ist allerdings auch dann nicht bewiesen. Es können nämlich geringe Mengen einer selbst viel höher siedenden Verbindung mit den Dämpfen eines tiefer siedenden Produkts übergehen, ohne daß dies im Siedepunkt erkennbar wird. Bei besonders hohen Ansprüchen an Reinheit sollte man sich also mit der Bestimmung des Siedepunkts allein nicht begnügen.

Viel empfindlicher gegen Verunreinigungen als der Siedepunkt ist der *Schmelzpunkt*. Wie das Auflösen irgendeines Fremdkörpers in einer Flüssigkeit deren Gefrierpunkt erniedrigt, so wird auch der Schmelzpunkt einer festen Substanz erniedrigt, wenn ihr ein Nebenprodukt beigemischt ist, das sich beim Schmelzen in ihr lösen kann. Ein zu tiefer Schmelzpunkt ist also ein untrüglicher Beweis für die Anwesenheit einer Verunreinigung. Umgekehrt ist aber ein richtiger Schmelzpunkt nicht immer ein sicherer Beweis für die Reinheit einer Verbindung. Einmal sind Verunreinigungen, die sich im geschmolzenen Hauptprodukt nicht lösen, auf den Schmelzpunkt ohne Einfluß. Sie verraten sich aber dadurch, daß keine völlig klare Schmelze entsteht. Auf diesen Umstand ist also bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zu achten. Sodann kommt es vor, daß zwei isomere oder homologe oder einander sonst nahestehende Substanzen, also gerade solche, die leicht nebeneinander entstehen, isomorph sind und Mischkristalle geben oder daß sie miteinander eine *Molekularverbindung* liefern, die einen eigenen Schmelzpunkt hat und sich in jeder Weise wie eine einheitliche Verbindung verhält. Ein besonders auffallendes Beispiel dieser Art bieten das Acetyl- und n-Butyryl-m-aminophenol. Die erstere Verbindung schmilzt bei  $145^{\circ}$ , die zweite bei  $138^{\circ}$ , ihr äquimolekulares Gemisch aber bei  $154$ — $155^{\circ}$ . Solche Molekularverbindungen lassen sich in der Regel nicht durch Umkristallisation in ihre Bestandteile zerlegen. Der Nachweis ihrer Uneinheitlichkeit läßt sich meist nur durch Überführung in Derivate erbringen. Derartige Fälle sind nicht gerade häufig, aber doch nicht so selten, wie man oft annimmt; man darf diese Möglichkeit nicht außer acht lassen, wenn man sich vor Irrtümern schützen will.

Eine weitere Störungsmöglichkeit bei Schmelzpunktsbestimmungen liegt in der Anwesenheit von *Kristalllösungsmittel*. Bekanntlich kristallisieren zahlreiche Substanzen mit Kristallwasser oder auch mit Kristallalkohol, Kristallbenzol usw. Oft wird dieses Kristalllösungsmittel bei der Schmelzpunktsbestimmung schon unter dem Schmelzpunkt entweichen und diesen dann nicht beeinflussen. Es kommt aber auch vor, daß weit

unter dem eigentlichen Schmelzpunkt ein scheinbares Schmelzen oder Lösen im Kristalllösungsmittel eintritt. Ein bekanntes derartiges Beispiel aus der anorganischen Chemie ist die Kristallsoda, die so leicht in ihrem Kristallwasser schmilzt. In der organischen Chemie sind es vor allem hochmolekulare Verbindungen, ganz besonders solche vom Triphenylmethantypus, die Kristalllösungsmittel sehr hartnäckig festhalten. Solche Verbindungen schmelzen dann je nach dem Kristalllösungsmittel, das sie enthalten, also je nach dem Lösungsmittel, aus dem sie umkristallisiert wurden, bei ganz verschiedenen Temperaturen, wodurch eine große Konfusion angerichtet werden kann, wenn dieser Umstand nicht berücksichtigt wird. Zur Sicherheit sollte man daher den Schmelzpunkt nur bestimmen mit Substanzproben, die bis zur völligen Entfernung von Kristalllösungsmittel getrocknet worden sind.

Schwierigkeiten bieten endlich bei der Schmelzpunktsbestimmung Substanzen, die sich unter ihrem Schmelzpunkt zu *zersetzen* beginnen. Ein bekanntes Beispiel dieser Art ist die Phthalsäure, die bei  $206-208^{\circ}$  schmilzt, aber schon weit unter dieser Temperatur Wasser abzuspalten beginnt unter Übergang in ihr Anhydrid, dessen Schmelzpunkt schon bei  $131^{\circ}$  liegt. Erwärmt man den Schmelzpunktsapparat recht langsam und vorsichtig, so daß die Substanzprobe lange im geheizten Bad verbleibt, so wird sie sich schon weit unter ihrem Schmelzpunkt vollständig in ihr Anhydrid verwandelt haben und damit scheinbar geschmolzen sein. Man findet also einen viel zu tiefen Schmelzpunkt. In solchen Fällen muß man das Heizbad auf eine Temperatur vorheizen, die nur ganz wenig unter dem Schmelzpunkt der Phthalsäure liegt, bevor man die Substanzprobe einführt, und man muß möglichst schnell weiterheizen, damit die Phthalsäure keine Zeit zur Anhydridisierung findet und möglichst unverändert schmilzt. Nur dann wird man einigermaßen den richtigen Schmelzpunkt beobachten. In allen — namentlich bei hochschmelzenden Substanzen — recht zahlreichen Fällen, wo das Schmelzen unter Zersetzung erfolgt, besteht zum mindesten die Möglichkeit, daß man gar nicht den Schmelzpunkt der unveränderten Substanz beobachtet, sondern den Zersetzungspunkt, bei dem sie in ein bei dieser Temperatur flüssiges Zersetzungsprodukt übergeht. Zersetzungspunkte hängen aber nicht wie die richtigen Schmelzpunkte nur von der Temperatur ab, sondern auch von der *Dauer* des Erhitzens. Man wird in all diesen Fällen einen um so höheren scheinbaren Schmelzpunkt finden, je rascher man aufgeht.

Die bis dahin besprochenen Schwierigkeiten sind nur zum kleineren Teil daran schuld, daß man in der Literatur oft für die gleiche Substanz Schmelzpunktsangaben findet, die um mehrere Grade voneinander abweichen. Zum weit größeren Teil liegt die Schuld daran, daß noch nicht ganz reine Substanzen anfänglich für rein angesehen wurden, zu einem

erheblichen Teil aber auch an der verschiedenen Ausführung der Schmelzpunktsbestimmung selbst. Zunächst ist daran zu erinnern, daß die Korrektur für den aus dem Heizbad herausragenden Quecksilberfaden des Thermometers hier gerade so notwendig ist wie bei der Siedepunktsbestimmung, aber bei weitem nicht immer berücksichtigt wird. Man kann diese Korrektur einigermaßen entbehrlich machen, wenn man sich der von ZINCKE eingeführten *abgekürzten Thermometer* bedient, deren jedes nur einen beschränkten Temperaturbereich, z. B. von 0—50, 50—100, 100—150° usw., umfaßt, so daß der herausragende Faden höchstens etwa 50° betragen kann. Dadurch wird die Korrektur so klein, daß sie vernachlässigt werden kann. Natürlich muß man einen ganzen Satz solcher Thermometer haben und die ungefähre Lage des Schmelzpunktes im voraus kennen, um das richtige Thermometer wählen zu können. Man benutzt daher die ZINCKESchen Thermometer vor allem für die endgültige Festlegung von Schmelzpunkten, etwa vor ihrer Veröffentlichung.

Eine weitere Fehlerquelle bei der Schmelzpunktsbestimmung besteht darin, daß die Temperatur im Schmelzpunktsröhrchen und in der Thermometerkugel nicht immer genau gleich ist. Am ehesten ist diese Übereinstimmung gewährleistet, wenn man als Heizbad ein offenes Becherglas mit Rührer benutzt; das Rühren sichert eine gleichmäßige Erwärmung der ganzen Badflüssigkeit. Um das Rühren ohne größere Komplikation zu ermöglichen, muß der Apparat offen sein, so daß man weder eine flüchtige, noch eine stark hygroskopische Badflüssigkeit verwenden kann. Man ist praktisch auf Paraffinöl angewiesen, das bei mäßigen Temperaturen gut brauchbar ist, bei höheren Temperaturen aber rasch dunkel wird. Bei Bestimmungen von Schmelzpunkten über etwa 200° muß es daher sehr oft erneuert werden. Bequemer ist aus diesem Grunde die Benutzung geschlossener Apparate, welche die Verwendung von konz. Schwefelsäure als Heizflüssigkeit erlauben. Schwefelsäure bleibt bis zu ihrem Siedepunkt (ca. 280°) farblos, und wenn sie sich durch Verunreinigung mit einer organischen Substanz einmal färben sollte, kann sie durch Einwerfen eines ganz kleinen Körnchens Salpeter wieder aufgehellt werden. Der einfachste Apparat dieser Art besteht aus einem Rundkölbchen mit langem, engem Hals, in welchem das Thermometer durch einen Kork befestigt wird (Abb. 2, S. 45), in dem man eine enge Rinne ausschneidet, um den Druckausgleich zu ermöglichen. Man erhält mit diesem Apparat brauchbare Resultate, wenn man für langsames und gleichmäßiges Aufwärmen sorgt, indem man entweder eine ganz kleine Flamme genau unter die Mitte des Kölbchens setzt oder indem man eine etwas größere Flamme in steter kreisender Bewegung hält. Man muß ferner darauf achten, daß die Schmelzpunktsröhrchen immer gleich hoch eingesetzt werden, und zwar so, daß die Substanz neben die Mitte der Quecksilberkugel zu stehen kommt. Man hat versucht, eine gleichmäßige

Erwärmung dadurch zu erzielen, daß man die Heizung nicht direkt unter dem Thermometer, sondern an einem seitlichen Schenkel anbringt, wodurch die Heizflüssigkeit in Zirkulation versetzt wird. Nach diesem Prinzip ist der von THIELE konstruierte Apparat gebaut (Abb. 3, S. 45). Bei genauerer Prüfung zeigt sich aber, daß die eintretende Zirkulation der Flüssigkeit keineswegs ganz gleichmäßig ist. Vielmehr wird die dem Heizschenkel zugewandte Seite merklich stärker erwärmt als die abgewandte. Man muß also darauf achten, das Schmelzpunktröhrchen immer an der gleichen Stelle anzubringen, und zwar in der Mitte zwischen

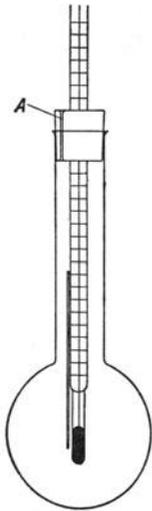


Abb. 2. Schmelzpunktsapparat.  
A Rinne zum Druckausgleich.

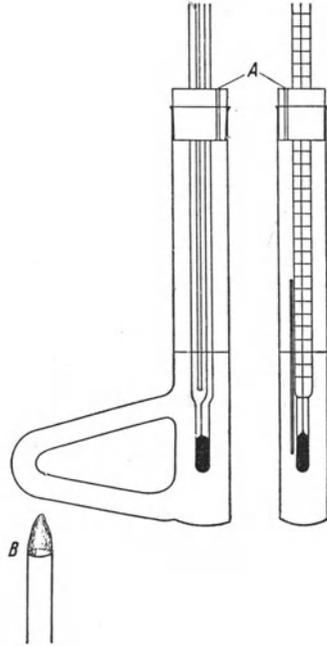


Abb. 3. Schmelzpunktsapparat nach THIELE.  
A Rinne zum Druckausgleich; B Heizflamme.

den genannten extremen Stellungen. Bei Vergleich zweier Proben sollen beide in gleicher Entfernung vom Heizschenkel angebracht werden.

In neuerer Zeit werden Apparate bevorzugt, die statt einer Heizflüssigkeit einen *Metallblock*, meist einen Kupferblock, benutzen (Abb. 4, S. 46). Das Schmelzpunktröhrchen kommt in einen engen Spalt, durch den man den Schmelzvorgang beobachten kann, das Thermometer wird in eine unmittelbar daneben befindliche Grube eingesetzt. Diese Apparate haben den großen Vorteil, daß sie auch für Temperaturen über dem Siedepunkt der Schwefelsäure, also über etwa  $280^{\circ}$ , brauchbar sind. Man muß aber auch bei diesen Apparaten für sehr langsame und gleichmäßige Aufheizung sorgen. Dies erfolgt zweckmäßig durch elektrische Hei-

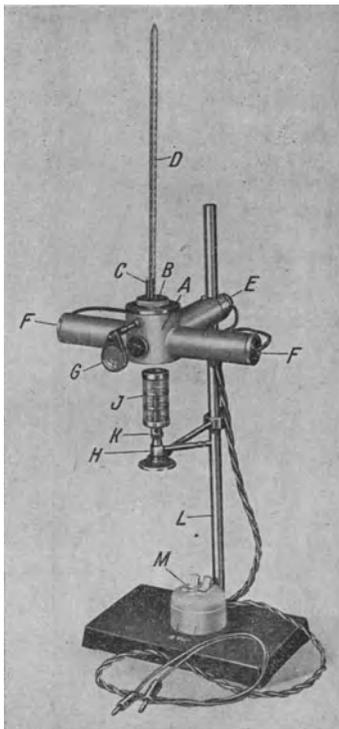


Abb. 4. Schmelzpunktsapparat nach H. C. ISELI, mit Metallblock und Dreipunktbeleuchtung.<sup>1</sup> Bis zur Sinterung benutzt man zweckmäßig nur die seitliche Beleuchtung, bei Beginn des Sinterns schaltet man auch die hintere Beleuchtung ein, wodurch eine genaue Beobachtung des Klarschmelzens ermöglicht wird. Der Apparat wird auch mit elektrischer Heizung ausgeführt.

A Block; B Blockverschluß; C 3 Schmelzpunktsröhrchen; D Thermometer; E Hintere Beleuchtung; F Seitenbeleuchtung; G Lupe; H Mikrobrenner; I Glimmerzylinder; K Luftschieber; L Stativ; M Schalter für Beleuchtung.

allen drei Proben *gleichzeitig am gleichen Apparat*. Schmilzt das Gemisch tiefer als die beiden Einzelsubstanzen, dann sind diese sicher voneinander verschieden. Schmilzt es gleich, dann sind sie höchstwahrschein-

zung mit stets gleicher Stromstärke oder durch eine ganz kleine, immer gleich eingestellte Gasflamme (Mikrobrenner). Wenn man dann noch das Thermometer eicht, indem man eine Reihe absolut reiner Verbindungen von genau bekanntem Schmelzpunkt unter stets gleichen Bedingungen zum Schmelzen bringt, kann man damit recht zuverlässige Bestimmungen ausführen.

Welches auch der benutzte Apparat sei, verfährt man immer am sichersten, wenn man den Schmelzpunkt des zu prüfenden Produkts mit einer unzweifelhaft reinen Probe der gleichen Substanz *gleichzeitig am gleichen Apparat und unter genau gleichen Bedingungen* vergleicht. Man wähle dazu Schmelzpunktsröhrchen von möglichst gleichem Durchmesser, fülle sie mit der feinst gepulverten Substanz gleich hoch an und Sorge dafür, daß sich das Pulver möglichst dicht zusammenlagert, indem man das Röhrchen wiederholt zwischen zwei Fingern leicht auf den Tisch aufschlägt oder durch ein nicht zu kurzes Glasrohr hindurch auf den Tisch fallen läßt. Man bringt dann die beiden Röhrchen in genau gleicher Höhe und in gleicher Entfernung von der Heizquelle am Thermometer an.

Die gleichen Vorsichtsmaßregeln sind zu beobachten, wenn man die Identität zweier Substanzen durch den sogenannten *Mischschmelzpunkt* kontrollieren will. In diesem Fall füllt man je ein Schmelzpunktsröhrchen mit jeder der beiden Substanzen und ein drittes mit ihrem Gemisch und bestimmt den Schmelzpunkt von

<sup>1</sup> Zu beziehen von J. CULATTI, Zürich 5, Limmatstraße 281.

lich identisch; eine absolute Sicherheit besteht aber nicht, es könnte auch sein, daß sie sich gegenseitig nicht lösen oder daß sie Mischkristalle oder eine zufällig gleich schmelzende Molekularverbindung geben.<sup>1</sup> Man sollte sich daher nicht mit der Bestimmung des Mischschmelzpunktes allein begnügen, sondern auch noch andere Eigenschaften zur weiteren Kontrolle heranziehen.

Unsicherheit besteht bei Anfängern oft darüber, welche Phase des Schmelzvorganges als Schmelzpunkt zu bezeichnen sei. Dazu kann etwa folgende Definition gegeben werden: Das Schmelzen beginnt, wenn die Substanz an der Wand des Röhrchens herunterzufließen anfängt; es ist beendet, wenn eine völlig klare Schmelze entstanden ist. Das Temperaturintervall zwischen beginnendem und beendetem Schmelzen ist als Schmelzpunkt anzugeben. Sobald das Schmelzen beginnt, darf man natürlich nicht mehr weiter erhitzen, sondern muß die Temperatur möglichst konstant halten und sie erst dann vorsichtig wieder etwas erhöhen, wenn man sieht, daß das Schmelzen nicht zu Ende geht. Reine, einheitliche Substanzen, die ohne Zersetzung schmelzen, haben im allgemeinen einen scharfen Schmelzpunkt, d. h. zwischen Beginn und Ende des Schmelzens liegt höchstens etwa  $1/2^\circ$ . Bei unreinen oder unter Zersetzung schmelzenden Substanzen kann dieses Intervall viel größer werden. Oft tritt vor dem Schmelzen ein Erweichen und Zusammenkleben der Substanz ein; das ist noch kein Schmelzen, sondern ist als Sintern zu bezeichnen. Eine genaue Schmelzpunktsangabe wird also z. B. lauten: Schmelzpunkt  $124-125^\circ$ , sintert von  $118^\circ$  an.

Auf die heute noch wenig verbreitete Schmelzpunkts-Mikrobestimmung nach KOFLER<sup>2</sup> kann hier nur hingewiesen werden.

Trotz allen Unsicherheiten, die der Schmelzpunktsbestimmung anhaften, ist sie wegen ihrer Einfachheit und ihrer raschen Ausführbarkeit mit kleinsten Substanzmengen die meistgebrauchte Kontrollmethode, soweit sie anwendbar ist. Sie versagt natürlich bei Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, und bei festen Substanzen, die beim Erhitzen verkohlen oder sich sonstwie zersetzen, ohne zu schmelzen. Zu letzterer Gruppe gehören vor allem die meisten Sulfosäuren und ihre Metallsalze. Von den flüssigen Substanzen sind sehr viele unzersetzt destillierbar. Der Siedepunkt wird in diesem Fall ein Reinheitskriterium abgeben müssen. Daneben ist die Bestimmung der *Dichte*, die einfach auszuführen ist, wenn genügend Substanz zur Verfügung steht, für die Reinheitskontrolle sehr wertvoll. Komplizierter zu bestimmen, aber meist noch empfindlicher gegen Verunreinigungen ist der *Brechungsindex* und bei optisch aktiven Substanzen die *optische Drehung*. Diese Eigenschaften

<sup>1</sup> Vgl. L. KOFLER und M. BRANDSTÄTTER: Ber. 75, 496 (1942).

<sup>2</sup> L. KOFLER: Mikroskopische Methoden zur Identifizierung organischer Substanzen. Beiheft zur Ztschr. d. VDCh. Nr. 36 (1940).

sind z. B. auf dem Gebiet der Terpene für die Identifizierung und Reinheitskontrolle von größtem Wert.

Von optischen Eigenschaften kommen dann weiter, sowohl für Flüssigkeiten als auch für feste Stoffe, *Farbe* und *Fluoreszenz* in Betracht. Die große Mehrzahl der organischen Verbindungen ist in reinem Zustand farblos. Rohprodukte sind fast immer mehr oder weniger gefärbt. Bei den üblichen Reinigungsoperationen (Destillieren, Umlösen, Umkristallisieren, eventuell unter Zusatz von Tierkohle u. dgl.) wird meist der Hauptteil der färbenden Verunreinigungen entfernt. Sehr oft bleibt aber eine schwache Färbung hartnäckig haften und läßt sich ohne unverhältnismäßig große Verluste nicht entfernen. Nun ist natürlich eine selbst ganz schwache Färbung einer an sich farblosen Substanz ein Beweis, daß sie nicht völlig rein ist. Der Menge nach ist aber die färbende Verunreinigung vielfach so geringfügig, daß sie selbst für rein wissenschaftliche Zwecke nicht stört und für die technische Verwendung erst recht belanglos ist. Wie stark die Färbung sein darf, ist natürlich schwer zu definieren. Man kann vielleicht sagen, daß eine Substanz, deren Lösung in ganz dünner Schicht oder in einzelnen Tropfen nicht mehr deutlich farbig erscheint, für technische Zwecke ohne weiteres brauchbar ist. In vielen Fällen ist auch eine wesentlich stärkere Färbung unschädlich; das hängt aber vom Verwendungszweck ab und kann nur von Fall zu Fall entschieden werden.

Bei Produkten, die an sich farbig sind, und besonders bei eigentlichen Farbstoffen kann die Bestimmung des *Absorptionsspektrums* für ihre Identifizierung sehr wertvolle Dienste leisten. Für die Reinheitskontrolle ist sie weniger brauchbar, weil die *Lage* der Absorptionsbanden durch Verunreinigungen oft nicht verschoben wird. Für die Reinheitsprüfung von Farbstoffen kommt technisch vor allem die *Probefärbung* in Betracht, sofern man ein reines Vergleichspräparat zur Verfügung hat.

Ein wertvoller Reinheitsindikator ist manchmal die *Fluoreszenz*. Namentlich in der Naphthalinreihe können oft nebeneinander entstehende, isomere oder sonst nahestehende Verbindungen dadurch unterschieden und erkannt werden. Z. B. zeigen die alkalischen Lösungen des  $\beta$ -Naphthols und fast aller seiner Sulfosäuren eine starke Fluoreszenz; nur diejenigen Sulfosäuren, die eine Sulfogruppe in 1-Stellung enthalten, fluoreszieren nicht. Wenn man also die 2-Naphthol-1-sulfosäure aus  $\beta$ -Naphthol herstellt, so zeigt der Umstand, daß sie in alkalischer Lösung völlig frei von Fluoreszenz ist, daß sie weder unverändertes  $\beta$ -Naphthol, noch eine isomere Sulfosäure enthält (vgl. S. 190). Ferner zeigt das 2-Naphthol-6-sulfosaure Natrium (Schäffersalz) in wässriger Lösung nur eine ganz schwache, violettblaue Fluoreszenz. Die Salze der beiden gleichzeitig entstehenden Disulfosäuren 2.3.6 und 2.6.8 (R-Salz und G-Salz) fluoreszieren viel stärker und mehr grünblau. Durch Zusatz von Soda wird bei allen drei Lösungen die Fluoreszenz bedeutend verstärkt, aber ihr Cha-

rakter nicht geändert. Die Anwesenheit einer ganz kleinen Menge von R- oder von G-Salz im Schäffersalz genügt, um dessen violettblaue Fluoreszenz ganz zu verdecken. Das Auftreten einer gut erkennbaren, violettblauen Fluoreszenz bei Schäffersalz beweist, daß es praktisch frei von Disulfosäuren ist (vgl. S. 188).

Bei allen kristallinen Substanzen ist natürlich die *Kristallform* ein wesentliches Merkmal der Reinheit. Man erkennt Verunreinigungen manchmal schon makroskopisch, meist aber unter dem Mikroskop an ihrem anderen Kristallhabitus oder auch an ihrer amorphen Beschaffenheit. Es kommt allerdings auch vor, daß die Verunreinigung mit dem Hauptprodukt zusammen kristallisiert und dann nicht direkt als solche erkennbar ist. Solche Mischkristalle zeigen aber oft eine andere Form als die reine Verbindung und lassen dadurch die Anwesenheit einer Verunreinigung erkennen, wenn man ein reines Vergleichspräparat zur Verfügung hat. Die Reinheitskontrolle von Sulfosäuren, die durch den Mangel eines bestimmaren Schmelzpunktes erschwert ist, wird andererseits dadurch erleichtert, daß man aus ihnen zahlreiche Salze herstellen kann, unter denen sich das eine oder andere finden wird, das eine gut erkennbare, charakteristische Kristallform besitzt.

Bei allen Reinheitsprüfungen ist es eine große Erleichterung, wenn man ein *Vergleichspräparat* von unzweifelhafter Reinheit zur Verfügung hat. Ist dies nicht der Fall, so kann man sich ein solches aus dem selbsthergestellten Produkt durch sorgfältige Reinigung einer Probe bereiten. Eine zwar etwas umständliche, aber sehr allgemein anwendbare Prüfungsmethode besteht darin, daß man eine Probe der zu prüfenden Substanz umkristallisiert und die Kristalle mit dem in der Mutterlauge verbleibenden Anteil vergleicht. Namentlich wenn man die Mutterlauge fraktioniert eindampft und die entstehenden Kristallisationen abfiltriert, werden sich in den letzten Mutterlauge die Verunreinigungen in der Regel so anreichern, daß sie leicht zu erkennen sind.

Natürlich muß sich die Reinheitskontrolle nicht nur auf die bisher besprochenen, physikalischen Eigenschaften, sondern auch auf das *chemische Verhalten* der zu prüfenden Substanzen beziehen. Es ist aber hier außerordentlich schwierig, allgemeine Gesichtspunkte anzugeben. Die Prüfungsmethode muß sich von Fall zu Fall nach den chemischen Eigenschaften der zu prüfenden Substanz und der in ihr zu vermutenden Verunreinigungen richten; sie ergibt sich aus der allgemeinen Kenntnis der Reaktionen der organischen Chemie, auf die hier nicht eingegangen werden kann. Es soll nur auf eine Reaktion hingewiesen werden, die in der wissenschaftlichen Literatur meist wenig beachtet wird, die aber im technischen Laboratorium sehr oft mit gutem Erfolg angewandt wird, nämlich die Bildung von Azofarbstoffen. Diese kommt bei allen Verbindungen in Betracht, die entweder diazotierbar sind oder die mit

Diazoverbindungen zu kuppeln vermögen. Die dabei aus etwaigen Nebenprodukten, z. B. Isomeren, entstehenden Farbstoffe sind bei richtiger Wahl der Komponenten vom Farbstoff aus der Hauptsubstanz genügend verschieden, um neben ihr erkannt zu werden. Die geeigneten Komponenten müssen von Fall zu Fall durch Tastversuche ermittelt werden, wozu allerdings etwas Übung erforderlich ist. Als Beispiel sei nochmals das vorhin erwähnte Schäffersalz herangezogen. Wir haben gesehen, wie man eine Beimischung von R-Salz im Schäffersalz erkennen kann. Wie läßt sich nun umgekehrt die Anwesenheit von Schäffersalz im R-Salz nachweisen? Vollkommen reines R-Salz gibt, wenn es in sodaalkalischer Lösung mit der Diazoverbindung des Monoacet-p-phenyldiamins versetzt wird, einen blauroten, in der etwas Salz enthaltenden Kupplungsflüssigkeit so gut wie unlöslichen Farbstoff. Wenn man diesen abfiltriert, erhält man ein ganz blaß rosa gefärbtes Filtrat. Behandelt man Schäffersalz in gleicher Weise, so entsteht ein gelbroter, viel leichter löslicher Farbstoff, der unter den Bedingungen des Versuchs gar nicht ausfällt. Ist nun im R-Salz nur ganz wenig Schäffersalz enthalten, so erhält man beim Filtrieren des Farbstoffs ein gelbstichigeres und viel stärker gefärbtes Filtrat als beim reinen R-Salz. Aus der Stärke der Färbung läßt sich sogar auf die Menge des vorhandenen Schäffersalzes schließen.

Auf die vom angehenden technischen Chemiker oft gestellte Frage: „Wann ist ein nicht *völlig* reines Produkt noch als *technisch* genügend rein zu bezeichnen?“ kann man nur antworten: „Wenn es für den in Aussicht genommenen Zweck noch brauchbar ist, wenn also die vorhandenen Verunreinigungen für die voraussichtliche Verwendung nicht stören.“ Wie weit dies zutrifft, hängt natürlich von der beabsichtigten Verwendung ab. Es kann das gleiche Produkt für den einen Zweck genügend rein, für einen anderen aber ganz unbrauchbar sein. Sogar für den gleichen Zweck kann ein bis dahin anstandslos benutztes Produkt unverwendbar werden, wenn die Verarbeitungsmethoden geändert werden. Die technische Brauchbarkeit ist jedenfalls von Fall zu Fall verschieden und kann nur durch entsprechende Versuche festgestellt werden.

Als Anhaltspunkt für den Anfänger kann man vielleicht sagen, daß Substanzen, die etwa 2—3° zu tief schmelzen, im allgemeinen noch technisch verwendbar sein werden. Daß eine nicht gar zu starke Färbung gewöhnlich nicht stört, wurde bereits erwähnt. Endlich sei noch darauf hingewiesen, daß anorganische Salze, die natürlich in allen durch Aus-salzen isolierten Produkten enthalten sind, die Brauchbarkeit für weitaus die meisten Zwecke nicht beeinträchtigen und meist gar nicht als Verunreinigung empfunden werden. Nur muß man bei Bemessung der Mengen darauf natürlich Rücksicht nehmen.

## Über die Orientierungsregeln.

Der Farbstoffchemiker wird häufig vor die Aufgabe gestellt, ein neues Zwischenprodukt vorgeschriebener Konstitution und bestimmter Stellung der Substituenten herzustellen oder einen neuen Darstellungsweg für ein an sich schon bekanntes derartiges Produkt zu finden. Die Lösung dieser Aufgabe wird wesentlich erleichtert durch die genaue Kenntnis aller Gesetzmäßigkeiten, die man bei der Einführung von Substituenten in die verschiedenen aromatischen Ringsysteme bezüglich ihrer Eintrittsstelle beobachten kann. Diese „Orientierungsregeln“ sollen daher etwas eingehender besprochen werden.

## 1. Orientierung in der Benzolreihe.

Die Monosubstitutionsprodukte des Benzols existieren nur in einer Form. Sobald aber ein zweiter Substituent ins Molekül eintritt, ist die Bildung der drei Isomeren ortho, meta und para möglich. Welche von den drei Verbindungen in jedem einzelnen Fall tatsächlich entsteht, hängt zum kleineren Teil von der Art des neu eintretenden Substituenten und von den besonderen Reaktionsbedingungen, zur Hauptsache aber von der Natur des schon vorhandenen Substituenten ab. Nach dieser „dirigierenden“ oder „orientierenden“ Wirkung der schon vorhandenen Substituenten kann man diese in zwei Klassen einteilen. Die erste, zu welcher Alkyle und Aryle (Diphenylbindung), Halogene,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,<sup>1</sup>  $-\text{O-acyl}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,<sup>1</sup>  $-\text{NR}_2$ ,<sup>1</sup>  $-\text{NH-acyl}$ ,  $-\text{NR}^1\text{-acyl}$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$  u. a. gehören, dirigiert den hinzukommenden Substituenten ausschließlich oder ganz überwiegend nach den Stellungen ortho und para. Die zweite, welche die Gruppen  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}$ ,<sup>1</sup>  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$ ,<sup>1</sup>  $-\text{CONHR}$ ,<sup>1</sup>  $-\text{COR}$ ,<sup>1</sup>  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{CN}$  usw. umfaßt, orientiert dagegen überwiegend — selten aber ganz einheitlich — nach meta.

Ob bei Substituenten 1. Klasse die o- oder die p-Verbindung bevorzugt wird, hängt nicht nur vom schon vorhandenen, sondern in hohem Maß auch vom neu eintretenden Substituenten und öfters auch von den Reaktionsbedingungen, insbesondere von der Temperatur, ab. Die Sulfo-Gruppe tritt im allgemeinen mit Vorliebe in die p-Stellung ein, bei Chlorbenzol und bei Toluol sogar einheitlich, auch bei Phenol, wenn man in der Wärme sulfuriert; in der Kälte dagegen entsteht eine beträchtliche Menge von Phenol-o-sulfosäure. Bei der Halogenierung und Nitrierung bilden sich meist beide Isomere nebeneinander, bei der Nitrierung von Toluol außerdem noch einige Prozent m-Nitrotoluol.

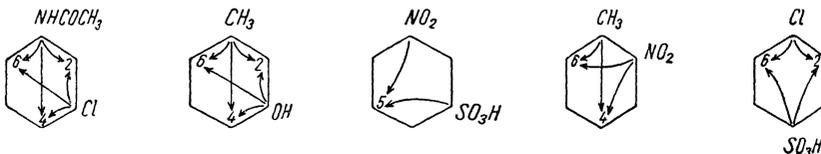
Die orientierende Wirkung der — primären, sekundären und tertiären — Aminogruppe wird durch die Gegenwart großer Mengen von konz. Schwefelsäure sehr geschwächt; es können daher bei der Nitrierung in

<sup>1</sup> R = Alkyl oder Aryl.

konz. schwefelsaurer Lösung, sowie bei der Sulfurierung mit konz. Schwefelsäure oder mit Oleum unter Umständen beträchtliche Mengen der m-Verbindungen entstehen.

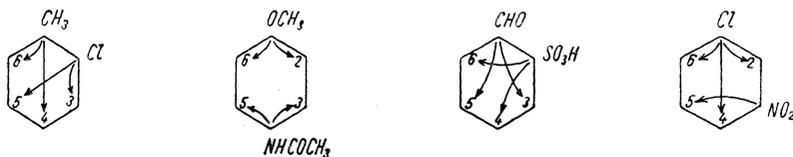
Die Orientierungskraft ist bei den nach meta dirigierenden Substituenten durchwegs viel geringer als bei denjenigen der 1. Klasse. Dies kommt auch darin zum Ausdruck, daß in der Regel außer dem m-Derivat als Nebenprodukte auch die beiden anderen Isomeren gebildet werden.

Sind schon zwei Substituenten im Benzolkern vorhanden, so können sie entweder einen dritten, neu eintretenden Substituenten beide nach der oder den gleichen Stellen dirigieren, oder aber sie können einander entgegenwirken. Das erstere ist der Fall, wenn zwei zueinander m-ständige Substituenten der gleichen Klasse angehören, oder wenn der eine der 1., der andere der 2. Klasse angehört und sie zueinander in o- oder in p-Stellung stehen, z. B.:



Der Eintritt des neuen Substituenten erfolgt in diesem Fall ausschließlich an den durch die Zusammenwirkung der beiden schon vorhandenen Substituenten bevorzugten Stellen, die in den Formeln durch die Pfeile angedeutet sind.

Stehen aber zwei Substituenten der gleichen Klasse in o- oder in p-Stellung oder Substituenten ungleicher Klasse in m-Stellung zueinander, wie in den folgenden Beispielen:



so dirigieren sie nach entgegengesetzten Stellen, und ihr Einfluß hebt sich gegenseitig mehr oder weniger auf. Die Folge ist meistens, daß ein Gemisch aller möglichen Isomeren entsteht. Nur wenn der eine Substituent ein Hydroxyl ist, überwiegt sein Einfluß derart, daß er allein maßgebend bleibt. So tritt bei p-Kresol, p-Chlorphenol, p-Acetaminophenol jeder neue Substituent ausschließlich in o-Stellung zum Hydroxyl ein. Durch Alkylierung oder Acylierung wird die Orientierungskraft der Hydroxylgruppe deutlich geschwächt. Sie bleibt immerhin etwa gleich stark wie diejenige der — freien oder acylierten — Aminogruppe und überwiegt ganz bedeutend gegenüber Halogenen und Alkylgruppen. Die

beiden letztgenannten Arten von Substituenten sind in ihrer dirigierenden Wirkung einander sehr ähnlich; wenn sie gegenseitig in Konkurrenz treten, entstehen immer Gemische der möglichen Isomeren zu annähernd gleichen Teilen (z. B. bei der Nitrierung des p-Chlortoluols).

Die an sich recht starke Orientierungskraft der Aminogruppe wird, wie schon erwähnt, durch die Gegenwart größerer Mengen von konz. Schwefelsäure bedeutend herabgesetzt. Dies gilt besonders für die freien Amine, in geringerem Maß auch für ihre Acidyl-derivate. So wird das Acet-p-toluidid durch wässrige Salpetersäure ausschließlich in o-Stellung zur Acetaminogruppe nitriert; in konz. schwefelsaurer Lösung dagegen entsteht neben dem 3-Nitro- eine beträchtliche Menge des 2-Nitro-4-acetaminotoluols. p-Toluidin selbst gibt bei der Nitrierung in Gegenwart von sehr viel konz. Schwefelsäure sogar einheitlich 2-Nitro-4-aminotoluol (siehe S. 159). Ganz ähnlich verhalten sich das p-Chloranilin und sein Acetyl-derivat. Auch bei der Sulfierung von Aminen mit konz. Schwefelsäure oder mit Oleum kann der Einfluß anderer Substituenten stark zur Geltung kommen oder sogar überwiegen. Bei der Sulfierung nach dem Backverfahren dagegen (vgl. S. 122) tritt die Sulfogruppe immer nur in o- oder p-Stellung zur Aminogruppe ein, ohne Rücksicht auf anders dirigierende Substituenten. Auch bei der Nitrierung kann man die Bildung von m-Nitranilinderivaten völlig vermeiden, wenn man die Arylsulfo- (insbesondere die p-Toluolsulfo-) derivate der Amine<sup>1</sup> mit Salpetersäure in wässriger oder organischer Lösung nitriert (vgl. D. R. P. 157859, 164130, 163516, FRDL. VIII, 104—110).

Von den verschiedenen Isomeren, die nach obigen Regeln bei der Weitersubstitution von Bi-Derivaten in vielen Fällen entstehen können, sind allgemein die unsymmetrischen (in 1.2.4-Stellung substituierten) Derivate stark bevorzugt. Symmetrische (1.3.5-) Trisubstitutionsprodukte bilden sich nur schwer, und vizinale (1.2.3.-) Derivate entstehen meist nur als Nebenprodukte in ganz untergeordneter Menge (eine Ausnahme bildet die Chlorierung des o-Nitrotoluols, siehe S. 154).

Wenn Substituenten der 1. und der 2. Klasse einander entgegenwirken, ist ganz allgemein der Einfluß der ersteren allein maßgebend oder doch ganz überwiegend.

Das für die Einführung eines dritten Substituenten in disubstituierte Benzolderivate Gesagte gilt ganz analog auch für die weitere Einführung eines vierten Substituenten in die Tri-Derivate. Nur ist zu berücksichtigen, daß dabei eine starke Neigung zur Bildung der symmetrischen (in 1.2.4.5 substituierten) Formen besteht, so daß diese öfters als Hauptprodukt entstehen selbst in Fällen, wo man nach der dirigierenden Kraft

---

<sup>1</sup> p-Toluolsulfanilide verhalten sich auch in anderer Beziehung vielfach wie Phenole: sie lösen sich in Ätzalkalien, kuppeln mit Diazoverbindungen, usw.

der drei vorhandenen Substituenten die vorwiegende Bildung eines anderen Isomeren erwarten sollte. So entsteht bei der Nitrierung der 2-Chlortoluol-4-sulfosäure hauptsächlich die 5-Nitro-2-chlortoluol-4-sulfosäure, obwohl Methyl und Sulfogruppe übereinstimmend nach 6 und nur das Chlor nach 5 dirigiert. Das gleiche gilt für die Nitrierung der 1,2-Dichlorbenzol-4-sulfosäure, des 4-Nitro-2-chlortoluols usw.

## 2. Orientierung in der Naphthalinreihe.

In der Naphthalinreihe ist schon beim Eintritt des ersten Substituenten die Bildung von zwei Isomeren,  $\alpha$  und  $\beta$ , möglich. Bei der Nitrierung und bei der Halogenierung entsteht praktisch nur die  $\alpha$ -Verbindung. Dagegen bilden sich bei der Sulfierung mit konz. Schwefelsäure stets Gemische der beiden Isomeren,<sup>1</sup> deren Zusammensetzung von der Sulfierungstemperatur abhängt: in der Kälte ist das Hauptprodukt die  $\alpha$ -Sulfosäure, während in der Hitze ganz überwiegend die  $\beta$ -Sulfosäure entsteht. Es sei hier schon betont, daß auch fertiggebildete Naphthalinsulfosäuren beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder mit Oleum vielfach Umlagerungen erleiden, wobei schließlich ein von der Temperatur abhängiges Gleichgewicht zwischen verschiedenen Isomeren entsteht.

Beim Eintritt eines zweiten und noch weiterer Substituenten kommen die dafür in der Benzolreihe geltenden Regeln in stark modifizierter Form zur Wirkung. Sie lassen sich etwa wie folgt zusammenfassen:

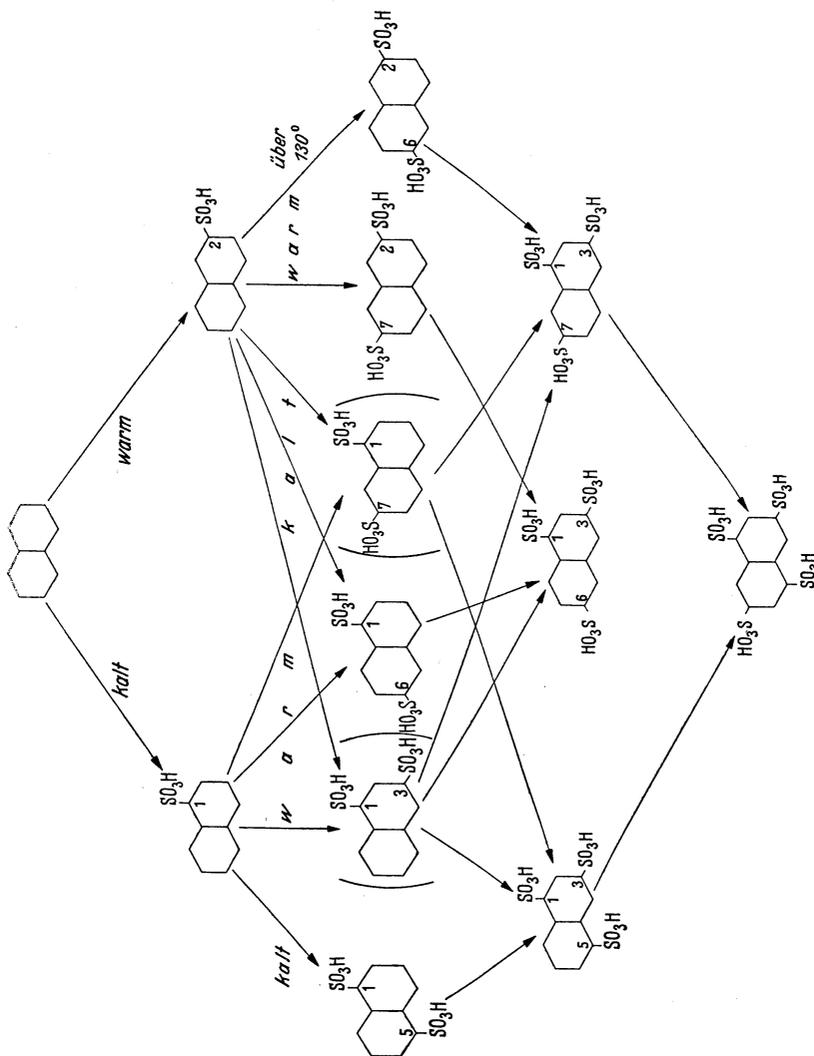
Energisch orientierende Substituenten 1. Klasse (Hydroxyl, Alkoxy, Amino- und Acylaminogruppen in Abwesenheit von konz. Schwefelsäure), die in 1-Stellung des Naphthalinkerns stehen, dirigieren den neu eintretenden Substituenten wie in der Benzolreihe nach ortho und para, also nach den Stellungen 2 und 4. Bei schwächer wirkenden Substituenten 1. Klasse (Halogene, Aminogruppe in Gegenwart konz. Schwefelsäure) entsteht oft neben dem 4- das 5- statt des 2-Isomeren.

In 2 stehende Substituenten 1. Klasse dirigieren teils nach 1 (und zwar um so mehr, je stärker ihre Orientierungskraft ist), teils in den anderen Kern, vorzugsweise nach 8, dann nach 6;  $\beta$ -Naphthylamin liefert bei der Sulfierung alle vier heteronuclearen Monosulfosäuren nebeneinander. Die 3-Stellung wird nur selten besetzt, jedenfalls erst dann, wenn schon mindestens ein Substituent im anderen Kern steht. Eine Ausnahme bildet die Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf  $\beta$ -Naphtholnatrium, die bei niedriger Temperatur die 2,1-, bei hoher Temperatur die 2,3-Oxynaphthoesäure liefert.

Substituenten 2. Klasse drängen einen neu eintretenden Substituenten

<sup>1</sup> Einheitliche Naphthalin- $\alpha$ -sulfosäure kann man erhalten durch Sulfieren mit Chlorsulfonsäure in einem organischen Lösungsmittel.

ganz vorwiegend nach dem anderen Kern; die m-Stellung des gleichen Kerns wird zur Hauptsache erst dann besetzt, wenn der andere Kern schon substituiert ist.



Die eingeklammerten Disulfosäuren 1.3 und 1.7 entstehen nur in untergeordneter Menge.

Auch für die Einführung des zweiten und weiterer Substituenten gilt im allgemeinen die Regel, daß Halogene und Nitrogruppe die  $\alpha$ -Stellung bevorzugen, während Sulfogruppen bei niedriger Temperatur vorwiegend  $\alpha$ -, bei hoher Temperatur vorwiegend  $\beta$ -Stellungen aufsuchen.

Neben vorstehenden Regeln ist für den Verlauf der Sulfierung von großer Bedeutung die Regel von ARMSTRONG und WYNNE, die aussagt, daß Sulfogruppen bei direkter Sulfierung niemals in ortho- noch in para-, noch in peri-Stellung zueinander eintreten.<sup>1</sup> Dadurch wird die sonst fast unübersehbare Zahl der möglichen Isomeren stark eingeschränkt, und es ergibt sich für die Sulfierung das vorstehende Schema (siehe S. 55).

Die Weiternitrierung des  $\alpha$ -Nitronaphthalins führt ganz überwiegend zu 1.5- und 1.8-Dinitronaphthalin.

Bei der Nitrierung von Naphthalinsulfosäuren werden die  $\alpha$ -Stellungen des nicht sulfierten Kerns bevorzugt. Stehen in beiden Kernen Sulfogruppen, dann sucht sich die Nitrogruppe diejenige  $\alpha$ -Stellung aus, die weder in o- noch in p- zu einer Sulfogruppe steht. Ist keine solche Stellung vorhanden, dann entstehen Gemische, indem die Nitrogruppe zum Teil in p-Stellung zu einer Sulfogruppe eintritt, zum Teil aber in eine zu einer Sulfogruppe m-ständige  $\beta$ -Stellung gedrängt wird. Die Naphthalin-1.3.5.7-tetrasulfosäure läßt sich nicht mehr nitrieren.

Über die Sulfierung von Naphtholen und von Naphthylaminen siehe bei den betreffenden Verbindungen.

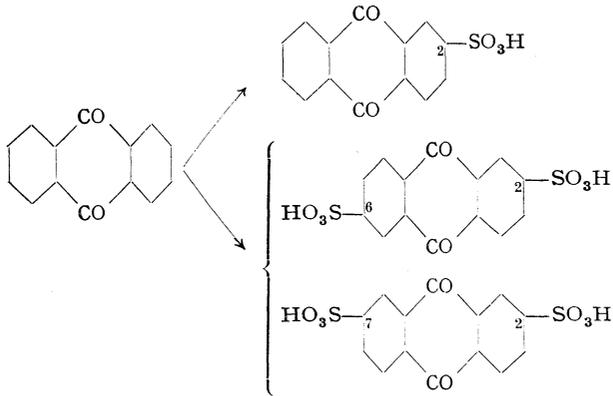
### 3. Orientierung in der Anthrachinonreihe.

Die Verhältnisse auf dem Gebiete des Anthrachinons sind etwas komplizierter als jene, die wir beim Benzol und Naphthalin haben.

Die Sulfuration des Anthrachinons kann, im Gegensatz zu den bereits besprochenen Gebieten, kaum mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgen, da die dabei zu verwendenden Temperaturen so hoch sind, daß das Anthrachinon weitgehend zerstört wird. Deshalb muß man rauchende Schwefelsäure verwenden, die eine niedrigere Reaktionstemperatur erlaubt. Dabei zeigt es sich, daß es nicht möglich ist, das Anthrachinonmolekül quantitativ nur einmal zu sulfurieren, indem bei der Sulfuration wohl eine Sulfogruppe eintritt, dabei aber gleichzeitig sofort eine weitere. Will man einigermaßen einheitliche Monosulfosäuren erhalten, dann muß man so verfahren, daß ungefähr 50% des angewandten Anthrachinons nicht angegriffen wird. Aber auch unter so milden Bedingungen entstehen immer ziemliche Mengen an Disulfosäuren.

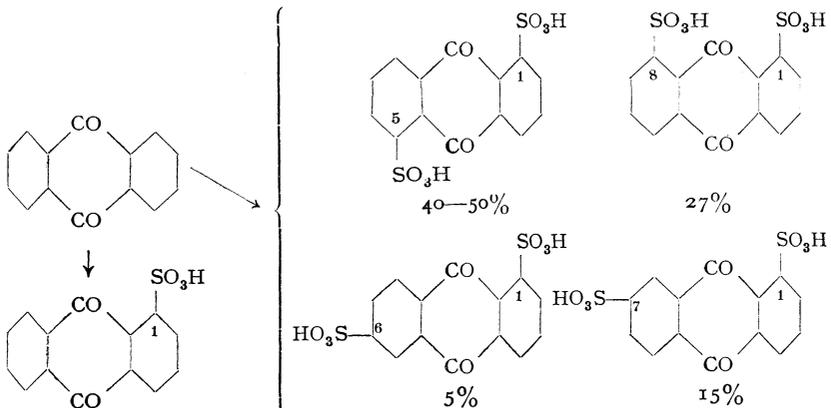
Bei der Verwendung von Anthrachinon und gewöhnlicher rauchender Schwefelsäure treten die Sulfogruppen sozusagen ausschließlich in die  $\beta$ -Stellung ein. Die Formelbilder geben die nötigen Daten.

<sup>1</sup> Seltene und technisch bedeutungslose Ausnahmen von dieser Regel sind möglich unter dem Einfluß von energisch dirigierenden anderen Substituenten, nicht aber bei Substitution durch Sulfogruppen allein.



je ca. 50% 2.6- und 2.7-Disulfosäure  
Literatur z. B. Helv. 10, 219 (1927).

Sulfuriert man dagegen in Gegenwart von Quecksilbersalzen, dann tritt die Sulfogruppe zuerst in sehr überwiegender Menge in die  $\alpha$ -Stellung. Treibt man die Sulfuration bis zur Disulfosäure, dann werden die Verhältnisse recht kompliziert, indem sich mindestens vier Isomere bilden, und zwar die 1.5-, die 1.8-, die 1.6- und die 1.7-Disulfosäure. Diese können recht befriedigend dadurch getrennt werden, daß man das Sulfurationsgemisch erkalten läßt (unter Umständen unter Zugabe von wenig Wasser). Dabei scheidet sich die 1.5-Disulfosäure sozusagen quantitativ aus. Bei etwas stärkerem Verdünnen fällt die 1.8-Disulfosäure aus, und in der schwefelsauren Lösung finden sich die 1.6- und die 1.7-Disulfosäure.

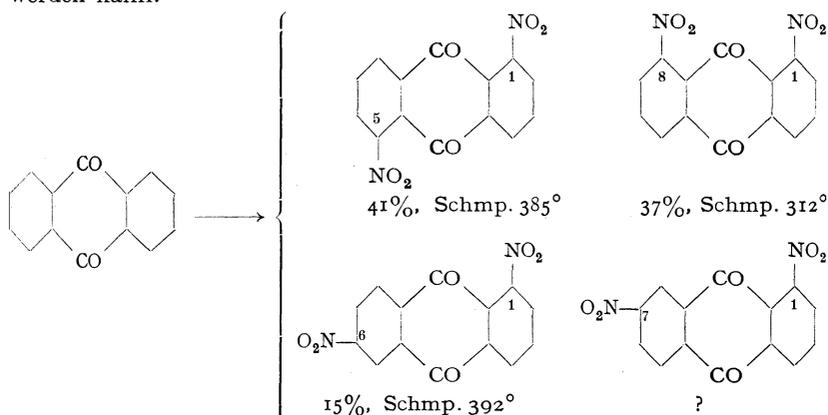


Literatur z. B. Helv. 10, 200 (1927).

Die  $\alpha$ -Sulfosäuren sind in der Anthrachinonreihe dadurch ausgezeichnet, daß sich die Sulfogruppe durch naszierendes Chlor leicht abspalten und durch Chlor (auch Brom) ersetzen läßt. So erhält man das

$\alpha$ -Chloranthrachinon auf diese Weise leicht in vorzüglicher Reinheit und Ausbeute. Die  $\beta$ -Sulfogruppen sind auch dieser Umsetzung fähig, aber die Reaktion geht nur sehr träge und nicht quantitativ, indem neben der Substitution durch Chlor auch eine solche durch Wasserstoff eintritt.

Die *Nitrierung* des Anthrachinons verläuft ganz analog wie die Sulfurierung, nur haben Quecksilbersalze keinen Einfluß auf die Orientierung. Eine technisch befriedigende Gewinnung des Mononitroanthrachinons ist bisher nicht gelungen.<sup>1</sup> Über die entstehenden Dinitroanthrachinone gibt die Tabelle die nötigen Anhaltspunkte. Auch hier zeigt es sich, daß das 1.5-Derivat das schwerst lösliche ist und sehr leicht rein erhalten werden kann.



Literatur: HEFTI: Helv. 14, 1404 (1931).

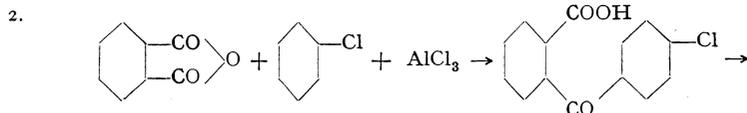
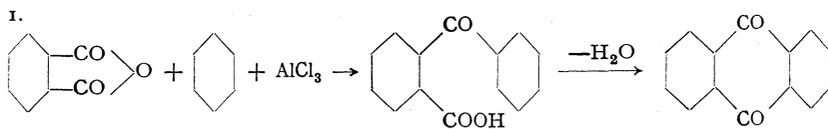
Bei der Nitrierung der Sulfosäuren des Anthrachinons treten sehr ähnliche Verhältnisse wie beim Naphthalin ein. Immer entstehen Gemische verschiedener Isomeren, die man im Fall des 1.5-Derivats leicht, bei den anderen schwieriger trennen kann.

Die Amidierung des Anthrachinons kann auf verschiedene Arten erfolgen. Man ersetzt entweder die Sulfogruppe durch  $-\text{NH}_2$ , oder man reduziert den entsprechenden Nitrokörper. Die Reduktion der Nitrokörper erfolgt hier sehr glatt durch Kochen mit Schwefelnatriumlösung, wobei man immer die Bildung des grünen, in Schwefelnatrium leicht löslichen Hydroxylaminderivats als intermediäre Stufe beobachtet, worauf das reine Amin als roter kristalliner Niederschlag ausfällt, der lediglich ausgewaschen werden muß. Beim Ersatz der Sulfogruppe, die mit Ammoniak bei höherer Temperatur (also unter Druck, siehe S. 218, 220) erfolgen muß, ist es nötig, das sich bei dieser Reaktion bildende Ammoniumsulfid während der Reaktion zu entfernen, da es sonst das Anthra-

<sup>1</sup> Über die Mononitrierung des 2-Methylantrachinons siehe S. 216, sowie LOCHER und FIERZ: Helv. 10, 642.

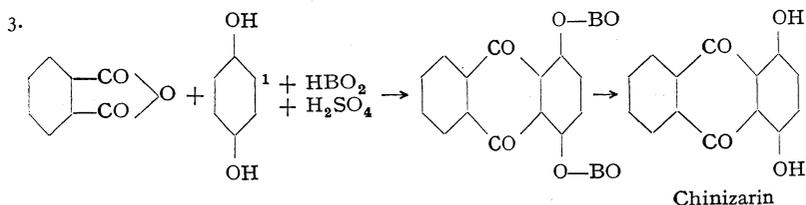
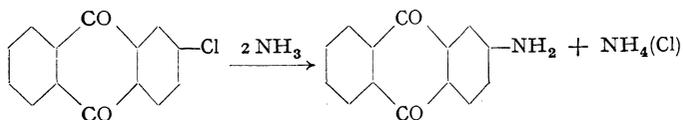
chinonderivat weitgehend reaktiv zerstört. Als Zusätze benutzt man entweder solche, die das Sulfit oxydieren, wie Braunstein, Arsensäure, m-Nitrobenzolsulfosäure u. a. m., oder dann fällt man das Sulfit durch Zusatz von Erdalkalisalz oder Magnesiumsalz aus, so daß es unschädlich wird (siehe S. 219). Diese Amidierungen verlaufen nicht quantitativ, so daß man z. B. das  $\beta$ -Aminoanthrachinon heute meist aus dem 2-Chloranthrachinon herstellt, das leicht aus Phthalsäureanhydrid und Chlorbenzol erhältlich ist (siehe D. R. P. 75 288, FRDL. III, 260).

Die Einführung der Hydroxylgruppe in das Anthrachinonmolekül erfolgt durch Erhitzen der entsprechenden Sulfosäuren mit Erdalkalihydroxyd, wobei wieder das schädliche Sulfit ausgefällt wird. Verwendet man Ätzalkali, dann treten unerwünschte Nebenreaktionen ein, die unter Umständen, besonders in Gegenwart von Oxydationsmitteln, zu höher oxydierten Anthrachinonderivaten führen (siehe unter Alizarin auf S. 298). Das Chinizarin, d. i. das 1.4-Dioxyanthrachinon, gewinnt man heute am besten aus Phthalsäureanhydrid und 1.4-Chlorphenol durch Kondensation mit konz. Schwefelsäure, und zwar in Gegenwart von Borsäure, welche das sich bildende Chinizarin in den Borsäureester überführt und so vor weiterer Veränderung schützt. (siehe S. 226 und D. R. P. 255 031, FRDL. XI, 588).



D. R. P. 75 288, FRDL. III, 260.

Am. P. 1746 736, C. B. 1930 (I), 2798.



Literatur: HOUBEN, Das Anthracen und die Anthrachinone (1929).

<sup>1</sup> Oder p-Chlorphenol (D. R. P. 255 031, FRDL. XI, 588).

Bei der Weiterverarbeitung der oben erwähnten Anthrachinonderivate treten unter Umständen sehr komplizierte Verhältnisse auf, so daß nur ganz kurz darauf verwiesen werden kann.

Das  $\alpha$ -Aminoanthrachinon läßt sich verhältnismäßig leicht in 2-Stellung dadurch sulfurieren, daß man es mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Bisulfat behandelt. Die 1-Amino-2-sulfosäure des Anthrachinons ist ein sehr wichtiges Ausgangsmaterial für wertvolle saure Anthrachinonfarbstoffe (siehe z. B. im Nachtrag Künstliche Organische Farbstoffe von FIERZ-DAVID, S. 77).

Man kann statt der Aminogruppe auch andere Aminreste einführen. Besonders wichtig sind die Anthrimide, das sind Dianthrachinonylamine, die durch Kondensation in braune Carbazol-Küpenfarbstoffe des Anthrachinons übergeführt werden können. Diese Kondensation erfolgt meist mit Aluminiumchlorid, in seltenen Fällen mit Aluminium-Natriumchlorid, oder auch mit Aluminiumchlorid und Pyridin. Darüber informiere man sich in dem interessanten Buch von GEORG KRÄNZLEIN, „Aluminiumchlorid in der organischen Chemie“, 2. Aufl. Berlin: Verlag Chemie. 1935. Man findet darin eine große Anzahl von Synthesen beschrieben, die zum Teil große technische Bedeutung erlangt haben, z. B. Dibenzpyrenchinon (Indanthrengoldgelb GK) aus Benzanthron und Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Sauerstoff.

Die Halogenierung des Anthrachinons erfolgt nur schwierig, dagegen lassen sich die Amino- und die Hydroxylderivate leicht halogenieren, und zwar am besten mit Brom. So entsteht aus dem  $\alpha$ -Aminoanthrachinon in Eisessig glatt das 1-Amino-2.4-dibromanthrachinon, ein wichtiges Ausgangsmaterial für schöne saure Wollfarbstoffe (siehe S. 221).

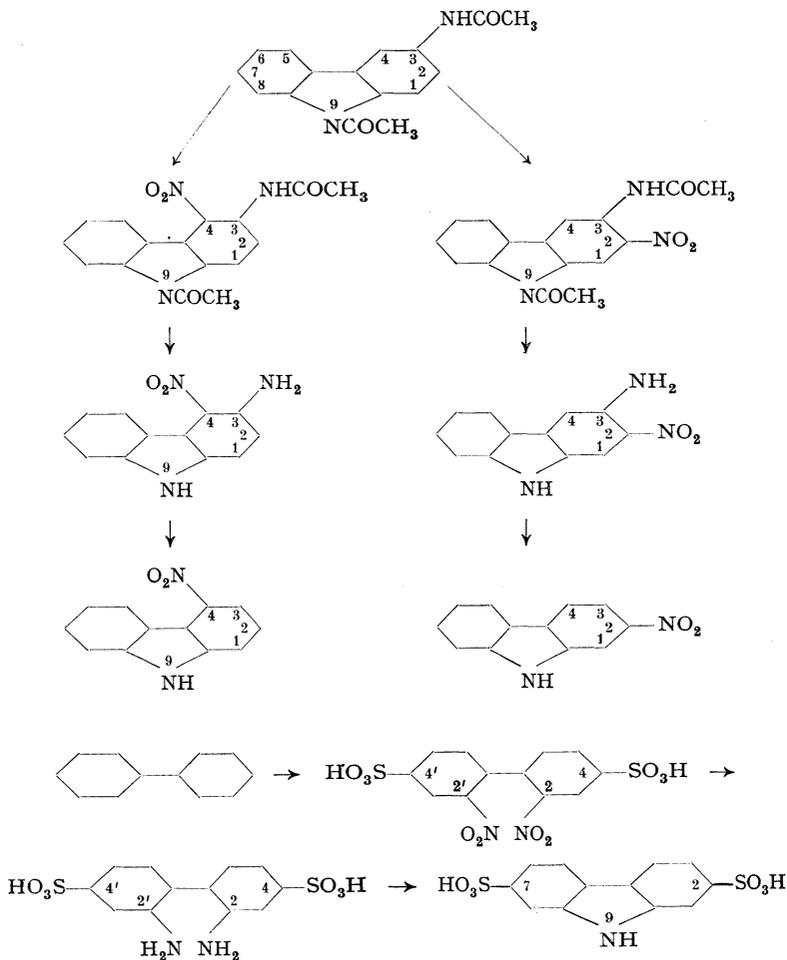
Die sogenannte BOHN-SCHMIDTSche Reaktion, das ist die Oxydation des Anthrachinons mit rauchender Schwefelsäure (unter Umständen der Nitroverbindungen unter Zusatz von Schwefel und Borsäure), soll der Vollständigkeit halber hier erwähnt werden. Sie hat technisch heute nur noch geringe Bedeutung (siehe darüber Künstliche Organische Farbstoffe, Hauptwerk, S. 538 ff.).

Durch die erhöhte Reaktionsfähigkeit des Anthrachinons gegen verschiedene Agenzien gelingen in dieser Reihe Synthesen, die der Benzol- und der Naphthalinreihe unbekannt sind. Es seien genannt die Indanthrenschmelze, bei der zwei Anthrachinonmoleküle durch zwei NH-Gruppen verknüpft werden, und dann die Dibenzanthronschmelze, wo zwei Benzanthronmoleküle zu wichtigen Küpenfarbstoffen zusammen-treten.

#### 4. Orientierung in der Carbazolreihe.

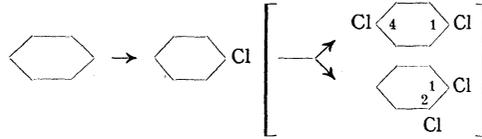
Das Carbazol verhält sich bei der Substitution als Derivat des Diphenylamins, d. h. es werden zunächst die o- und p-Stellungen zur Imino-

gruppe besetzt. Die Einführung eines Substituenten in die m-Stellungen zum Stickstoff kann nur indirekt erfolgen, entweder indem man zunächst eine oder beide p-Stellungen durch energisch orientierende Substituenten 1. Klasse besetzt, die die neu eintretenden Substituenten in die m-Stellungen zum N zwingen und die nachher wieder entfernt werden, oder indem man vom Diphenyl ausgeht, in dieses die gewünschten Substituenten und außerdem zwei Aminogruppen in die Stellungen 2 und 2' einführt und dann den Carbazolring schließt, z. B.:



## A. Verbindungen der Benzolreihe.

### 1. Chlorbenzol.



Chlor wirkt auf Benzol nur in Gegenwart von Halogenüberträgern substituierend ein. In ihrer Abwesenheit erfolgt bloß Addition unter Bildung von Benzolhexachlorid. Als Überträger kommt in der Technik einzig Eisen in Betracht, das zweckmäßig in Form von feinem Pulver verwendet wird.

Die Chlorierung wird am besten bei etwa 30° durchgeführt. Bei tieferer Temperatur kommt die Reaktion nur schlecht in Gang, höhere Temperatur begünstigt die Bildung von Nebenprodukten (Di- und Polychlorbenzole; eventuell auch  $C_6H_6Cl_6$ , besonders im Sonnenlicht). Das Chlor wird einer Bombe durch ein Reduzierventil entnommen. Die Gasgeschwindigkeit läßt sich so sehr genau regulieren. Wichtig ist, wie bei allen

ähnlichen Chlorierungen, vollständiger Ausschluß von Feuchtigkeit, die schon in Spuren die Chloraufnahme stark verzögert und die Bildung von Nebenprodukten begünstigt. Dem Reaktionsgefäß sollen daher mindestens zwei mit konz. Schwefelsäure beschickte gewöhnliche Waschflaschen oder besser eine sogenannte

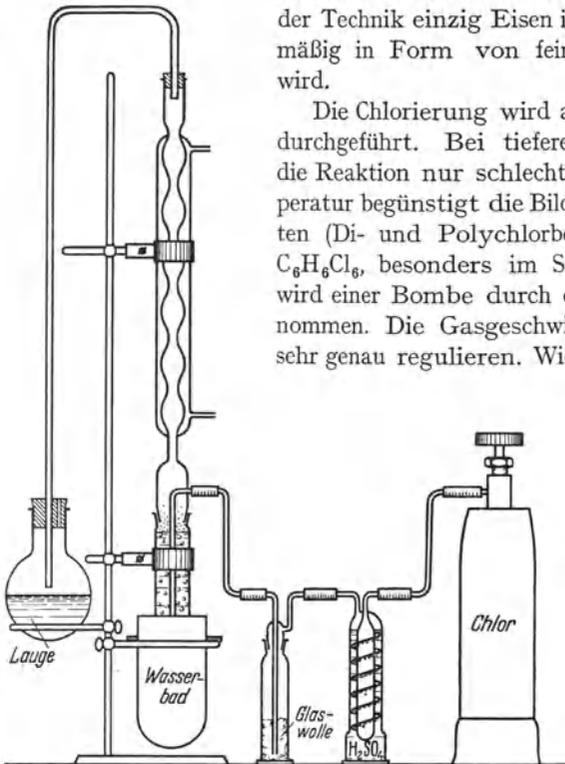


Abb. 5. Chlorierungsapparatur fürs Laboratorium.

„Spiralwaschflasche“ von genügendem Fassungsvermögen, in welcher die Gasblasen gezwungen sind, einen langen, spiralförmigen Weg durch die Schwefelsäure zurückzulegen, vorgeschaltet werden, ferner zur Zurückhaltung etwa mitgerissener Schwefelsäuretröpfchen ein mit Bims-

stein gefüllter Trockenturm oder eine etwas *Glaswolle* enthaltende, „verkehrt“ geschaltete Waschflasche (vgl. Abb. 5, S. 62).

Als Chlorierungsgefäß dient vorteilhaft ein verhältnismäßig hoher und enger Glaszylinder, in welchem das Chlor eine hohe Flüssigkeitssäule durchstreichen muß. Dieses Gefäß ist, zweckmäßig durch Schliff, mit einem möglichst langen und wirksamen Rückflußkühler verbunden; steht ein eingeschliffener Kühler nicht zur Verfügung, so stellt man die Verbindung durch einen mit Cellonlack behandelten Korkstopfen her. Das Chlorierungsgefäß steht in einem Wasserbad, durch welches man kaltes Wasser zirkulieren lassen kann. Der aus dem Kühler entweichende Chlorwasserstoff wird in einen mit Natronlauge oder auch nur mit kaltem Wasser beschickten Rundkolben geleitet, der nicht luftdicht verschlossen sein darf, damit die Luft aus dem Apparat entweichen kann. Das Einleitungsrohr mündet unmittelbar über der Oberfläche der Absorptionsflüssigkeit, darf aber nicht in diese eintauchen, um ein Zurücksteigen zu verhüten.

Die einzelnen Teile der Apparatur werden möglichst Glas an Glas aneinandergesetzt und durch kurze Stücke dickwandigen Gummischlauchs (Vakuumschlauch) verbunden. Wo längere Verbindungen unvermeidlich sind, sollen sie nicht durch Gummischlauch hergestellt werden, der vom Chlor rasch zerstört wird, sondern durch Glas- oder Bleiröhren; letztere sind vor Gebrauch sehr sorgfältig zu reinigen und durch Ausblasen zu trocknen.

In das 500 cm<sup>3</sup> fassende Chlorierungsgefäß gibt man 312 g<sup>1</sup> (4 Mol) trockenes *Benzol* und 5 g *Eisenpulver* und leitet einen ziemlich lebhaften Chlorstrom ein.

Erst nachdem sich eine erhebliche Menge Chlor im Benzol gelöst hat, kommt die Reaktion in Gang, was an einem plötzlichen Ansteigen der Temperatur zu erkennen ist. Jetzt wird die Chlorzufuhr vorübergehend verringert und die Kühlwasserzirkulation in Gang gebracht, worauf der Chlorstrom wieder soweit verstärkt werden kann, daß die Reaktionstemperatur von ca. 30° dauernd eingestellt bleibt. Auch ein sehr rascher Chlorstrom wird sozusagen restlos absorbiert. Durch gute Rückflußkühlung muß dafür gesorgt werden, daß das von der entweichenden Salzsäure mitgerissene Benzol möglichst quantitativ wieder zurückgeführt wird.

Die bei der Reaktion entstehende Salzsäure wird in einen Zweiliterkolben geleitet, der mit 300 cm<sup>3</sup> Natronlauge von 30° Bé und 700 cm<sup>3</sup> Wasser oder auch mit Wasser allein beschickt ist.

Der Fortgang der Reaktion muß von Zeit zu Zeit durch Wägung kontrolliert werden. Man kann entweder die Gewichtsabnahme der Chlorbombe oder die Gewichtszunahme des Chlorierungsgefäßes oder diejenige des Absorptionskolbens bestimmen. In der Technik wägt man gewöhnlich die Chlorbombe. Im Laboratorium fehlt es oft an einer dafür

<sup>1</sup> Es ist dies die Menge, die sich im Laboratorium gerade noch bequem in einem Tag chlorieren läßt.

geeigneten Waage, die bei genügender Tragkraft auf 1 g genau zu wägen gestattet. Am bequemsten ist die Wägung des Absorptionskolbens; sie ist aber natürlich nur da anwendbar, wo, wie hier, das Chlor restlos verbraucht wird. Auf jeden Fall empfiehlt es sich, wenigstens am Schluß, zur Kontrolle auch die Gewichtszunahme des Chlorierungsgefäßes zu bestimmen. Man beachte dabei, daß die Aufnahme von 1 Grammatom Chlor eine Gewichtszunahme des Chlorierungsgefäßes von 34,5 g (Cl—H), eine solche des Absorptionskolbens von 36,5 g (ClH) und eine Gewichtsabnahme der Chlorbombe von 71 g (Cl<sub>2</sub>) bewirkt.

Man unterbricht die Reaktion, wenn 80% der für die Bildung von Monochlorbenzol berechneten Chlormenge aufgenommen sind, d. h. wenn das Gewicht des Absorptionskolbens um 117 g zugenommen hat. Bei weiterem Chloreinleiten würde die Menge der höher chlorierten Nebenprodukte rasch zunehmen, während die Ausbeute an Monochlorbenzol kaum mehr steigt. Man läßt nun das Eisen absitzen, bringt die Flüssigkeit durch Dekantieren in einen Scheidetrichter und wäscht sie gründlich mit verdünnter Salzsäure, dann mit Sodalösung und schließlich mit Wasser. Darauf wird das Reaktionsprodukt, dessen Gewicht etwa 410 bis 420 g betragen soll, der fraktionierten Destillation, zweckmäßig zuletzt im Vakuum, unterworfen. Man verwendet hierzu am besten eine mindestens 60 cm hohe, mit Glasingen gefüllte und mit einem Dephlegmator versehene Kolonne, wie sie S. 321 beschrieben ist, die die Trennung des Gemisches in einem Arbeitsgang erlaubt. Man erhält annäherungsweise folgende Fraktionen:

Bei Atmosphärendruck:

1. 70—100° Benzol mit wenig Chlorbenzol ca. 70 g.
2. 120—130° fast reines Chlorbenzol ca. 295 g.

Bei 9 mm Vakuum:

3. bis 55° Mono- und Dichlorbenzol ca. 10 g.
4. 55,5° o- und p-Dichlorbenzol ca. 40 g.
5. Höher siedende Produkte und Rückstand sehr wenig.

Aus Fraktion 4 können durch Abkühlen auf etwa 10° und Zentrifugieren ca. 12 g chemisch reines p-Dichlorbenzol gewonnen werden.

Ausbeute an Monochlorbenzol: 295 g = 65% auf angewandtes, bzw. 84% auf tatsächlich verbrauchtes Benzol bezogen.

**Technische Bemerkungen:** Chlorbenzol ist ein wichtiges Zwischenprodukt für eine ganze Reihe anderer Verbindungen geworden (siehe Abschn. 6 und Tabellen 1—5). Es wird in Mengen von 2000 und mehr Kilogramm auf einmal erzeugt, und zwar in Gußeisenkesseln mit Rührwerk und Rückflußkühler.

Man leitet nur etwa 60% der theoretischen Menge Chlor ein, wodurch die Bildung höher chlorierter Produkte stark zurückgedrängt und die Ausbeute an Monochlorbenzol, auf wirklich verbrauchtes Benzol bezogen, bedeutend erhöht wird. Das unangegriffene Benzol kehrt immer wieder in den Prozeß zurück. Die Rektifikation wird sehr scharf ausgeführt. (Über die fraktionierte Destillation vgl. auch S. 320 ff.)

Die bei solchen Chlorierungen entstehende Salzsäure kondensiert man in den bekannten Bonbonnes. Einen kleinen Chlorgehalt neutralisiert man durch Zugabe von etwas Natriumbisulfid. Diese „Chlorierungssalzsäure“ spielt in den Farbenfabriken eine beträchtliche Rolle. Sie stellt sich billig und ist sehr rein.

Das neben dem Monochlorbenzol immer in geringer Menge entstehende Dichlorbenzol ist ein Gemisch der o- und der p-Verbindung. Letztere läßt sich, da sie bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, leicht rein gewinnen; sie dient zur Herstellung einer Reihe von weiteren Zwischenprodukten (siehe Abschn. 6 und Tabelle 1) und findet unter dem Namen „Global“ auch Verwendung als Mottenmittel. Das flüssige o-Dichlorbenzol dagegen ist nur schwer von den letzten Resten des p-Isomeren zu befreien. Seine Weiterverarbeitung macht daher Schwierigkeiten, und man benutzt es vielfach nur als hochsiedendes und schwer angreifbares Lösungsmittel.

Eine interessante Chlorierungsmethode für Benzol besteht darin, daß man das Benzol mit Chlor versetzt und diese Lösung durch eine Kontaktkolonne, die mit Eisenspänen gefüllt ist, leitet (Poma-Cesano-Maderno).

Man kann die Bildung von Di- und Polychlorbenzolen weitgehend einschränken, wenn man das Chlor mit einem großen Überschuß von in einem Rohr kontinuierlich herabfließendem Benzol zusammenbringt und das Gemisch über den Katalysator in ein Siedegefaß leitet, aus welchem das unveränderte Benzol durch eine gut wirkende Fraktionierkolonne hindurch ständig abdestilliert und dem Chlorierungsgefäß wieder zugeführt wird, während das Chlorbenzol im Siedegefaß zurückbleibt. Es gelingt so, bis zu 95% des Benzols in Monochlorbenzol überzuführen.

### *Allgemeines über Halogenierungen.*

Die Chlorierung erfolgt technisch weitaus vorwiegend durch direkte Einwirkung von gasförmigem Chlor. Substanzen, die bei der einzuhaltenden Temperatur flüssig sind, werden meist unverdünnt mit Chlorgas behandelt, wie es vorstehend für das Benzol beschrieben ist; feste Körper müssen dagegen in der Regel in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst oder suspendiert werden. Es sind natürlich nur solche Lösungsmittel verwendbar, die unter den in Betracht kommenden Bedingungen von Chlor nicht oder nur schwer angegriffen werden. Von anorganischen Flüssigkeiten kommen Wasser und konz. Schwefelsäure, von organischen hauptsächlich Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthan, Nitrobenzol, o-Dichlorbenzol, Trichlorbenzol und Eisessig in Betracht. Auf alle Fälle ist für wirksames Rühren zu sorgen, um eine gute Ausnutzung und gleichmäßige Einwirkung des Halogens zu sichern. Es ist vorteilhaft, das Chlor in möglichst feiner Verteilung einzuleiten, z. B. durch einen Zylinder aus porösem Material (Filterstein). Ferner empfiehlt es sich, namentlich wenn das Chlor schwer aufgenommen wird, ein hohes und verhältnismäßig enges Gefäß zu verwenden, damit das Gas eine möglichst hohe Flüssigkeitsschicht durchstreichen muß.

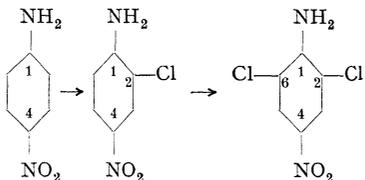
Viele Chlorierungen verlaufen nur dann glatt, wenn keine Spur von Wasser anwesend ist. In solchen Fällen ist sowohl die zu chlorierende Substanz als auch das Lösungsmittel und das Chlor aufs sorgfältigste zu trocknen. Auch in Fällen, wo das Chlor nicht getrocknet zu werden braucht, leitet man es gleichwohl durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, um die Schnelligkeit des Gaststroms beobachten zu können. Den Fortgang der Chlorierung kontrolliert man einerseits durch Wägung der Chlorbombe, andererseits durch Wägung des Reaktionsgefäßes oder auch des HCl-Absorptionsgefäßes, sofern kein unverbrauchtes Chlor in letzteres gelangt. Dabei beachte man, daß nur die eine Hälfte des Chlors substituierend wirkt, die andere aber in Form von HCl entweicht. Man berücksichtige auch, daß sowohl Chlor als auch Chlorwasserstoff manchmal im Reaktionsgemisch erheblich löslich sind, wodurch eine zu hohe Chloraufnahme vorgetäuscht wird. Andererseits können durch den austretenden Salzsäurestrom leichtflüchtige Substanzen oder Lösungsmittel mitgerissen

werden. Man vermeide dies nach Möglichkeit durch Verwendung eines genügend großen und wirksamen Rückflußkühlers.

Wegen der starken Giftigkeit des Chlors ist die ganze Chlorierungsapparatur stets unter einem gut wirkenden Abzug aufzustellen und sorgfältig auf ihre Dichtigkeit zu prüfen; man vermeide nach Möglichkeit lange Schlauchverbindungen, die durch das Chlor rasch zerstört werden, und sichere alle Verbindungen durch Ligaturen.

Die bei jeder einzelnen Chlorierung einzuhaltenen Bedingungen hängen von der Natur des Ausgangsmaterials ab und können in weiten Grenzen schwanken. Aromatische Kohlenwasserstoffe sowie ihre Halogen- und Nitroderivate, werden meist nur in Gegenwart eines Halogenüberträgers im Kern durch Chlor substituiert.<sup>1</sup> Als Überträger dient in der Technik vorwiegend Eisen, als solches oder in Form von Ferrichlorid, manchmal auch in Verbindung mit Jod, seltener Jod für sich allein oder Antimon, bzw. seine Chloride. Man arbeitet meist bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur. Um bei den Homologen der aromatischen Kohlenwasserstoffe den Eintritt des Chlors in der Seitenkette zu bewirken, muß man unter strengem Ausschluß der eben genannten Überträger, bei hoher Temperatur und zweckmäßig unter Belichtung operieren; oft ist in solchen Fällen ein Zusatz von Phosphor oder seinen Chloriden vorteilhaft.

Amine lassen sich wegen der stark oxydierenden Wirkung des Chlors nur selten in freier Form chlorieren. Eine solche Ausnahme ist z. B. das p-Nitranilin, das in Gegenwart von konz. Salzsäure ziemlich glatt 2-Chlor-, dann 2,6-Dichlor-4-nitranilin liefert:



Meist muß man die Aminogruppe durch Acetylierung oder Einführung eines anderen Säurerestes schützen und zudem zur Vermeidung von Nebenreaktionen unter Kühlung arbeiten. Das Chlor wird von solchen Verbindungen schon in Abwesenheit von Überträgern sehr leicht aufgenommen.

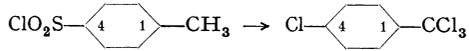
Noch leichter erfolgt die Halogenierung der Phenole, so daß es bei ihnen oft schwer hält, durch direkte Einwirkung der freien Halogene zu Monohalogenverbindungen zu gelangen. Um monochlorierte Phenole zu gewinnen, muß man meist milder wirkende Chlorierungsmittel verwenden. Als solche kommen in Betracht einerseits Natriumhypochlorit, das in alkalischer Lösung, in äquimolekularer Menge angewandt, Phenole glatt monochloriert, und zwar vorwiegend in o-Stellung zum Hydroxyl, andererseits das Sulfurylchlorid ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ), das bei Phenol selbst hauptsächlich zur p-Verbindung führt (siehe S. 140). Sulfurylchlorid ist nicht nur für Phenole verwendbar, sondern findet auch in anderen Fällen als sehr gleichmäßig wirkendes und leicht dosierbares Chlorierungsmittel öfters Verwendung, besonders in der Anthrachinonreihe.

Manchmal erzielt man eine besonders energische und glatte Chlorierung, wenn man das Chlor in statu nascendi zur Einwirkung bringt, indem man es im Reaktionsgemisch selbst erzeugt aus Salzsäure und einem Oxydationsmittel, wie Hypochlorit (z. B. bei der Chlorierung des Acet-o-toluidids), Chlorat oder auch Salpetersäure (z. B. bei der Darstellung des Chloranils mit Königswasser, siehe S. 140).

Das Chlor kann unter Umständen nicht nur Wasserstoffatome ersetzen, sondern

<sup>1</sup> In Abwesenheit von Überträgern wird das Chlor nur addiert, oder es tritt bei Vorhandensein einer Seitenkette in diese ein.

auch Substituenten, wie die Sulfo-, Carboxyl-, Nitrogruppe u. dgl. verdrängen. Von solchen Reaktionen wird namentlich in der Anthrachinonchemie öfters Gebrauch gemacht (siehe S. 225). Sie sind aber auch in der Benzolreihe nicht unbekannt. So gibt p-Toluolsulfochlorid, wenn es bei hoher Temperatur in Abwesenheit von Eisen und Antimon, aber in Gegenwart von  $\text{PCl}_5$  mit Chlor behandelt wird, das p-Chlorbenzotrichlorid unter Ersatz der  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppe durch Chlor:



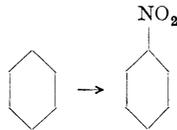
D. R. P. 98 433, FRDL. V, 41.

Das für die Chlorierung Gesagte gilt fast durchwegs auch für die *Bromierung*. Nur wird das Brom meist in flüssiger Form zum Reaktionsgemisch zutropft. In vereinzelten Fällen erhält man aber bessere Resultate, wenn man es in Dampfform einleitet. Die Bromierung verläuft, besonders bei empfindlichen Substanzen, oft glatter als die Chlorierung und liefert einheitlichere, besser kristallisierende Produkte, so daß unter Umständen der höhere Preis des Broms durch die bessere Ausbeute mehr als ausgeglichen wird. Wenn man bei der Bromierung als Lösungsmittel konz. Schwefelsäure verwendet, wird der entstehende Bromwasserstoff durch die Schwefelsäure mehr oder weniger weitgehend wieder zu Brom oxydiert. Man braucht daher in solchen Fällen weniger als die berechnete Menge Brom, manchmal nur die Hälfte oder wenig mehr.

*Jodierung* und *Fluorierung* kommen in der Farbstoffchemie nur sehr selten in Betracht.

Nicht immer gelingt es bei der direkten Halogenierung, das Chlor- oder Bromatom einheitlich oder überhaupt an die gewünschte Stelle zu bringen. So ist m-Dichlorbenzol durch Weiterchlorierung von Monochlorbenzol nicht erhältlich; o-Chlortoluol entsteht bei der Chlorierung von Toluol immer nur neben der p-Verbindung, von der es sich praktisch kaum trennen läßt. In solchen Fällen greift man meist zur SANDMEYERSchen Reaktion (Ersatz der Aminogruppe durch Halogen über die Diazoverbindung), obschon sie technisch ziemlich teuer und umständlich ist und selten ganz glatt verläuft. Oder man bedient sich eines Kunstgriffes, indem man an die Stelle, die das Halogen nicht einnehmen soll, eine Sulfogruppe einführt, die man nach erfolgter Halogenierung wieder abspaltet (vgl. die Darstellung des o-Chlortoluols aus p-Toluolsulfosäure nach D. R. P. 294 638, FRDL. XII, 908; siehe S. 157).

## 2. Nitrobenzol.



Man bringt in einen Dreihalskolben, der mit einem gut wirkenden Rührer sowie mit Thermometer und Tropftrichter versehen ist (vgl. Abb. 6 a und b), 100 g Benzol und läßt unter energischem Rühren im Verlauf von ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde ein erkaltetes Gemisch von 110 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,44 (=  $44^\circ \text{Bé} = 75\% \text{HNO}_3$ ) und 170 g konz. Schwefelsäure ( $66^\circ \text{Bé}$ ) zutropfen. Man hält dabei die Innentemperatur durch Außenkühlung auf  $50^\circ$ . Statt eines Glaskolbens kann man auch einen Porzellanbecher mit gut schließendem Deckel oder einen ebenfalls verschließbaren

emaillierten Kessel verwenden. Auf alle Fälle achte man genau darauf, daß Thermometer und Rührer von Anfang an in die Flüssigkeit eintauchen. Will man ganz sicher sein, daß die Nitrierung glatt verläuft, so kann man auch Salpetersäure vom spez. Gew. 1,46 (= 46° Bé = 80%  $\text{HNO}_3$ ) nehmen; im großen kommt man aber mit Säure von 44° Bé gut aus. Nach

beendetem Zutropfen der Mischung rührt man noch 2 Stunden bei 50° und geht zuletzt auf 60°. Das Ende der Nitrierung läßt sich durch eine Nitrometerprobe feststellen: die noch nachweisbare Salpetersäuremenge soll dem angewandten kleinen Überschuß entsprechen. Man trennt das auf der Säure schwimmende Nitrobenzol im Scheidetrichter ab, wäscht zunächst mit wenig Wasser, dann mit Sodalösung und zuletzt wieder mit Wasser. Das jetzt neutral reagierende Nitrobenzol (Prüfung mit Lackmus!) wird direkt destilliert (siehe Abb. 7).<sup>1</sup> Zuerst geht etwas Wasser und ganz wenig Benzol, dann reines Nitrobenzol über.

*Ausbeute:* ca. 150 g reines Nitrobenzol, Siedep. 205° = ca. 95% der Theorie.

**Technische Bemerkungen.** Das Nitrobenzol ist eines der größten Produkte der Farbentechnik. Es dient zur Gewinnung von Anilin und Benzidin, sowie von einer Reihe weiterer Zwischenprodukte, namentlich der Metareihe (vgl. Tabelle 6); ferner werden daraus die wichtigen Nigrosine dargestellt. Auch als Lösungsmittel findet Ni-

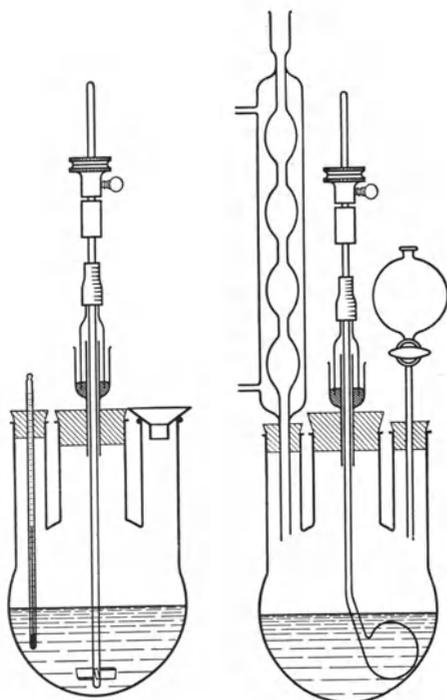


Abb. 6a. Dreihalskolben mit gasdicht eingesetztem Propellerrührer, Thermometer und Einfülltrichter.

Abb. 6b. Dreihalskolben mit gasdicht eingesetztem Schaufelrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter.

trobenzol vielfach Verwendung, manchmal auch als mildes Oxydationsmittel (Fuchsin-schmelze, Chinolinsynthese). In der Technik setzt man zur Darstellung von Nitrobenzol auf einmal bis 1500 kg Benzol an und erhält Ausbeuten von 98%. Mit so großen Ansätzen dauert die Operation gegen 12 Stunden, die Salpetersäure wird bis zu 97% verbraucht. Man kontrolliert den Verlauf der Nitrierung durch quantitative Bestimmung der in dem Säuregemisch verbleibenden Salpetersäure mit dem LUNGE-schen Nitrometer. Die Abfallsäure soll zum Schluß nur noch 1% Salpetersäure ent-

<sup>1</sup> Mit diesem einfachen Apparat destilliert man allgemein hochsiedende Flüssigkeiten, also ohne LIEBIG'schen Kühler, höchstens beriebelt man den Rezipienten mit Wasser.

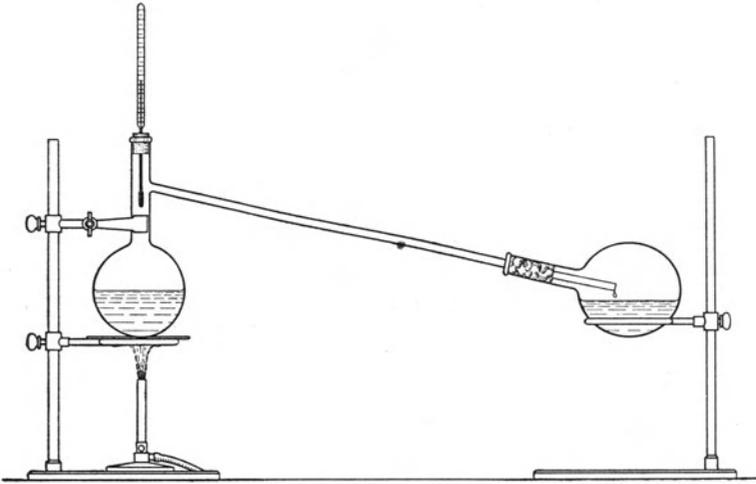


Abb. 7. Destillationsapparatur für hochsiedende Flüssigkeiten.

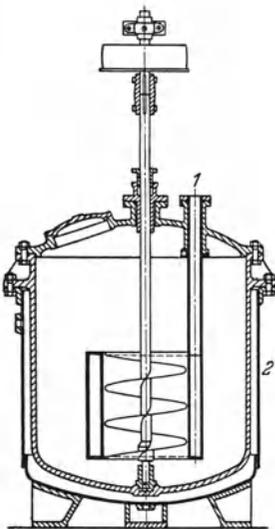


Abb. 8. Nitrierkessel mit Schrauberrührer und Außen- und Innenkühlung.  
 1 Zulaufrohr für das Wasser der Innenkühlung;  
 2 Heiz- und Kühlmantel.

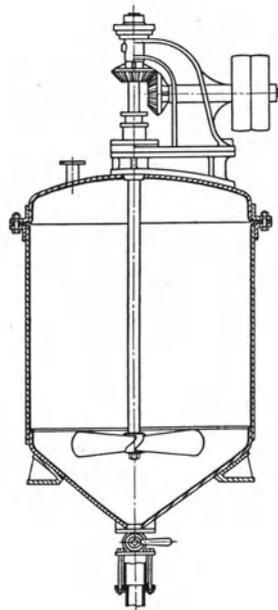


Abb. 9. Scheidetrichter und Extraktionsapparat mit Propellerrührer und Schauglas.

halten. Das Nitrobenzol wird meistens ohne weitere Reinigung verwendet, zur Reindarstellung wird es immer im Vakuum destilliert.

Die Abb. 8 und 9 zeigen einen Nitrierkessel mit Innenkühlung, wie er für aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet wird, sowie einen Scheidetrichter mit unten angebrachtem Hahn aus Hartblei oder Steinzeug und Schauglas (sog. Lunette). Die Nitrierungsapparate für Benzol müssen homogen verbleit sein, da die zum Schlusse erhaltene Abfallsäure Eisen wegen der zu großen Verdünnung angreift.

### *Allgemeines über Nitrierungen.*

Die Nitrierung der aromatischen Verbindungen erfolgt in der Technik in weitaus den meisten Fällen vermittelst eines Gemisches von Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (Mischsäure, Nitriersäure). Die Schwefelsäure bindet das bei der Nitrierung entstehende, sowie etwa von vornherein in der Salpetersäure vorhandenes Wasser; sie erhält so eine genügende Konzentration der letzteren bis zuletzt aufrecht und ermöglicht dadurch ihre fast restlose Ausnützung. Die Schwefelsäure ist auch ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für sehr viele Substanzen. Dank ihrer verhältnismäßig großen Wärmekapazität eignet sie sich außerdem gut zur Aufnahme der Reaktionswärme und erleichtert dadurch die Erzielung eines ruhigen und gleichmäßigen Reaktionsverlaufs. In großem Überschuß angewandt, vermag sie sogar die freie primäre Aminogruppe vor dem Angriff durch die Salpetersäure zu schützen (vgl. 2-Nitro-4-toluidin, S. 159).

Die Farbstoffabriken halten eine ganze Reihe von Nitriersäuren vorrätig, die durch Vermischen von Salpetersäure verschiedener Konzentration mit konz. Schwefelsäure oder mit Oleum unter Kühlung hergestellt werden und in denen sowohl der Wassergehalt als auch das Verhältnis von Salpeter- zu Schwefelsäure den Erfordernissen jeder einzelnen Nitrierung angepaßt sind. Je schwerer nitrierbar eine Substanz ist, desto wasserfreier muß die angewandte Mischsäure sein; ja, man verwendet in manchen Fällen sogar Mischsäuren, die noch freies  $\text{SO}_3$  enthalten (vgl. auch S. 145).

Da die Nitrierung eine stark exotherme Reaktion ist, muß in der Regel für wirksame Kühlung gesorgt werden, zumal viele Nitrierungen nur bei tiefer Temperatur glatt verlaufen, während in der Wärme Oxydationswirkungen oder sonstige Nebenreaktionen überhandnehmen. Wenn bei der Nitrierung mehrere Isomere gleichzeitig entstehen, hat die Temperatur einen gewissen, meist aber nicht sehr starken Einfluß auf ihr Mengenverhältnis. Um eine schädliche Temperaturerhöhung an der Einlaufstelle der Salpeter- oder Mischsäure zu vermeiden, ist es ferner bei jeder Nitrierung unbedingt notwendig, anhaltend und kräftig zu rühren, ganz besonders dann, wenn, wie im Falle des Benzols, die zu nitrierende Substanz sich in der Nitriersäure nicht löst. Ohne Rühren würden sich in diesem Falle zwei Schichten bilden, und, wenn an ihrer Grenzzone die Reaktion einsetzt, kann sie sich durch die eintretende Überhitzung bis zur Explosion steigern. Es ereignete sich in der Anilinfabrik Rummelsburg bei der Nitrobenzolfabrikation einmal eine furchtbare Explosion, als die Nitriersäure bei abgestelltem Rührer zulief und der Rührer nachträglich eingeschaltet wurde. Man schützt sich seither in der Technik durch eine Vorrichtung, die den Säurezulauf nur ermöglicht, wenn Rührer und Kühlwasser eingeschaltet sind. Im Laboratorium sind Unfälle schon dadurch vorgekommen, daß der Rührer zwar im Gang war, sich aber anfangs nur über dem Flüssigkeitsspiegel bewegte; im Augenblick, wo er in die Flüssigkeit einzutauchen begann, erfolgte explosionsartige Reaktion. Man achte daher auch im Laboratorium streng darauf — besonders bei Verwendung undurchsichtiger Reaktionsgefäße —, daß Rührer und Thermometer schon von Anfang an richtig in die Flüssigkeit eintauchen.

Die in vorstehendem Beispiel geschilderte Arbeitsweise — Einlaufen der Mischsäure in die zu nitrierende Substanz — wird nur bei verhältnismäßig wenigen, tech-

nisch allerdings sehr wichtigen Nitrierungen angewendet. Viel häufiger löst man die zu nitrierende Verbindung in konz. Schwefelsäure und läßt dann Salpetersäure oder Mischsäure unter Rühren und Kühlung zutropfen. Die Benützung von Mischsäure hat auch in diesem Fall den Vorteil, daß die beim Vermischen von Salpeter- und Schwefelsäure auftretende Wärme schon vorher abgeführt werden kann und nicht zu der Nitrierungswärme hinzukommt. Wenn die Nitrierung sich an eine Sulfierung anschließt, erfolgt sie in der Regel direkt im Sulfierungsgemisch (vgl. 2-Nitrochlorbenzol-4-sulfosäure, S. 96).

Bei manchen Nitrierungen, z. B. derjenigen von primären Aminen, ist die völlige Abwesenheit von salpetriger Säure in der Nitriersäure erforderlich; in solchen Fällen muß die Salpetersäure vor ihrer Verwendung, bzw. vor ihrer Vermischung mit Schwefelsäure durch Ausblasen mit Luft von Stickoxyden befreit werden (vgl. Nitrierung von p-Toluidin, S. 159). Man kann sich auch so helfen, daß man statt Salpetersäure Salpeter in die schwefelsaure Lösung einträgt; diese Arbeitsweise ist aber wenig angenehm, weil sich der Salpeter in der Schwefelsäure bei tiefer Temperatur schlecht löst und ein gleichmäßiger Reaktionsverlauf schwer zu erzielen ist.

Man beobachtet öfters, daß eine zu lange Einwirkung des Nitriergemisches Ausbeute und Reinheit des Produkts ungünstig beeinflusst; es empfiehlt sich daher, die Nitrierung sofort nach ihrer Beendigung aufzuarbeiten. Mittels des LUNGESchen Nitrometers kann man leicht den Verbrauch der Salpetersäure kontrollieren und das Ende der Reaktion feststellen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Gegenwart von konz. Schwefelsäure in manchen Fällen auf den Ort, den die Nitrogruppe einnimmt, von Einfluß ist. Sie schwächt z. B. die orientierende Wirkung der acetylierten oder formylierten, in noch höherem Maße diejenige der freien Aminogruppe, so daß die andern vorhandenen Substituenten für die Eintrittsstelle der Nitrogruppe mitbestimmend oder gar ausschlaggebend werden. Dieser Einfluß kann unerwünscht sein und dazu zwingen, auf die Verwendung von Mischsäure zu verzichten.

Auch Substanzen, die durch konz. Schwefelsäure sehr leicht sulfiert oder verseift oder sonstwie verändert werden, können nicht in schwefelsaurer Lösung nitriert werden. In all diesen Fällen ist man gezwungen, entweder wässrige Salpetersäure geeigneter Konzentration anzuwenden oder die Nitrierung in einem organischen Lösungs- oder Suspensionsmittel, das seinerseits durch Salpetersäure unter den in Betracht kommenden Bedingungen möglichst wenig angegriffen wird (z. B. Eisessig, Nitrobenzol, o-Dichlorbenzol), mittels konz. Salpetersäure durchzuführen.

Eine indirekte Einführung von Nitrogruppen in den aromatischen Kern kommt technisch kaum in Betracht.

#### *Das LUNGESche Nitrometer*

bietet ein einfaches und sehr bequemes Mittel zur Kontrolle der in konz. schwefelsaurer Lösung durchgeführten Nitrierungen. Seine Verwendbarkeit zur Bestimmung der Oxysäuren des Stickstoffs, insbesondere der Salpetersäure und der salpetrigen Säure, beruht auf der Eigenschaft dieser Säuren (und auch ihrer Salze und Ester), durch metallisches Quecksilber in Gegenwart von konz. Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch und quantitativ zu NO reduziert zu werden, das gasförmig entweicht und volumetrisch gemessen werden kann:



Echte Nitroverbindungen werden dabei — im Gegensatz zu Salpetersäureestern — nicht angegriffen.

Das Nitrometer (siehe Abb. 10) besteht aus dem 50 cm<sup>3</sup> fassenden, in  $\frac{1}{10}$  cm<sup>3</sup> eingeteilten Reaktions- und Meßrohr *a*, das durch einen sogenannten Patenthahn mit zwei schrägen Bohrungen entweder mit dem Einfüllbecher *c* oder mit der Auslaßkapillare *d* in Verbindung gebracht werden kann, und dem Niveaurohr *b*, das durch einen dickwandigen Schlauch mit dem Meßrohr *a* verbunden ist.

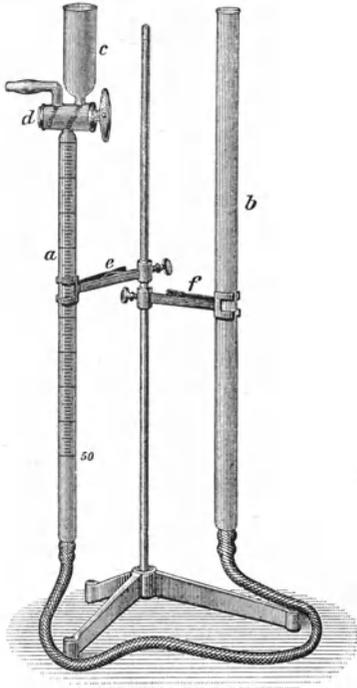


Abb. 10. Nitrometer von LUNGE.

Zur Ausführung einer Bestimmung wägt man z. B. in einem kleinen Reagenzglaschen 1—2 g (ungefähr 1 cm<sup>3</sup>) des Nitrirungsgemisches auf 0,01 g genau ab. Man bringt diese Probe, nachdem man das Meßrohr *a* bis zum Hahn mit Quecksilber gefüllt hat, in den Einfüllbecher *c* und läßt sie bei tiefgestelltem Niveaurohr *b* durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes in das Meßrohr eintreten, wobei natürlich darauf zu achten ist, daß keine Luft mit eingesaugt wird. Das zum Wägen benutzte Gläschen spült man mit 1—2 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure nach, die man in gleicher Weise in den Becher *c* und von dort in das Meßrohr *a* bringt. Dieses Nachspülen wird 3—4 mal wiederholt, bis die letzten Reste der Probe aus dem Wägegläschen und aus dem Einfüllbecher ins Meßrohr gelangt sind. Die Gesamtmenge der Säureschicht über dem Quecksilber soll alsdann 6—10 cm<sup>3</sup> betragen. Man nimmt nun das Meßrohr *a* bei geschlossenem Hahn — den man zur Sicherheit mit der einen Hand festhält — aus der Klammer heraus und bringt es vorsichtig in annähernd horizontale Lage derart, daß sich die Säureschicht gegen den Schlauchansatz hin bewegt. Noch bevor sie diesen erreicht, richtet man das Rohr unter leichtem Schütteln plötzlich wieder auf, so daß die Säure durch das Quecksilber hindurch wieder zum Hahn steigt. Sobald sie sich dort gesammelt hat, wiederholt man das Neigen und Wiederaufrichten des Rohres und setzt dieses Schütteln etwa 5 Minuten lang fort, wobei man darauf achtet, daß Säure und Quecksilber in möglichst innige Berührung miteinander kommen. Ist in der Probe Salpetersäure vorhanden, so beginnt bald die Entwicklung von Gasbläschen, die sich über der Säure ansammeln. Wenn ihre Menge nicht mehr zunimmt, spannt man das Meßrohr wieder senkrecht in die Stativklammer ein und stellt das Niveaurohr so, daß das

Quecksilber in ihm um etwa  $\frac{1}{7}$ — $\frac{1}{8}$  der Höhe der Säureschicht höher steht als im Meßrohr (Verhältnis der spez. Gew. von Quecksilber: Schwefelsäure = 13,6 : 1,84 = 7,4). Wenn sich das Gas vollkommen über der Säure angesammelt hat, liest man dessen Volumen ab. Man setzt alsdann das Schütteln noch einige Minuten fort und wiederholt die Ablesung in gleicher Weise, um sich zu überzeugen, daß keine Zunahme des Gasvolumens mehr stattgefunden hat.

Ist in dem untersuchten Nitrierungsgemisch noch verhältnismäßig viel Salpetersäure vorhanden, so beginnt beim Schütteln die Gasentwicklung sehr bald und die Gasbläschen unterstützen wirksam die Durchmischung von Quecksilber und Säure, so daß die Reaktion rasch zu Ende geht. Ist aber nur noch sehr wenig Salpetersäure anwesend, so kann es längere Zeit dauern, bis die ersten Gasbläschen auftreten. Man schüttele in solchen Fällen mindestens 5 Minuten lang ununterbrochen, bevor man auf die völlige Abwesenheit von Salpetersäure schließt.

Aus dem abgelesenen NO-Volumen berechnet sich die im Nitrierungsgemisch noch vorhandene HNO<sub>3</sub> wie folgt: Wenn es sich um exakte Bestimmungen handelt, so muß man gleichzeitig mit dem NO-Volumen auch Temperatur und Barometerstand ablesen und das Volumen auf 0° und 760 mm reduzieren; durch Multiplikation mit 1,3402 (Gewicht von 1 cm<sup>3</sup> NO bei 0° und 760 mm in Milligramm) erhält man dann das Gewicht des NO in Milligramm. Für die Kontrolle der Nitrierung ist eine so große Präzision nicht notwendig; man kann daher auf die Korrektur des abgelesenen Volumens verzichten und der Berechnung das Gewicht von 1 cm<sup>3</sup> NO bei der durchschnittlichen Laboratoriumstemperatur von 20° und beim durchschnittlichen Barometerstand des Beobachtungsortes zugrunde legen: Dieses Gewicht ergibt sich aus folgender kleiner Zahlentafel:

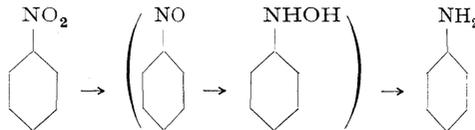
Barometerstand in mm	700	710	720	730	740	750	760	770
Gewicht von 1 cm <sup>3</sup> NO bei 20° in mg . . . . .	1,15	1,17	1,18	1,20	1,22	1,23	1,25	1,26
1 cm <sup>3</sup> NO entspricht mg HNO <sub>3</sub> .	2,41	2,45	2,48	2,52	2,55	2,59	2,62	2,66

Das Gewicht des NO ist mit 2,1 zu multiplizieren, um das Gewicht der Salpetersäure zu finden, aus der es entstanden ist (HNO<sub>3</sub>:NO = = 63 : 30 = 2,1). Die letzte Zeile vorstehender Zahlentafel gibt das so berechnete Gewicht HNO<sub>3</sub> an, das 1 cm<sup>3</sup> NO bei verschiedenen Barometerständen entspricht. Durch Multiplikation dieser Zahl mit dem abgelesenen NO-Volumen erhält man die Menge HNO<sub>3</sub>, die in der abgewogenen Probe enthalten war. Man braucht nur noch mit dem Gesamtgewicht des Nitrierungsgemisches zu multiplizieren und durch das Gewicht

der Probe zu dividieren, um die insgesamt im Nitrierungsgemisch noch enthaltene  $\text{HNO}_3$  zu erhalten (in Milligramm).

Die Nitrometerprobe ist nur für Nitrierungen anwendbar, die in konz. schwefelsaurer Lösung erfolgen. Man beachte, daß auch salpetrige Säure, bzw. Nitrosylschwefelsäure im Nitrometer  $\text{NO}$  entwickelt. Wenn eine Nitrierung von Oxydationserscheinungen begleitet ist, wie das öfters vorkommt, so wird die dabei entstehende  $\text{HNO}_2$  ebenfalls als  $\text{HNO}_3$  mitbestimmt. Andererseits erlaubt dieses Verhalten, mit dem Nitrometer auch den Verlauf von Diazotierungen und Nitrosierungen, die in konz. schwefelsaurer Lösung durchgeführt werden, zu verfolgen.

### 3. Anilin aus Nitrobenzol.



Die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin erfolgt in einem kupfernen oder eisernen, luftdicht verschließbaren Rührkessel, dessen Rührer bis auf

den Boden des Gefäßes reichen muß. Man verwendet im Laboratorium vorteilhaft einen Kessel, wie ihn Abb. 11 zeigt. In den Apparat, der mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehen wird, gibt man 200 g zu feinem Pulver gemahlene *Gußeisenspäne*, 300 cm<sup>3</sup> *Wasser* und 20 cm<sup>3</sup> *Salzsäure* (30%ig). Um das Eisen anzuätzen, kocht man die Mischung während 10 Minuten. Dann tropft man unter stetem raschem Rühren (das Eisen muß durcheinander gewirbelt werden) innert  $\frac{3}{4}$  Stunden bei Kochtemperatur 123 g (1 Mol) *Nitrobenzol* hinzu. Unter starker Wärmeentwicklung (so daß die äußere Wärmezufuhr eingeschränkt oder ganz abgestellt werden kann), wird das Nitrobenzol zu Anilin reduziert und das Eisen im wesent-

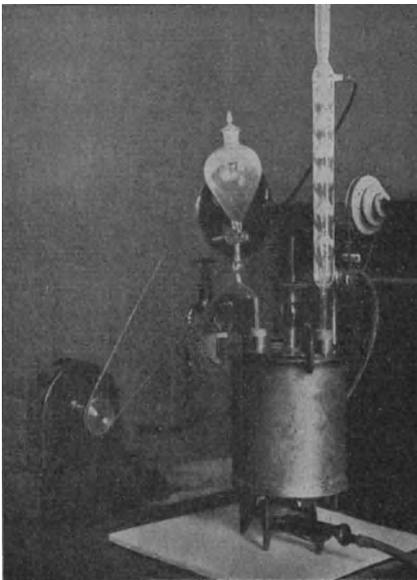


Abb. 11. Kupferner, geschlossener Reduktionskessel mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler für dampfflüchtige Substanzen.

lichen zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oxydiert, das sich als dichter, gut filtrierbarer Niederschlag absetzt. Man koche ununterbrochen unter Rückfluß, bis das im Kühler herablaufende Destillat farblos ist. Dann gibt man zu der Reduktionsflüssigkeit vorsichtig (Schäumen!) 15 g *Soda* und treibt das Anilin mit Wasserdampf über. Den Dampf führt man durch einen der Nebenstutzen ein, den Kühler setzt man mittels eines gebogenen Glasrohrs — das mindestens so weit sein soll wie das Dampfeinleitungsrohr — auf die Hauptöffnung auf, den dritten Stutzen hält man verschlossen.

Anilin ist in Wasser löslich (3 g in 100 g Wasser). Daher gibt man zu der wässrigen Suspension so viel Kochsalz, daß eine 20%ige Kochsalzlösung entsteht, in welcher Anilin ganz unlöslich ist. Nach mehrstündigem Stehen kann man darauf im Scheidetrichter trennen und das Anilin über freier Flamme destillieren (siehe Abb. 7, S. 69). Die ersten Anteile enthalten Spuren von Benzol und etwas Wasser, die Hauptfraktion geht zu 99% bei  $182^\circ$  über. Die Ausbeute beträgt aus 123 g Nitrobenzol ca. 85 g Anilin (= ca. 91%).

Technische Bemerkungen: Im großen wird das Anilin mittels Dampf übergetrieben, der schon mit Anilin gesättigt ist, d. h. man speist den Dampfkessel mit dem Abwasser der Dampfdestillation. WEILER-TER MEER dagegen extrahiert das Anilinwasser einfach mit Nitrobenzol, wodurch die Base vollständig aus der Flüssigkeit entfernt wird. Das Nitrobenzol-Anilin wird dann direkt reduziert, wie oben angegeben. Dadurch sind Dampfkessel mit Anilinwasser, welche immerhin gewisse Unzuträglichkeiten mit sich bringen, unnötig.

Das Eisen wird im großen allmählich zugegeben und auch weniger Wasser genommen.<sup>1</sup> Die technischen Ausbeuten können als fast quantitativ bezeichnet werden, man erhält aus 100 kg Benzol ca. 110 kg reines Anilin. Dieses wird in Mengen von 10 000—30 000 kg im Vakuum destilliert. Die Heizung erfolgt durch ein System von Dampfschlangen, das im Innern des Kessels angebracht ist.

In neuerer Zeit hat auch die Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin durch Wasserstoff oder Wassergas in Gegenwart geeigneter Katalysatoren Eingang in die Technik gefunden; gegenüber der Reduktion mit Eisen hat dieses Verfahren den Vorteil der kontinuierlichen Arbeitsweise, die für die gleiche Produktion wesentlich kleinere Apparate benötigt (siehe z. B. D. R. P. 436 820, FRDL. XV, 391; I. G.).

Daß auch Schwefelalkalien als Reduktionsmittel verwendet werden können, wo sie besonders billig zugänglich sind, soll nur nebenbei erwähnt werden.

Dagegen sei hier noch auf ein prinzipiell neues Verfahren der Anilingewinnung hingewiesen, das von der amerikanischen Dow Company herrührt und das große technische Bedeutung erlangt hat. Die Dow Company erzeugt große Mengen von Anilin (analog auch von Phenol, siehe S. 86) aus Chlorbenzol und Ammoniak, wobei sehr hohe Drucke und Temperaturen angewandt werden, nämlich bis zu 340 Atm. und gegen  $340^\circ$ . Es bildet sich Anilin und Chlorammonium.

Mit der Einführung der Anilinfabrikation — zuerst in England — hat die Teerfarbenindustrie ihren ersten Aufschwung genommen, und das Anilin ist eines ihrer größten Produkte geblieben. Ein bedeutender Teil davon wird heute noch zur Erzeugung von Anilinschwarz auf der Faser verbraucht. Weitere große Mengen dienen,

<sup>1</sup> Abbildungen der technischen Apparatur siehe z. B. ULLMANN: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 1, S. 465, 467. Berlin: Urban & Schwarzenberg. 1928.

direkt oder nach Überführung in zahlreiche weitere Zwischenprodukte (vgl. Tabelle 7) zum Aufbau von Farbstoffen der verschiedensten Klassen. Auch für die Fabrikation von pharmazeutischen Präparaten ist Anilin ein wichtiges Ausgangsmaterial. Der wahrscheinlich größte Konsument von Anilinderivaten ist jedoch in jüngster Zeit die Kautschukindustrie, die gewaltige Mengen von Diphenylguanidin, Thiocarbanilid und anderen schwefelhaltigen Anilinabkömmlingen als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet.

Anilin sowohl als auch Nitrobenzol und viele ihrer Homologen und Substitutionsprodukte sind *starke Gifte*. Sie erzeugen die sogenannte „Anilinvergiftung“, eine von Cyanose (d. i. Blaufärbung der Haut durch CO<sub>2</sub>-Überladung des Blutes, besonders deutlich sichtbar an Lippen und Fingernägeln) begleitete Blutvergiftung und sind um so gefährlicher als sie nicht nur durch den Magen, sondern auch durch die Atmungswege und sogar durch die äußere Haut aufgenommen werden können. In allen Betrieben, die solche Produkte erzeugen oder verarbeiten, ist daher für gute Ventilation und wirksames Absaugen von Staub und Dämpfen sowie für größte Reinlichkeit (Waschen der Hände vor jeder Nahrungsaufnahme, Baden und Kleiderwechsel nach jedem Arbeitsschluß) zu sorgen. Noch tückischer als die mit Cyanose verbundene akute Vergiftung ist der nach langjähriger Beschäftigung in Anilinbetrieben häufig auftretende Blasenkrebs,<sup>1</sup> der meist erst erkannt wird, wenn es für eine radikale Abhilfe zu spät ist. Abgesehen von den schon genannten Vorsichtsmaßnahmen müssen die Arbeiter solcher Betriebe unter ständiger ärztlicher Kontrolle stehen und beim ersten Anzeichen einer Gefährdung in einen andern, ungefährlichen Betrieb versetzt werden.

#### *Allgemeines über Reduktionen.*

Die vorstehend beschriebene, von BÉCHAMP und BRIMMEYR herrührende Reduktionsmethode mit Eisen in Gegenwart ganz geringer Mengen von Säure ist die in der Technik weitaus am häufigsten verwendete. Sie verläuft im allgemeinen sehr glatt, vorausgesetzt, daß folgende Bedingungen eingehalten werden:

1. Das Reduktionsgefäß muß aus Metall bestehen. Technisch kommt nur Schmiedeeisen in Frage, im Laboratorium können auch kupferne Gefäße mit Vorteil verwendet werden. Dagegen sind Glas, Porzellan und Email unbrauchbar.

2. Das zur Reduktion verwendete Eisen muß *Guß*eisen sein. Man benutzt Bohr- oder Drehspäne, die aber in der Kugelmühle zu feinem Pulver gemahlen werden müssen, zweckmäßig nachdem sie durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel entfettet worden sind. Bei empfindlichen Reduktionen empfiehlt es sich, das Eisenpulver durch Sieben von gröbereren Teilen zu befreien. *Schmiedeeisenabfälle*, Nägel u. dgl. sind unbrauchbar.

3. Der Rührer muß den Boden des Reaktionsgefäßes fast streifen und so rasch laufen, daß das Eisenpulver trotz seiner Schwere kräftig aufgewirbelt wird.

4. Es ist dafür zu sorgen, daß die Reduktionsstufe des Phenylhydroxylamins (siehe obiges Schema) möglichst rasch durchlaufen wird. Zu diesem Zweck empfiehlt es sich — wenigstens beim Arbeiten im Laboratoriumsmaßstab — die Nitroverbindung langsam in das reduzierende Gemisch einzutragen, so daß jede einzelne Portion möglichst sofort bis zur Aminostufe durchreduziert wird. Im großen, wo mit viel längeren Reaktionszeiten zu rechnen ist, verfährt man allerdings manchmal umgekehrt.

Die Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin verläuft, wie obiges Schema zeigt, über die Stufen des Nitrosobenzols und des Phenylhydroxylamins. Während die erstgenannte Zwischenstufe so rasch durchlaufen wird, daß sie sich kaum fassen läßt, kann man unter geeigneten Versuchsbedingungen Phenylhydroxylamin als Hauptprodukt in guter Ausbeute erhalten. Auch diese Verbindung reduziert sich zwar leicht weiter

<sup>1</sup> Nach neueren Erfahrungen ist für die Entstehung von Blasenkrebs vor allem das  $\beta$ -Naphthylamin verantwortlich zu machen.

bis zur Aminostufe; ebenso leicht fällt sie aber anderen Umwandlungen anheim. So kondensiert sie sich außerordentlich leicht — besonders in Gegenwart von Alkali — mit dem vorübergehend entstehenden Nitrosobenzol zu Azoxybenzol (vgl. Darstellung des Benzidins, S. 120) oder auch mit sich selbst zu Azobenzol (Gelbfärbung!). Zwar gehen auch diese Verbindungen bei fortgesetzter Reduktion über Hydrazobenzol schließlich in Anilin über; oft aber erfolgt diese Reduktion viel langsamer und weniger glatt als der direkte Übergang des Hydroxylamins ins Amin. Zur Vermeidung dieser Nebenreaktion soll das Reduktionsgemisch stets deutlich, wenn auch nur schwach, sauer bleiben. Andererseits kann Phenylhydroxylamin durch verdünnte Schwefelsäure zu p-Aminophenol umgelagert und durch Halogenwasserstoffsäuren in halogenierte Aniline übergeführt werden. Man erzielt daher am sichersten einen glatten Reduktionsverlauf, wenn man zur Reduktion Essigsäure verwendet. In vielen Fällen geben aber auch Salz- oder Schwefelsäure bei genügender Verdünnung ebenso gute Resultate. Art und Menge der am vorteilhaftesten anzuwendenden Säure ist von Fall zu Fall durch Versuche zu ermitteln.<sup>1</sup>

Die BÉCHAMP-BRIMMEYSche Reduktion wird meist bei Kochtemperatur, bei besonders empfindlichen Substanzen (z. B. bei p-Nitrosodimethylanilin) bei etwa 80° durchgeführt. Da bei der Reaktion Wärme frei wird, reguliert man die Wärmezufuhr so, daß allzu heftiges Kochen vermieden wird. Bei manchen Reduktionen tritt starkes Schäumen auf. In solchen Fällen fülle man das Reduktionsgefäß höchstens zur Hälfte und trage die Nitroverbindung sehr langsam und vorsichtig ein; wenn der Schaum dennoch überzusteiigen droht, schlage man ihn durch Aufspritzen einiger Tropfen kalten Wassers nieder.

Die Aufarbeitung richtet sich nach der Natur des Reduktionsprodukts. Ist dieses eine dampfflüchtige Base, so treibt man es nach Alkalischemachen des Reduktionsgemisches mit Wasserdampf über. Andernfalls saugt man, ebenfalls nach Alkalischemachen, den Eisenschlamm ab. Wasser- oder alkalilösliche Aminoverbindungen — insbesondere Sulfo- und Carbonsäuren — finden sich dann im Filtrat, aus dem sie durch Ansäuern, durch Aussalzen oder durch Eindampfen isoliert werden können; alkaliunlösliche Basen bleiben im Eisenschlamm und müssen diesem durch geeignete organische Lösungsmittel entzogen werden. Oft kann die von Eisen befreite Reduktionslösung direkt ohne Isolierung des Reduktionsprodukts weiterverarbeitet werden.

Außer Nitroverbindungen können nach der geschilderten Methode auch Nitrosoverbindungen, Azokörper u. dgl. zu Aminen reduziert werden.

Die Reduktion von Nitroverbindungen durch Eisen kann natürlich auch in Gegenwart von so viel Säure erfolgen, daß das ganze Eisen in Lösung geht. Diese Arbeitsweise wird in der Technik namentlich dann benutzt, wenn der in konz. schwefelsaurer Lösung entstandene Nitrokörper sich nicht auf einfache Weise von der Schwefelsäure trennen läßt. Sie ist aber nur dann vorteilhaft, wenn das Reduktionsprodukt aus der sauren Reduktionslösung direkt isoliert werden kann, ohne daß eine Ausfällung des Eisens nötig wäre (vgl. Darstellung der H-Säure, S. 202). Bei dieser Art der Reduktion verwendet man, im Gegensatz zu der erstbeschriebenen Methode, als Eisen vorteilhaft Schmiedeeisenabfälle.

Endlich kann Eisen auch in Gegenwart von Ätzalkali reduzierend wirken und Nitrobenzol nacheinander in Azoxy-, Azo- und Hydrazobenzol überführen. Zu diesem Zweck muß besonders fein gemalenes Gußeisenpulver benutzt werden, das zudem vor dem Gebrauch in gesonderter Operation angeätzt werden muß.

Soll von mehreren Nitrogruppen nur die eine reduziert werden oder soll eine

<sup>1</sup> Im Laboratorium ist es oft vorteilhaft, etwas mehr Säure anzuwenden, als die technischen Vorschriften angeben, bis etwa  $\frac{1}{2}$  Äquivalent auf 1 Mol Nitroverbindung. Zu weit darf man damit aber nicht gehen, weil sonst zu viel Eisen in Lösung geht und dann beim Alkalischemachen als voluminöses Eisenhydroxyd ausfällt, das die Filtration sehr erschwert.

neben der Nitrogruppe vorhandene Azogruppe unverändert bleiben, so ist Eisen als Reduktionsmittel ungeeignet. Solche „partielle Reduktionen“ werden technisch in der Regel mit Schwefelwasserstoff durchgeführt, der meist in Form von Schwefelnatrium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) oder von Natriumsulfhydrat ( $\text{NaSH}$ ) zur Verwendung kommt. Diese Reduktionsmethode ist nicht auf partielle Reduktionen beschränkt; vielmehr findet sie öfters, namentlich in der Anthrachinonreihe, auch Anwendung auf Nitroderivate, die keine weitere reduzierbare Gruppe enthalten. Sie läßt sich nicht nur in wässriger, sondern auch in alkoholischer Lösung durchführen und eignet sich deshalb zur Reduktion von Substanzen, die wegen völliger Unlöslichkeit in wässrigem Medium schwer angreifbar sind. Näheres siehe unter *m*-Nitranilin (S. 109).

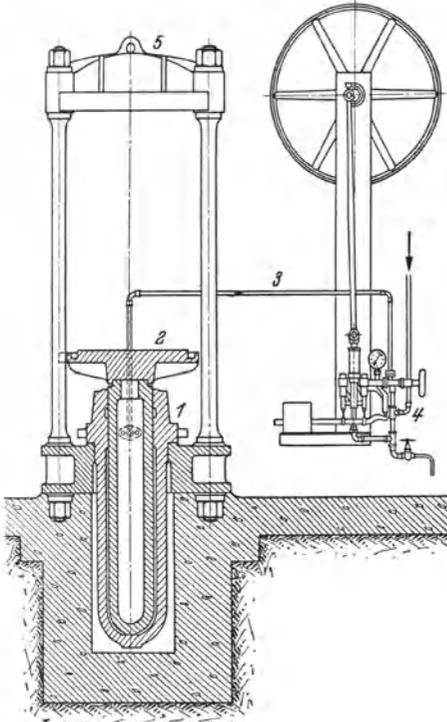


Abb. 12. Hydraulische Presse mit automatisch ausschaltender Pumpe. (Fabrikant: Bucher-Manz, Niederweningen, Kanton Zürich.)

1 Stahlgußzylinder; 2 Preßtisch; 3 Zuleitungsröhre des Preßwassers (250 Atm.); 4 Pumpe, die bei 250 Atm. ausschaltet (durch Verschieben des Gewichts kann der Druck reguliert werden; eine Pumpe kann mit Leichtigkeit 4–6 Pressen bedienen); 5 Kopfstück aus Stahlguß.

Von den vielen im wissenschaftlichen Laboratorium gebräuchlichen Reduktionsmitteln findet eine ganze Reihe auch in der Farbstofffabrikation Anwendung. Zunächst sind Zink und Zinkstaub zu nennen, die zu den verschiedensten Reduktionen, in saurer und in alkalischer Lösung, in der Wärme und in der Kälte, brauchbar sind; wegen ihres verhältnismäßig hohen Preises werden sie aber in der Technik nur da benutzt, wo die billigeren Mittel, wie Eisen und Schwefelnatrium, versagen oder weniger gute Resultate geben (Näheres siehe bei Benzidin, S. 120). Dies gilt in vermehrtem Maße auch vom noch wesentlich teureren Zinn und Zinnchlorür, die in der Technik nur ausnahmsweise Anwendung finden.

Ein ebenfalls sehr brauchbares Reduktionsmittel ist das Natriumhydrosulfit,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (siehe S. 151); auch hier ist jedoch eine allgemeinere technische Verwendung aus Preisgründen ausgeschlossen. Für spezielle Zwecke, namentlich bei der Darstellung und Anwendung der Küpenfarbstoffe, leistet aber das Hydrosulfit große Dienste (vgl. S. 304). Die Verwendung von Hydrosulfiten und Sulfoxylaten zur Zerstörung von Farbstoffen im Ätzdruck, zum Abziehen gefärbter Fasern und in der Bleicherei sei hier nur nebenbei erwähnt.

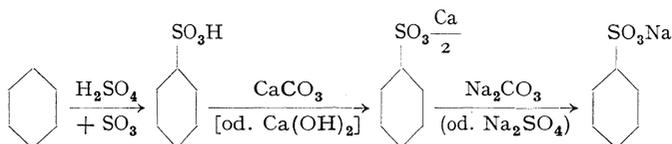
Ein billiges, aber nur in besonderen Fällen brauchbares Reduktionsmittel ist die schweflige Säure und ihre Salze. Oft führt sie gleichzeitig mit der Reduktion eine Sulfierung herbei (vgl. Darstellung von 1-Naphthylamin-2.4-disulfosäure aus 1-Nitronaphthalin und von 1.2.4-Aminonaphtholsulfosäure aus Nitroso- $\beta$ -naphthol, S. 170

und 192); auch bei der Reduktion von Diazobenzol zu Phenylhydrazin entsteht zuerst eine N-Sulfosäure, die durch energische Behandlung mit Salzsäure gespalten werden muß (siehe S. 93 und 123).

Auch die Reduktion mit Glukose und Alkali findet nur auf einem ganz speziellen Gebiet Verwendung, nämlich zur Überführung von Nitro- in Azoxy- und Azoverbindungen.

Es sei noch erwähnt, daß die elektrolytische Reduktion sowie die Reduktion mit molekularem Wasserstoff in Gegenwart geeigneter Katalysatoren auch in der Farbstoffindustrie vereinzelt benutzt werden.

#### 4. Benzolsulfosäure.



In einem mit Rückflußkühler versehenen Rührgefäß aus Eisen, Porzellan oder Emaille werden 200 g *Benzol* innert ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 450 g *Oleum* von 10%  $\text{SO}_3$  vorsichtig gemischt, wobei die Temperatur nicht über  $75^\circ$  steigen soll. Erst wenn alles gemischt ist, erhöht man die Temperatur auf  $110^\circ$ . Höher zu gehen empfiehlt sich nicht, da sonst leicht Disulfosäure entsteht.<sup>1</sup> Nach ungefähr  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden ist alles Benzol verschwunden. Man gießt nun das Sulfurationsgemisch in 1 l *Wasser* und neutralisiert kochend unter gutem Rühren mit ca. 450 g pulverisierter *Kreide*, die auch durch die entsprechende Menge an gelöschtem *Kalk* ersetzt werden kann.<sup>2</sup> Die neutrale Lösung der Kalksalze wird auf einer großen Nutsche (Abb. 13) vom Gips abfiltriert und letzterer unter gutem Ausdrücken und Verstreichen mit Wasser ausgewaschen. Die Gesamtlösung betrage etwa 1,5 l. Die Kalksalze werden nun in der

<sup>1</sup> Benzoldisulfosäure entsteht viel leichter als die Literaturangaben vermuten lassen. Vgl. Darstellung der Benzol-m-disulfosäure, S. 138.

<sup>2</sup> Im Laboratorium ist die Verwendung von Kalziumkarbonat vorzuziehen, weil die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung eine gute Durchmischung bewirkt und ein etwaiger Überschuß an Karbonat wegen seiner Unlöslichkeit unschädlich ist. Bei Verwendung genügend großer Gefäße und vorsichtigem Arbeiten läßt sich ein Überschäumen unschwer vermeiden. Ätzkalk dagegen neigt sehr zur Bildung zäher Klumpen, die in den üblichen Rührapparaten des Laboratoriums nur langsam zerfallen und durchreagieren, so daß man leicht verleitet wird, zu viel Kalk zuzusetzen, der nachträglich zurückneutralisiert werden muß.

Umgekehrt liegen die Verhältnisse in der Technik. Hier ist die starke Schaumentwicklung viel störender als im Laboratorium, während die gleichmäßige Verteilung des Kalkes bei der viel intensiveren Wirkung der technischen Rührvorrichtungen keine Schwierigkeiten macht. Man neutralisiert daher im großen meist mit gelöschtem Kalk mindestens die Hauptmenge der Säure und — in Fällen, wo eine alkalische Reaktion zu vermeiden ist — nur die letzten Reste mit Kreide.

Hitze durch Zusatz von *Soda* bis eben zur alkalischen Reaktion auf Phenolphthalein (oder auch durch Glaubersalz) in die Natronsalze umgewandelt, wobei es für die spätere Verarbeitung auf Phenol genügt, wenn etwa 99% des Benzolsulfonats als Natronsalz vorliegen. Man braucht ungefähr 110 g kalzinierte Soda. Die Lösung der Natronsalze wird vom ausgefallenen  $\text{CaCO}_3$  heiß abfiltriert, und das klare Filtrat wird über freier Flamme so lange eingedampft, bis sich Kristalle von benzolsulfosaurem Natron auszuscheiden beginnen. Beim Erkalten entsteht eine Paste von Salzen und Wasser, die ungefähr 50% feste Bestandteile enthält; diese bestehen (auf Trockensubstanz berechnet) aus etwa 90% Benzolsulfonat, 7% Natriumsulfat und Soda und wenig Kalziumsalzen. Die so erhaltene Paste kann zur Darstellung von Phenol direkt mit Alkali verschmolzen werden (siehe nächstes Präparat).

Soll das benzolsulfosaure Natron als solches isoliert werden, so dampft man auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Wenn auf möglichste Abwesenheit anorganischer Salze Wert gelegt wird, kann man auch den Brei absaugen und den Niederschlag trocknen, was allerdings einen erheblichen Verlust verursacht.

Technische Bemerkungen: Man sulfuriert im großen bis zu 1200 kg Benzol auf einmal. Der Gips wird meist auf rotierenden Filtern, ähnlich jenen der Sodafabriken, von der Flüssigkeit getrennt. Das spezifische Gewicht der Natronsalzlösung beträgt ungefähr 8—10° Bé, und sie wird auf ungefähr 25° Bé konzentriert (Temperatur der Messung 100°).

Man kann auch ganz anders verfahren, um zur Benzolsulfosäure zu gelangen. Statt das Benzol in flüssigem Zustande zu sulfieren, kann man Benzoldämpfe durch heiße Schwefelsäure von 66° Bé bei 100—140° hindurchleiten. Dadurch wird das sich bildende Wasser mit etwas unverändertem Benzol fortlaufend abdestilliert, so daß man zum Schlusse eine Lösung von Benzolsulfosäure und ganz wenig Schwefelsäure erhält, die man ohne zu kalkan nach der Neutralisation mit Soda direkt mit Ätznatron verschmelzen kann. Auch Toluol läßt sich auf diese Weise glatt sulfurieren. Dieses neue Verfahren wurde von der amerikanischen Bakelite Company erfunden.

### *Allgemeines über Sulfierungen.*

Wie die Halogenierung und die Nitrierung, ist auch die Sulfierung für die Farbstofffabrikation von allergrößter Bedeutung, verdanken doch die wasserlöslichen Farbstoffe ihre Löslichkeit zum allergrößten Teil der Anwesenheit von Sulfogruppen. Darüber hinaus bilden Sulfosäuren äußerst wichtige Zwischenprodukte zur Herstellung der Phenole, ganz besonders derjenigen der Naphthalinreihe.

Die Sulfierung erfolgt in weitaus den meisten Fällen durch Behandlung mit Schwefelsäure, die als gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure, als Monohydrat oder als rauchende Säure (Oleum) vom verschiedensten  $\text{SO}_3$ -Gehalt zur Anwendung

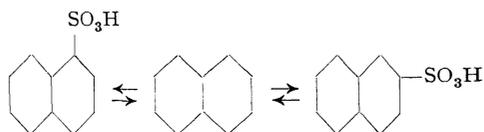


Abb. 13. Laboratoriumsnutsche.

kommt. Auch die einzuhaltende Temperatur schwankt in weiten Grenzen zwischen 0 und etwa 200°, je nach der Reaktionsfähigkeit des angewandten Ausgangsmaterials. Die Sulfierung erfolgt leichter in der Naphthalin- als in der Benzolreihe, viel schwerer dagegen beim Anthrachinon. Sie wird sehr erleichtert durch die Gegenwart phenolischer Hydroxylgruppen; im gleichen Sinne wirken, wenn auch weniger stark, Alkoxy-, Amino- und Acylaminogruppen, am schwächsten Alkyle. Dagegen wird die Sulfierung erschwert durch Halogene, durch Carboxyl- und Carbonyl-, durch schon vorhandene Sulfogruppen und ganz besonders durch Nitrogruppen. Dinitrierte Kohlenwasserstoffe lassen sich meist nicht mehr sulfieren. Bei der Weitersulfierung von Sulfosäuren ist es oft vorteilhaft, nicht die freien Säuren, sondern ihre Alkalisalze anzuwenden; darüber hinaus bewirkt ein Zusatz von Glaubersalz in einzelnen Fällen einen glatteren Verlauf der Reaktion. Die Sulfierungstemperatur ist häufig von Einfluß auf die Eintrittsstelle der Sulfogruppe, namentlich in der Naphthalinreihe und bei Phenolen (Näheres darüber siehe beim Kapitel über Orientierungsregeln). In solchen Fällen können auch schon gebildete Sulfosäuren durch Erwärmen mit Schwefelsäure mehr oder weniger weitgehend isomerisiert werden bis zur Ausbildung eines für die betreffende Temperatur charakteristischen Gleichgewichtszustands. Diese Erscheinung ist namentlich in der Naphthalinreihe von größter praktischer Bedeutung.<sup>1</sup> In der Anthrachinonreihe begünstigt die Gegenwart von Quecksilbersalzen die Sulfierung in  $\alpha$ -Stellung (vgl. Kapitel über Orientierungsregeln).

Da bei der Sulfierung Wasser entsteht, das die Schwefelsäure verdünnt, ist immer ein erheblicher Überschuß an letzterer nötig, damit die erforderliche Konzentration bis zum Schluß erhalten bleibt. Bei der Sulfierung mit Oleum kommt meist nur das freie  $\text{SO}_3$  zur Einwirkung, so daß nach beendeter Sulfierung auch hier ein großer Überschuß an Schwefelsäure vorhanden ist. Die Abtrennung dieses Schwefelsäureüberschusses von der entstandenen Sulfosäure ist am einfachsten bei den Sulfosäuren der Amine, die, soweit gleich viele Sulfo- wie Aminogruppen vorhanden sind,<sup>2</sup> meist in Wasser und erst recht in verdünnter Schwefelsäure so schwer löslich sind, daß sie sich beim Verdünnen des Sulfierungsgemisches praktisch vollständig abscheiden und nur abfiltriert und gewaschen zu werden brauchen. Zur Isolierung aller anderen Sulfosäuren kommen technisch zwei Wege in Betracht. Entweder neutralisiert man

<sup>1</sup> Man pflegt diese Umlagerungen durch die Annahme zu erklären, daß bei erhöhter Temperatur immer wieder Sulfogruppen abgespalten werden, so daß ein Gleichgewichtszustand besteht, wie z. B.:

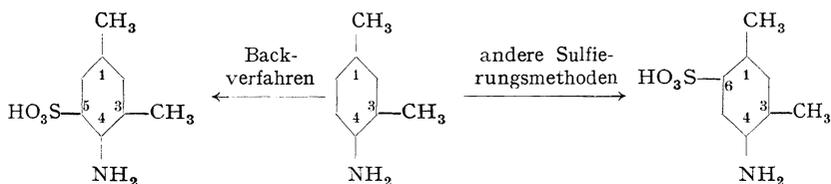


Nun geht erfahrungsgemäß in der Naphthalinreihe die Abspaltung von Sulfogruppen — sowohl bei ihrem Ersatz durch H unter dem Einfluß z. B. von wasserhaltiger, heißer Schwefelsäure als auch bei ihrem Austausch gegen OH in der Alkalischemelze — sehr viel leichter, wenn sie in  $\alpha$ - als wenn sie in  $\beta$ -Stellung stehen. Dementsprechend geht die scheinbare Wanderung vorwiegend, meist aber nicht vollständig, von der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Stellung. Es sei aber ausdrücklich betont, daß auch Wanderungen von einer  $\alpha$ - in eine andere  $\alpha$ -Stellung (z. B. Naphthylaminsulfosäure 1.8  $\rightarrow$  1.4  $\rightarrow$  1.5) oder von einer  $\beta$ - in eine andere  $\beta$ -Stellung (z. B. Naphthalindisulfosäure 2.7  $\rightarrow$  2.6) beobachtet werden.

<sup>2</sup> Polysulfosäuren von Monaminen verhalten sich dagegen wie Kohlenwasserstoffsulfosäuren; meist sind ihre sauren Salze, in denen eine Sulfogruppe frei, die anderen an ein Alkalimetall gebunden sind, leicht aussalzbar. Monosulfosäuren von Diaminen sind wie freie Amine in überschüssiger Mineralsäure löslich (vgl. S. 34).

das in Wasser aufgenommene Sulfierungsgemisch mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (gelöschter Kalk, Kalkmilch) oder mit  $\text{CaCO}_3$  (Kreide oder feingemahlener Kalkstein) und filtriert den ausfallenden Gips ab. Im Filtrat, welches das Ca-Salz der gebildeten Sulfosäure enthält, führt man letzteres meist durch Soda oder durch Glaubersalz ins Na-Salz über, filtriert nochmals vom  $\text{CaCO}_3$  bzw.  $\text{CaSO}_4$  ab und verdampft schließlich bis zur Kristallisation oder nötigenfalls zur Trockne. Man kann auch das Sulfierungsgemisch von vornherein mit der zur Bildung des Na-Salzes nötigen Menge Glaubersalz versetzen, worauf man nach Abfiltrieren des Gipses direkt eine Lösung des sulfosauren Natrons erhält. Dieses technisch als „Kalken“ bezeichnete Verfahren ist — bis auf wenige Ausnahmen, wo schwerlösliche Ca-Salze gebildet werden — bei allen Sulfosäuren anwendbar; es ist aber wegen der benötigten großen Flüssigkeitsmengen, die zuletzt wieder eingedampft werden müssen, unbequem und nicht billig. Man zieht daher oft vor, das mit Wasser verdünnte Sulfierungsgemisch mit einem anorganischen Alkalisalz [meist  $\text{NaCl}$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , seltener  $\text{KCl}$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ] zu versetzen, um das entsprechende Salz der entstandenen Sulfosäure *auszusalzen*. Diese Methode ist meistens, doch nicht immer brauchbar, da nicht alle Sulfosäuren sich so genügend vollständig fällen lassen. Auch ist zu berücksichtigen, daß die so isolierten sulfosauren Salze in der Regel durch das zu ihrer Fällung benützte anorganische Salz verunreinigt bleiben, was jedoch bei ihrer Weiterverwendung sehr oft nicht stört.

Aromatische Amine lassen sich häufig mit Vorteil nach einer besonderen, nur für diese Substanzgruppe anwendbaren Methode sulfieren, nämlich durch trockenes Erhitzen ihres sauren (auf jede Aminogruppe genau 1 Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltenden) Sulfats auf Temperaturen von etwa  $170\text{--}220^\circ$ , zweckmäßig im Vakuum. Bei diesem sogenannten „Backverfahren“ tritt die Sulfogruppe — auch bei mehrkernigen Substanzen — immer nur in o- oder p-Stellung zur Aminogruppe ein. Man erhält daher einheitliche Sulfosäuren auch in Fällen, wo die anderen Methoden zu Gemischen von Isomeren führen (z. B. gibt  $\alpha$ -Naphthylamin nach dem Backverfahren ausschließlich 1.4-Naphthylaminsulfosäure, nach anderen Methoden ein Gemisch von 1.4- und 1.5-Naphthylaminsulfosäure) oder das gewünschte Isomere überhaupt nicht liefern (z. B. beim m-Xylidin, das nach dem Backverfahren in o-, nach anderen Methoden wegen des orientierenden Einflusses der beiden Methylgruppen in m-Stellung zur Aminogruppe sulfiert wird).

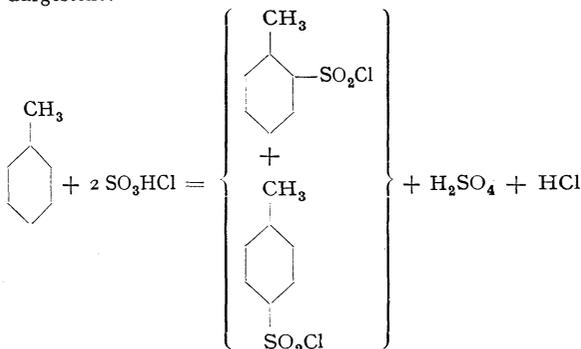


Näheres über das Backverfahren siehe bei Sulfanilsäure (S. 122) und bei Naphthionsäure (S. 173).

Der, wie oben erwähnt, unvermeidliche Überschuß an Schwefelsäure bei der Sulfierung mit Schwefelsäure oder mit Oleum führt unter Umständen zu unerwünschten Nebenreaktionen wie Weitersulfierung oder Umlagerung der zuerst entstandenen Sulfosäure. Diese lassen sich dadurch vermeiden, daß man die Sulfierung mit der berechneten Menge Chlorsulfonsäure in einem von diesem Reagens nicht angreifbaren organischen Lösungsmittel (meist wird Nitrobenzol benützt) durchführt. Näheres über diese Art der Sulfierung siehe Darstellung der 2.1-Naphtholsulfosäure (S. 190).

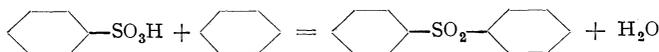
Sulfiert man mit einem großen Überschuß von Chlorsulfonsäure ohne Lösungsmittel, dann entsteht in der Regel statt der freien Sulfosäure das entsprechende Sulfo-

chlorid. So werden z. B. aus Toluol große Mengen des Gemisches von o- und p-Toluolsulfochlorid dargestellt:



von denen das erstere zur Saccharinfabrikation dient, während die p-Verbindung, die früher ein lästiges Nebenprodukt war, in neuerer Zeit mannigfache Verwendung in der Farbstofffabrikation und in der pharmazeutischen Industrie findet.

Bei der letztgenannten Reaktion, wie auch bei der Sulfierung mit konz. Schwefelsäure oder mit Oleum treten oft als Nebenprodukt geringe Mengen von *Sulfonen* auf, die aus schon gebildeter Sulfosäure und noch unverändertem Ausgangsmaterial unter dem wasserentziehenden Einfluß des Sulfierungsmittels entstehen:



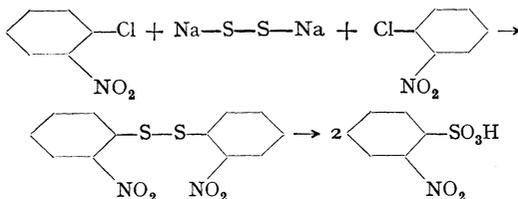
Neben der direkten Sulfierung spielt die indirekte Einführung von Sulfogruppen in der Farbstoffchemie eine verhältnismäßig bescheidene Rolle; sie führt immerhin zu einigen technisch wichtigen Verbindungen. Die technisch benützten Ausführungsformen sind:

1. Ersatz eines „beweglichen“ Halogenatoms durch die Sulfogruppe durch Behandlung mit Natriumsulfit. Das „bewegliche“ Halogenatom kann aliphatisch gebunden sein wie im Benzylchlorid, oder es kann im aromatischen Kern stehen, aber durch negative Substituenten, insbesondere durch Nitrogruppen, reaktionsfähig gemacht werden. Vgl. Darstellung der 2,4-Dinitrobenzolsulfosäure aus 2,4-Dinitrochlorbenzol (S. 99) und der Nitrobenzol-2,5-disulfosäure aus o-Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure (S. 102).

2. Einwirkung von Bisulfit auf eine Nitroverbindung oder auf ein Chinon oder Chinonoxim (Nitrosophenol), wobei die Nitro- bzw. Nitroso-Gruppe gleichzeitig zur Aminogruppe reduziert wird. Beispiele sind die Darstellung von 1-Naphthylamin-2,4-disulfosäure aus  $\alpha$ -Nitronaphthalin und Bisulfit (wobei als Nebenprodukt Naphthionsäure entsteht) und die Fabrikation von 1,2,4-Aminonaphtholsulfosäure aus Nitroso- $\beta$ -naphthol und Bisulfit (S. 192).

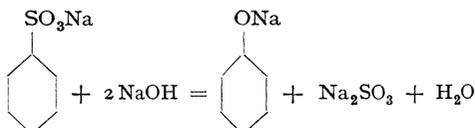
3. Oxydation einer Sulfinsäure, eines Merkaptans oder eines Disulfids. Z. B. ist im o-Nitrochlorbenzol das Chlor nicht beweglich genug, um sich nach 1. direkt durch die Sulfogruppe ersetzen zu lassen; wohl aber gelingt durch  $\text{Na}_2\text{S}_2$  ziemlich glatt die Überführung in o,o'-Dinitrodiphenyldisulfid, das durch Oxydation in o-Nitrobenzolsulfosäure übergeht:<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Helv. Chim. Acta 12, 663 ff.



4. Einwirkung von Formaldehydisulfit auf Amine oder Phenole, wodurch die Gruppe  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  eingeführt wird, im ersteren Fall in die Aminogruppe, im letzteren in den Kern, in o- oder p-Stellung zum Hydroxyl. Während die so entstehenden Derivate der Phenole äußerst beständig sind, läßt sich die am N sitzende  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe durch verseifende Mittel leicht wieder abspalten. Über die Benutzung dieses Verhaltens zum Aufbau von Azofarbstoffen siehe bei letzteren, S. 239.

### 5. Phenol.



Man benutzt als Ausgangsmaterial die rohe, etwa 50%ige Paste von benzolsulfosaurem Natron, wie sie nach Abschnitt 4 (S. 80) erhalten wird. In einer Probe derselben bestimmt man den Trockengehalt und nimmt willkürlich an, daß diese Trockensubstanz reines benzolsulfosaures Natron sei. Es ist theoretisch möglich, mit 1 Teil Ätznatron 2,25 Teile benzolsulfosaures Natron zu schmelzen, aber man kann praktisch nur 1,65 Teile in die Schmelze eintragen.

*Schmelzapparat* (siehe Abb. 14a). Das beste Material für einen Schmelzapparat im Laboratorium ist Kupfer,<sup>1</sup> es spart seiner guten Leitfähigkeit wegen viel Gas und ist daher sehr billig im Betrieb. Die hohe Schmelztemperatur macht es nötig, daß der Rührer die ganze Fläche des Schmelzkessels bestreiche (siehe die Skizze!). Das Thermometer steckt in einem Kupferröhrchen, das unten hart verlötet und mit trockenem Zylinderöl so weit gefüllt ist, daß das Thermometer mindestens 10 cm davon bedeckt ist. Auch ist es praktisch, das Thermometer einfach in die hohle Achse des Rührers zu stecken (Abb. 14b).

Der Schmelzapparat wird direkt auf einen kleinen FLETCHER-Ofen gestellt und mit 200 g festem chloratfreiem *Ätznatron* in groben Stücken und 100 cm<sup>3</sup> *Wasser* beschickt (Schmelzen mit chlorathaltigem Natron erniedrigt die Ausbeute und ist zudem sehr gefährlich; Explosionen!). Man schmilzt das Natron mit großer Flamme, die Schmelze wird wasserhell, und unter Aufschäumen der Flüssigkeit steigt die Temperatur bis

<sup>1</sup> Wichtig ist, daß die Schmelze nicht mit zwei verschiedenen Metallen in Berührung kommt, weil sonst eine galvanische Kette entsteht, die zu schädlichen Oxydations- und Reduktionserscheinungen führt.

auf  $270^\circ$ , worauf das Schäumen aufhört. Man erhitzt weiter auf  $290^\circ$  und gibt in die gut bewegte Schmelze in kleinen Portionen die 330 g Trockensubstanz entsprechende Menge der *Benzolsulfonat*paste, die durch Erhitzen auf ungefähr  $100^\circ$  flüssig gehalten wird (Vorsicht, Schutzbrille!). Die Zugabe wird so reguliert, daß die Temperatur

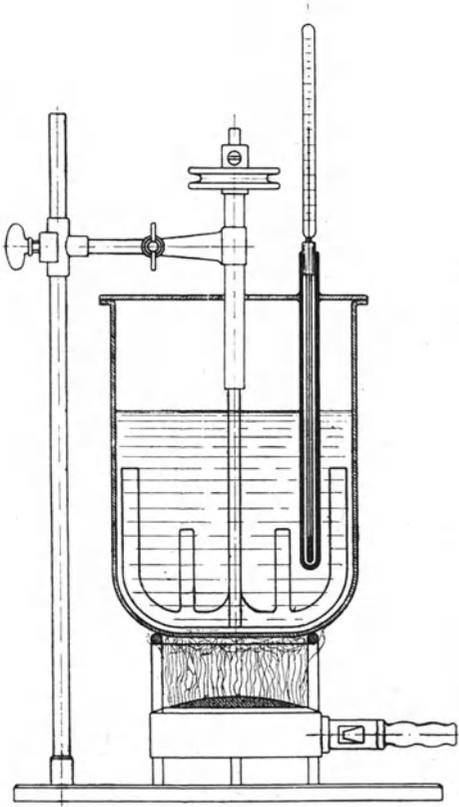


Abb. 14 a. Schmelzkessel für Alkalischmelzen.

des Kesselinhalts immer auf 290 bis  $300^\circ$  bleibt, und erfordert ungefähr 45 Minuten.

Wenn alles gemischt ist, erhöht man die Temperatur innert  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $325^\circ$ , wo man 40 Minuten unter stetem Rühren beläßt. Darauf gießt man die Schmelze noch heiß auf ein Blech mit niedrigem Rand. Nach dem Abkühlen gibt man die zerschlagene Schmelze in den Kessel zurück und überschichtet das Ganze mit  $\frac{1}{2}$  l Wasser. Durch vorsichtiges Erwärmen gelingt es leicht, einen großen Teil zu lösen, es bleibt aber immer eine Kruste von Natriumsulfid zurück. Daher gießt man den ersten Teil

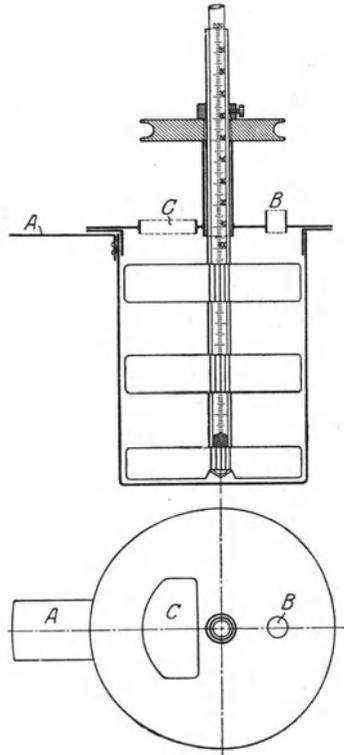


Abb. 14 b. Schmelzkessel mit zentralem Thermometerrohr.

A angenieteter Lappen zum Festhalten des Kessels; B Öffnung zum Einleiten von Gasen, z. B. bei Indigoschmelze; C Füllloch.

der Lösung ab und gibt so lange frisches Wasser zu, bis die ganze Schmelze gelöst ist. Mehr als 2 l Wasser sollten nicht benötigt werden. Nun wird die Gesamtlösung in einer Porzellanschale auf offenem FLETCHER-Ofen zum Kochen erhitzt und mit 50%iger *Schwefelsäure* oder mit konz. *Salzsäure* so lange versetzt, bis die Reaktion auf Thiazolpapier fast verschwunden ist. Die etwas abgekühlte Lösung wird durch eine große Nutsche in einen vorgewärmten Kolben gesaugt. Das klare Filtrat wird noch warm unter Rühren mit konz. *Salzsäure* versetzt, bis Kongopapier deutlich und bleibend gebläut wird. Nach dem Erkalten extrahiert man das Phenol dreimal mit je 400 cm<sup>3</sup> *Benzol*. Man destilliert das Benzol ab und fraktioniert zum Schluß das Phenol bei gewöhnlichem Druck oder besser im Vakuum. Die Ausbeute kann leicht bis zu 85% der theoretisch überhaupt möglichen Menge betragen, oder man bekommt aus 100 Teilen Benzol 90—100 Teile Phenol vom Schmelzpunkt ca. 38° C.

**Technische Bemerkungen.** Die Schmelze erfolgt in Kesseln mit direkter Feuerung, die bis zu 2400 l Inhalt haben. Der Kraftbedarf des Rührers ist 5 HP. Eine Schmelze mit 1000 kg Benzol, in der Form von Sulfosalz, dauert im großen inklusive Mischen rund 6 Stunden.

Das Phenol wird nicht extrahiert, sondern man fällt dasselbe mit Schwefelsäure von 40° Bé aus, trennt von der salzhaltigen Mutterlauge, die im Liter weniger als 0,4 g Rohphenol enthält, und destilliert das Phenol mit Wasserdampf, wobei man es in einer hohen Kolonne dephlegmiert. Besonders praktisch haben sich die *RASCHIG-Kolonnen* erwiesen (s. d.). Man verdampft so das nasse Phenol, welches ungefähr 75%ig ist, auf einen Phenolgehalt von 95%, der Rest ist Wasser und „Salz“.

Dann wird das Rohphenol immer im Vakuum destilliert. Der Vorlauf sowie auch das Wasser, das aus dem Rohphenol abgetrieben wird, enthalten ziemlich viel Phenol, das einfach zur nächsten Schmelze genommen wird. Der Rückstand wird ebenfalls in die Fabrikation zurückgegeben, da man es vermeidet, das Pech zu verbrennen. Der Siedepunkt des Phenols ist ungefähr 186° bei 760 mm Luftdruck.

Die Temperaturen werden oft mit registrierenden Thermometern aufgezeichnet, was eine ausgezeichnete Kontrolle für die Arbeiter ist.

Phenol kann man aber noch auf ganz andere Weise technisch herstellen, nämlich indem man Chlorbenzol bei sehr hoher Temperatur (ca. 340° C) unter hohem Druck (gegen 320 Atm.) mit Natronlauge in Gegenwart von etwas Kupfer reagieren läßt. Es entsteht so Phenolat und Kochsalz. Auch dieses Verfahren wird im ganz großen ausgeübt, und zwar von der amerikanischen Dow Company.<sup>1</sup> Daß man an Stelle von Phenol auch Anilin analog (aus Ammoniak und Chlorbenzol) fabriziert, wurde unter Anilin bereits erwähnt (S. 75).

### *Allgemeines über Alkalischemelzen.*

Die Alkalischemelze erlaubt den Ersatz der am aromatischen Kern sitzenden Sulfogruppe durch Hydroxyl und damit die Synthese zahlreicher, technisch wichtiger Phenole und Phenolderivate. Insbesondere in der Naphthalinreihe ist die Alkalischemelze neben der Sulfierung und der Nitrierung und Reduktion die am meisten angewendete Operation.

Es sind zwei wesentlich verschiedene Ausführungsformen der Alkalischemelze im Gebrauch. Entweder benutzt man, wie in obigem Beispiel, wirklich *geschmolzenes*,

<sup>1</sup> Vgl. Ind. engin. Chem. 1928, 114—124 (W. J. Hale & E. C. Britton).

fast oder ganz wasserfreies Ätzkali im offenen Gefäß, oder man bedient sich einer wässrigen Alkalilösung, deren Konzentration in weiten Grenzen schwanken kann, und erzeugt die nötige hohe Temperatur durch Arbeiten im Autoklaven (vgl. Temperaturdruckkurve, Abb. 15). Die letztere Arbeitsweise bietet den Vorteil, daß man die Reaktion besser regulieren und durch geeignete Wahl der Alkalikonzentration und der Temperatur die für jede einzelne Sulfosäure günstigsten Bedingungen einhalten kann. Zudem wird durch das Arbeiten im Autoklaven der bei der hohen Temperatur oft schädliche Einfluß des Luftsauerstoffes ausgeschaltet. Aus diesen Gründen erhält man im Autoklaven in vielen Fällen, besonders bei empfindlichen Substanzen, reinere Produkte und bessere Ausbeuten als bei der Schmelze im offenen Kessel. Letztere ist allerdings billiger und wird überall da vorgezogen werden, wo sie ebenso gute Resultate liefert wie die Autoklavemethode.

Als Alkali wird aus Preisgründen meistens Ätznatron verwendet. Es gibt aber Fälle, wo nur das leichter schmelzende und energischer wirkende Ätzkali zum Ziele führt. Manchmal werden auch wegen ihres tieferen Schmelzpunktes Gemische von Kali und Natron benutzt.

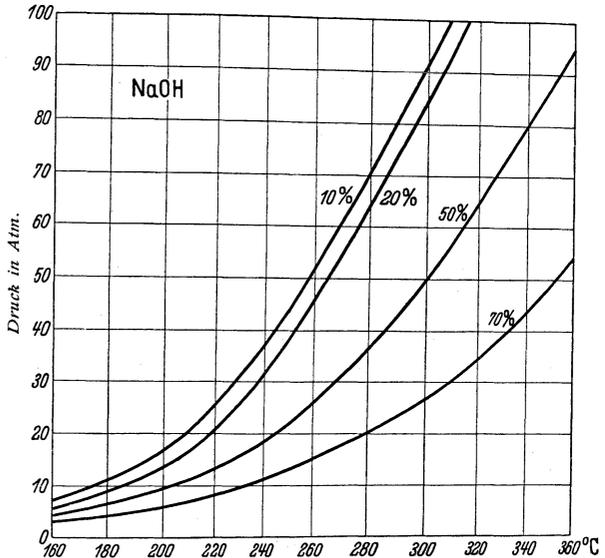


Abb. 15. Temperaturdruckkurve für wässrige Natronlauge.

Bei Di- und Polysulfosäuren kann die Reaktion meist so geleitet werden, daß der Austausch der Sulfogruppen gegen Hydroxyl schrittweise erfolgt (partielle Alkalischmelze). So erhält man aus Benzol-m-disulfosäure unter milden Bedingungen Phenol-m-sulfosäure, bei energischerer Einwirkung Resorcin (vgl. S. 139); ebenso gibt Naphthalin-1,5-disulfosäure zunächst 1-Naphthol-5-sulfosäure, dann 1,5-Dioxynaphthalin, beides wertvolle Azofarbstoffkomponenten. In der Naphthalinreihe treten bei der partiellen Alkalischmelze durchwegs die  $\alpha$ -ständigen Sulfogruppen zuerst in Reaktion. Die technisch sehr wichtigen Aminonaphtholmono- und -disulfosäuren 2,5,7, 2,8,6, 1,8,4, 1,8,3,6, 1,8,4,6, 1,8,2,4 entstehen auf diese Weise leicht aus den entsprechenden Naphthylamindi- bzw. -trisulfosäuren.

Als Nebenreaktionen, die bei der Alkalischmelze öfters auftreten, sind zu beachten:

a) der Ersatz der Sulfogruppe durch H statt durch OH unter gleichzeitiger Bildung von Sulfat statt Sulfit. Dieser Vorgang tritt meistens nur als unbedeutende Nebenreaktion auf; er kann aber in einzelnen Fällen zur Hauptreaktion werden (z. B. gibt 2,3-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure in der Alkalischmelze nicht das zu erwartende 2,3,6-Trioxo-, sondern 2,3-Dioxynaphthalin).

b) Das entstehende Sulfit kann reduzierend wirken, wenn leicht reduzierbare Gruppen vorhanden sind. Daher erfolgt z. B. die Alkalischmelze von nitrierten Sulfo-

säuren in der Regel nicht glatt. Man kann dieser Reduktionswirkung manchmal, besonders in der Anthrachinonreihe, durch Zusatz eines Oxydationsmittels oder eines Erdalkalihydroxyds entgegenwirken; letzteres fällt das Sulfid in unlöslicher Form aus und macht es dadurch unschädlich.

c) Umgekehrt kann das schmelzende Alkali oxydierend wirken. So erhält man bekanntlich aus Anthrachinon- $\beta$ -sulfosäure nicht  $\beta$ -Oxyanthrachinon, sondern Alizarin (1,2-Dioxyanthrachinon). Durch Zusatz eines Oxydationsmittels läßt sich dieser Reaktionsverlauf noch fördern und einheitlich gestalten.

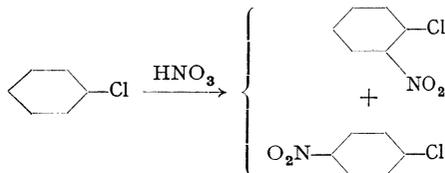
d) Außer der Sulfogruppe können auch andere Substituenten, besonders Aminogruppen, gegen Hydroxyl ausgetauscht werden. Sofern diese Reaktion unerwünscht ist, muß man sie durch Einhaltung milder Bedingungen, namentlich durch Vermeidung unnötig hoher Temperaturen, möglichst einschränken.

Wie oben schon erwähnt, kann ähnlich wie die Sulfogruppe auch Halogen — praktisch kommt nur Chlor in Frage — mittels der Alkalischmelze gegen Hydroxyl ausgetauscht werden. Diese Reaktion wird durch die Gegenwart von Kupfer erleichtert. Ob ein bestimmtes Phenol besser aus der Sulfosäure oder aus dem Chlorderivat hergestellt wird, hängt davon ab, welches von beiden leichter und billiger zugänglich ist.

Die Alkalischmelze dient nicht nur zur Darstellung von Phenolen, sondern auch zu mannigfachen Kondensationsreaktionen, namentlich zu Ringschlüssen. Es sei hier nur an die Indigosynthese aus Phenylglycin oder Phenylglycin-o-carbonsäure, ferner an die Herstellung des Indanthrens aus  $\beta$ -Aminoanthrachinon, des Dibenzanthrons aus Benzanthron usw. erinnert. Bei solchen Kondensationsreaktionen durch Alkalischmelze ist es zur Erzielung guter Ausbeuten oft wesentlich, daß keine Spur von Wasser zugegen sei und daß auch das bei der Reaktion entstehende Wasser sofort gebunden werde. Man erreicht dieses Ziel z. B. durch Zusatz von Natriumamid oder von gebranntem Kalk zur Schmelze. In letzterem Fall tritt kein eigentliches Schmelzen, sondern nur ein Sintern des Reaktionsgemisches ein (Sinterschmelze). Die Entfernung des Reaktionswassers kann auch durch Vakuum oder durch Durchleiten eines indifferenten Gases beschleunigt werden.

## 6. Derivate des Chlorbenzols.

### o- und p-Nitrochlorbenzol.



Die Nitrierung des Chlorbenzols führt stets zu einem Gemisch von (ca.  $\frac{1}{3}$ ) o- und (ca.  $\frac{2}{3}$ ) p-Nitrochlorbenzol. Die Hauptmenge des letzteren kristallisiert beim Abkühlen aus und kann durch einfaches Zentrifugieren gewonnen werden. Das verbleibende Gemisch läßt sich wegen der zu geringen Differenz der Siedepunkte durch fraktionierte Destillation allein nicht in seine Bestandteile zerlegen. Wohl aber gelingt es, durch sorgfältige Fraktionierung mit einer gut wirkenden Dephlegmationskolonne in den ersten Fraktionen die p-, in den letzten die o-Verbindung so weit anzureichern, daß sie beim Erkalten auskristallisieren und durch Abschleudern isoliert werden können.<sup>1</sup> Im großen kehren die nicht kristallisierenden Zwischenfraktionen und

<sup>1</sup> D. R. P. 97013, FRDL. V, 47.

das abgeschleuderte Eutektikum immer wieder in den Betrieb zurück, so daß die Trennung schließlich eine vollständige wird. Im Laboratorium muß man sich mit der Gewinnung der Hauptmenge des p- und eines Teiles des o-Nitrochlorbenzols begnügen.

112 g Chlorbenzol (1 Mol), die sich in einem Emailnitrierkessel oder auch in einem Rundkolben befinden, werden mit einem Warmwasserbad auf 40° C erwärmt. Ist diese Temperatur erreicht, so wird bei kräftigem Rühren eine Mischsäure von 60 g  $H_2SO_4$  (66° Bé) und 68 g  $HNO_3$  (spez. Gew. 1,52) so zutropfen gelassen, daß die Reaktion zwischen 40° und 50° C verläuft. Wird letztere Temperatur stark überschritten, so bilden sich etwas Dinitroprodukte. Nach ungefähr 10 Minuten ist alle Mischsäure zugegeben. Es wird noch etwa 2 Stunden weitergerührt. Das Reaktionsgemisch kühlt sich langsam ab. Nun wird es auf Eis gegossen und von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab kräftig umgerührt. Durch Zusatz von Eis wird die Temperatur auf 0° gehalten. Nach längerem Stehen wird der ganze Brei filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen und möglichst gut abgenutscht. Der Rückstand wird in eine Zentrifuge gebracht und bei etwa 15° C so lange abgeschleudert, bis sich keine Flüssigkeit mehr abscheidet. Es werden schließlich ungefähr 80 g praktisch reines p-Produkt erhalten.

Die abgeschleuderte Flüssigkeit besteht aus etwas Wasser und Eutektikum (ca. 30% p- und 70% o-Chlornitrobenzol). Sie wird mit dem Filtrat zusammen in einen Scheidetrichter gebracht, wo das Eutektikum von der Säure getrennt und neutral gewaschen wird.

Man unterwirft es dann einer sorgfältigen fraktionierten Destillation im Vakuum unter Verwendung einer Dephlegmationskolonne, wie sie S. 321 beschrieben ist. Nach Abtrennung eines kleinen, aus Wasser und Spuren von Chlorbenzol bestehenden Vorlaufs beginnt man, sobald das Thermometer ca. 105° (bei 10 mm Druck) erreicht hat, mit dem Auffangen der ersten Hauptfraktion und fährt damit fort, bis ungefähr drei Fünftel der Gesamtflüssigkeit übergegangen sind. Diese erste Fraktion ergibt nach Abkühlung durch Schleudern bei 15° noch einige Gramm p-Nitrochlorbenzol. Die letzten zwei Fünftel destilliert man zweckmäßig ohne Kolonne im Vakuum ab. Nach Abkühlung erhält man daraus durch Zentrifugieren bei 15° etwa 10 g o-Nitrochlorbenzol.

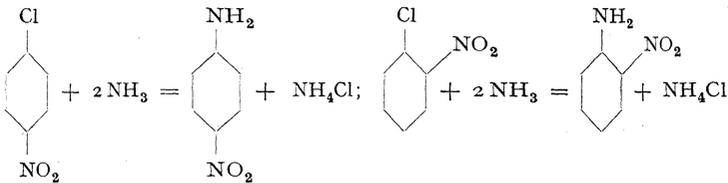
Das von beiden Fraktionen abgeschleuderte Eutektikum wird vereinigt und erneut der fraktionierten Destillation und Kristallisation unterworfen. Diese Behandlung wiederholt man noch so oft, als sie sich noch lohnt.

Die erhaltenen Produkte sind bereits sehr rein. Will man sie chemisch rein haben, so bläst man während der Schleuderung mit einem Zerstäuber 1—2 cm<sup>3</sup> Benzol in die Zentrifuge. Die reinen Verbindungen zeigen folgende Schmelz- und Siedepunkte:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt (10 mm)	Siedepunkt (727 mm)
p-Nitrochlorbenzol . . . . .	82,5°	106° k.	234° k.
o-Nitrochlorbenzol . . . . .	32,5°	109,5° k.	241° k.

Eine genaue Schmelzpunktskurve der Gemische von o- und p-Nitrochlorbenzol, mit deren Hilfe sich der Gehalt eines Gemisches an o- und p-Produkt direkt bestimmen läßt, findet sich Rec. 19, 192 (HOLLEMAN und DE BRUYN).

**p-Nitranilin und o-Nitranilin aus p- bzw. o-Nitrochlorbenzol.**



1 Mol p-Nitrochlorbenzol (oder o-Nitrochlorbenzol) wird mit 10 Mol Ammoniak im Autoklaven auf 170° während 10 Stunden erhitzt. Das Ammoniak ist 25%ig, der Druck steigt auf gegen 35 Atm. Nach dem

Erkalten des Autoklaveninhalts läßt man den Druck, der meist noch vorhanden ist, abblasen. Das Nitranilin hat sich in kristalliner Form ausgeschieden. Meist enthält es noch Spuren von unverändertem Nitrochlorbenzol. Man kristallisiert daher das Nitranilin aus siedendem Wasser um. Man achte darauf, daß die Nitraniline etwas dampfflüchtig und stark giftig sind, weshalb man unter Rückfluß kocht. Die Ausbeuten betragen rund 95% der Theorie.

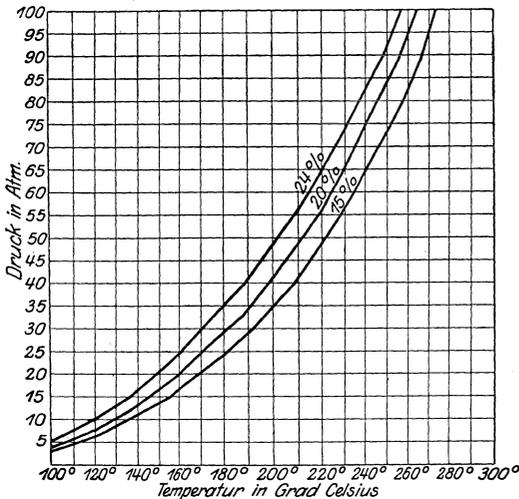


Abb. 16. Druckkurve wässrigen Ammoniaks.

wie die Reaktion beendet ist, das überschüssige Ammoniak in eine Kondensationsanlage (Wasser) ab. Darauf drückt man den Autoklaveninhalt, welcher bei 150° alles Nitranilin gelöst enthält, durch eine genügend starke eiserne Filterpresse. Das Nitranilin hat keine Gelegenheit auszukristallisieren, sondern es wird direkt in kaltes Wasser einlaufen gelassen. Dadurch scheidet es sich feinkristallisiert aus, was erwünscht ist, damit es sich schon in der Kälte glatt diazotiere.

**Technische Bemerkungen:** Im großen verfährt man etwas anders. Man bläst, so

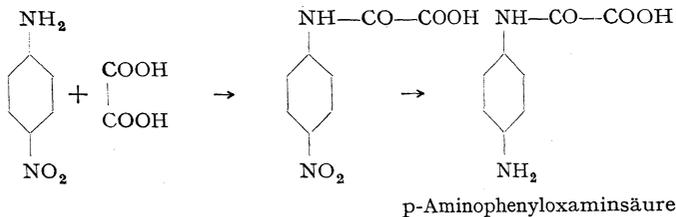
Analog stellt man aus dem 1.4-Dichlor-5-nitrobenzol und ähnlichen Verbindungen die entsprechenden Nitraniline dar. Je mehr „negative“ Substituenten vorhanden sind, desto leichter geht diese Umsetzung.

Als Beispiel sei auf die Darstellung der p-Nitranilin-o-sulfosäure hingewiesen (siehe S. 96).

Vorliegendes Verfahren hat die ältere Methode zur Darstellung des p-Nitranilins (Nitrierung von Acet- oder Formanilid; vgl. S. 126) großenteils verdrängt, obschon der Gestehtungspreis nach beiden Verfahren ziemlich gleich ist. Die neuere Arbeitsweise erlaubt aber, leichter ein von Isomeren völlig freies Produkt zu erhalten, und vor allem bietet sie eine oft sehr willkommene Verwertungsmöglichkeit für das p-Nitrochlorbenzol, das bei der Nitrierung des Chlorbenzols in wesentlich größerer Menge als das o-Isomere entsteht (vgl. S. 88). Der große Bedarf an letzterem zur Herstellung von o-Nitranisol (o-Anisidin, Dianisidin; vgl. S. 95) hat zur Folge, daß mehr p-Nitrochlorbenzol anfällt, als man für andere Zwecke als die p-Nitranilinfabrikation verwenden könnte.

p-Nitranilin dient vor allem zum Aufbau zahlreicher Azofarbstoffe, in Substanz oder auf der Faser (Pararot). Man stellt daraus auch p-Phenylendiamin und Derivate desselben her (siehe nächstes Präparat). o-Nitranilin findet ebenfalls zur Azofarbstoffherstellung Verwendung, jedoch in viel bescheidenerem Umfang. Durch Kondensation mit Benzaldehyd und Sulfierung liefert es einen wertvollen gelben Wollfarbstoff (D. R. P. 289 111, FRDL. XII, 308).

#### p-Nitrophenyloxaminsäure und p-Aminophenyloxaminsäure.<sup>1</sup>



In einem Reaktionskessel, wie er auf Abb. 36a und b dargestellt ist, erhitzt man 138 g (1 Mol) *p*-Nitranilin und 225 g (2 $\frac{1}{2}$  Mol) trockene (wasserfreie!) Oxalsäure unter gutem Rühren auf 110°. p-Nitranilin und Oxalsäure müssen vorerst innig und fein gemischt werden. Um eine gute Mischung zu erzielen, gibt man in den Kessel 6 Stahlkugeln von 25 mm Durchmesser, die für die feine Verteilung sorgen. Zuerst steigert man die Temperatur langsam auf 100° (innerhalb 2 Stunden), wobei sich das oxalsäure p-Nitranilin bildet. Während 12 Stunden beläßt man die Mischung, immer unter gutem Rühren, auf 110°. Das sich bildende Wasser wird mittels einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Es wird etwas Oxalsäure mitgerissen. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß der Kesselinhalt wasserunlöslich geworden ist. Wenn das der Fall ist, digeriert man das Rohprodukt in 1 $\frac{1}{2}$  l kaltem Wasser und filtriert von der Oxalsäurelösung ab.

<sup>1</sup> Vgl. Diss. C. CURTIS, Zürich-Weida 1929. Dort ist auch die Darstellung der 1-Anthrachinonoxaminsäure und des Indanthrenrot 5 GK beschrieben.

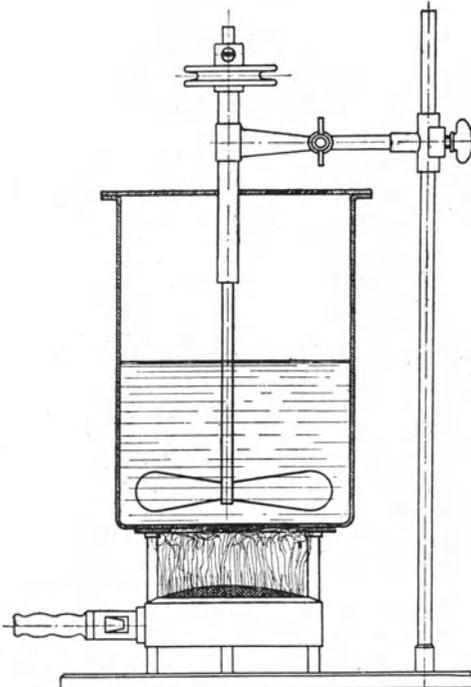


Abb. 17. Reduktionsapparat mit Propeller für die Reduktion nach BÉCHAMP-BRIMMEYR.

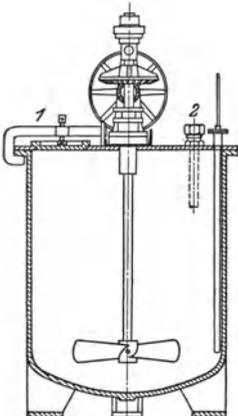


Abb. 18. Reduktionskessel mit Schraubenrührer.

1 Füllloch mit Bügelverschluß; 2 Abdrückstutzen für Abdrückrohr.

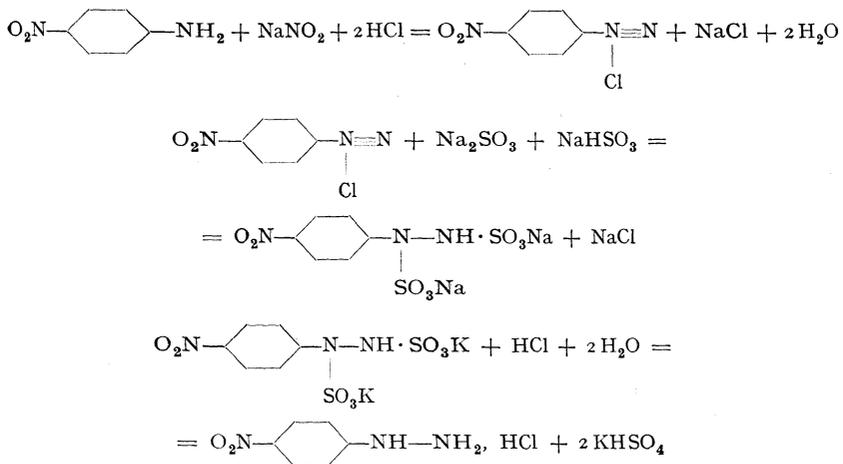
Auf der Nutsche wird der Niederschlag dreimal mit je 250 cm<sup>3</sup> kaltem Wasser ausgewaschen.

Die *Ausbeute* an technisch reiner *p*-Nitrophenyloxaminsäure erreicht 95% der Theorie. Schmp. 205—207°. Aus Wasser umkristallisiert 210°.

*Reduktion.* Ein Viertel des erhaltenen Reaktionsprodukts (= 1/4 Mol) wird wie folgt reduziert. 200 g *Gußeisenpulver* (siehe S. 74 und 76) werden mit 1 l *Wasser* und 50 cm<sup>3</sup> konz. *Salzsäure* aufgekocht und die *p*-Nitrophenyloxaminsäure im Laufe von 40 Minuten hinzugegeben. Die Lösung muß immer kochen und in starker mechanischer Bewegung gehalten werden (vgl. Abb. 17). Die Reduktion ist beendet, wenn der Auslauf der Reduktionsflüssigkeit auf Filterpapier farblos ist. Nun versetzt man bei Kochtemperatur mit

30 g *Schlammkreide* und kocht 1/2 Stunde lang (Überführung in das Kalziumsalz!). Darauf gibt man ca. 45 g kalzinierte *Soda* portionenweise hinzu, um alles Eisen auszufällen, und filtriert die *deutlich alkalische* Lösung vom Eisenoxyschlamm ab. Der Rückstand wird mit 200 cm<sup>3</sup> 2%iger *Sodalösung* heiß ausgewaschen. Das klare Filtrat säuert man mit konzentrierter *Salzsäure* bis eben zur kongosauren Reaktion an. Die *p*-Aminophenylloxaminsäure fällt kristallin und weiß aus. Nach dem Erkalten wird sie filtriert und mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen erhält man rund 42 g *p*-Aminophenylloxaminsäure, d. s. ungefähr 93% der Theorie.

Die *p*-Aminophenylloxaminsäure ist ein wichtiges Zwischenprodukt zur Herstellung von Polyazofarbstoffen. Der Oxalsäurerest läßt sich, im Gegensatz zu der Acetylgruppe, leicht durch Verseifung abspalten, wodurch die Aminogruppe wieder frei und diazotierbar wird.

**p-Nitrophenylhydrazin.<sup>1</sup>**

34,5 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) *p*-Nitranilin werden nach der S. 235 angegebenen Vorschrift diazotiert. In die von außen durch ein Gemisch von Eis und Kochsalzlösung gekühlte Diazolösung (die nicht filtriert zu sein braucht) streut man unter beständigem mechanischem Rühren langsam kalzinierte Soda ein, bis Kongopapier nur noch spurenweise gebläut wird (Verbrauch 18–20 g). Dabei achte man sorgfältig darauf, daß sich die Soda sofort verteilt und daß nicht stellenweise alkalische Reaktion auftritt; die Temperatur soll möglichst bei 0° bleiben und darf keinesfalls über 5° steigen. Den letzten Rest der freien Säure neutralisiert man mit wenig *Natriumbicarbonat*. Man filtriert nun durch ein Faltenfilter von einigen braunen Flocken ab und läßt die klare, hellgelbe Lösung unter ständigem Rühren in ein durch Außenkühlung unter 10° gehaltenes Gemisch von 155 g (0,55 Mol) *Natriumbisulfatlösung* von 38° Bé und 21 cm<sup>3</sup> ( $\frac{1}{4}$  Mol) *Natronlauge* von 40° Bé einlaufen. Es entsteht eine klare, intensiv grünstichig gelbe, kongoneutrale Lösung. Man gibt nun 120 g *Kaliumchlorid* zu, wodurch das schwerlösliche K-Salz der Nitrophenylhydrazindisulfosäure gefällt wird, und rührt, bis das Chlorkalium vollständig in Lösung gegangen ist. Zur Vervollständigung der Abscheidung läßt man über Nacht an einem kühlen Orte stehen. Der dicke, gelbe Brei wird alsdann unter gutem Verstreichen und Ausdrücken scharf abgesaugt und mit gekühlter, 10%iger Chlorkaliumlösung gedeckt. Den Saugkuchen, der bei richtigem Absaugen höchstens 170 g wiegen darf, übergießt man in einer Porzellschale mit 140 cm<sup>3</sup> konz. *Salzsäure* (21° Bé), die man unter Verrühren mit dem Pistill allmählich zufügt. Man rührt, bis ein völlig homogener Brei entstanden ist, den man 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur

<sup>1</sup> Vgl. E. BAMBERGER und KRAUS: Ber. 29, 1834.

stehen läßt. Dann wärmt man auf dem Wasserbad auf, indem man wiederum mit dem Pistill gründlich verrührt, bis der feinkristallinische gelbe Brei in eine grobkristallinische, blaßrote Suspension von p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat übergegangen ist. Man setzt das Erwärmen auf dem Wasserbad noch  $\frac{1}{4}$  Stunde fort, wobei weder Verharzung noch Nitrobenzolgeruch auftreten darf. Nach Stehen über Nacht, zweckmäßig im Kühlschrank, saugt man ab und deckt mit einem gekühlten Gemisch gleicher Volumina konz. Salzsäure und Wasser. Den Saugkuchen löst man in 300 cm<sup>3</sup> lauwarmem Wasser, filtriert von einem geringfügigen Rückstand brauner Flocken ab und neutralisiert den Hauptteil der Salzsäure durch Zugabe von 25 cm<sup>3</sup> 25%igem *Ammoniak* (Lackmus muß noch gerötet werden, andernfalls müßte man mit Essigsäure wieder ansäuern); man beendet die Fällung durch Zusatz einer Lösung von 15 g krist. *Natriumacetat* in 40 cm<sup>3</sup> Wasser. Nach völligem Erkalten wird der schön kristallinische, orangegelbe Brei abgesaugt — man überzeuge sich, daß das Filtrat auf Zusatz von weiterem Acetat keine Fällung mehr gibt —, mit kaltem Wasser ausgewaschen und im Dampftrockenschrank bei ca. 80° getrocknet.

*Ausbeute:* ca. 30 g oder 75–80% der Theorie. Schmp. 156–157° (einige Grade vorher sintern). Dieses Rohprodukt ist für die meisten Zwecke ohne weiteres verwendbar. Durch Umkristallisieren aus der zwanzigfachen Menge Alkohol liefert es völlig reines p-Nitrophenylhydrazin in Form brauner, schmaler Blättchen mit bläulichem Oberflächenschimmer, die bei 157–158° scharf schmelzen.

In ganz analoger Weise erhält man aus *o-Nitranilin*<sup>1</sup> das *o-Nitrophenylhydrazin*; nur muß man hier zur Abscheidung des K-Salzes der Sulfosäure nach dem Zusatz von Chlorkalium noch mit konz. Salzsäure stark ansäuern.<sup>2</sup>

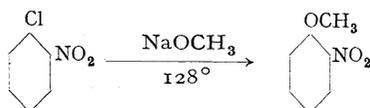
Technische Bemerkungen: Die Nitrophenylhydrazine dienen zur Herstellung von Nitrophenylpyrazolonen,<sup>3</sup> die nach Reduktion der Nitro- zur Amino-Gruppe wertvolle Endkomponenten für substantive Azofarbstoffe darstellen, welche auf der Faser weiter diazotiert und gekuppelt oder auch mit Formaldehyd nachbehandelt werden können (vgl. z. B. D.R.P. 278 871/2, 287 071, 289 350, FRDL. XII, 334–339; D.R.P. 296 141, FRDL. XIII, 527).

p- und o-Nitrophenylhydrazin sind außerdem für das wissenschaftliche Laboratorium wichtige Reagenzien zur Isolierung und Identifizierung von Aldehyden und Ketonen. Sie spielen als solche namentlich in der Zuckerchemie eine bedeutende Rolle.

<sup>1</sup> Die Diazotierung erfolgt in diesem Fall zweckmäßig nach der S. 236 für 3-Nitro-4-toluidin angegebenen Methode unter Verwendung von 100 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 120 g Eis auf  $\frac{1}{4}$  Mol o-Nitranilin.

<sup>2</sup> Vgl. H. MÜLLER, C. MONTIGEL und T. REICHSTEIN: Helv. 20, 1472.

<sup>3</sup> Vgl. S. 124.

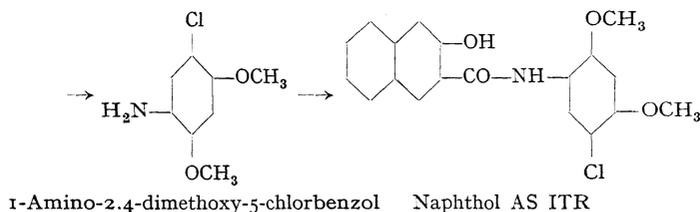
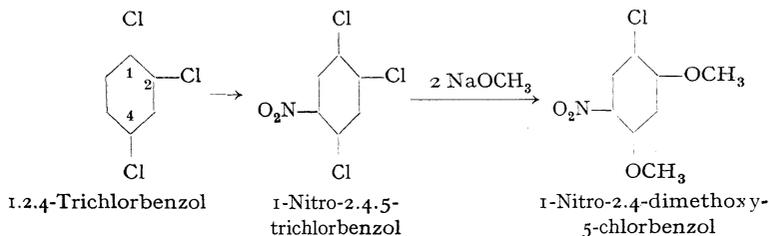
***o*-Nitroanisol aus *o*-Nitrochlorbenzol.**


In einen Autoklaven von 1 l Fassungsvermögen ohne Rührwerk mit Ölbad füllt man 600 cm<sup>3</sup> trockenen *Methylalkohol*, in welchem man zuvor 23,0 g met. *Natrium* gelöst hat (Rückflußkühler!). Dazu gibt man 158 g reines *o*-Nitrochlorbenzol vom Schmp. ca. 32°, Siedep. 243° und erhitzt in wohlverschlossenem Autoklaven innert 1 Stunde auf 120°, läßt bei dieser Temperatur 3 Stunden und geht am Schlusse noch 1 Stunde auf 128°. Druck 8—10 Atm. Nach beendeter Reaktion bläst man den Methylalkohol durch das Ventil in einen guten Kühler ab. Der wiedergewonnene Methylalkohol kann ohne weiteres für eine folgende Operation verwendet werden. Das Reaktionsprodukt wird aus dem Autoklaven herausgenommen, und dieser mit heißem Wasser nachgespült, um das ausgeschiedene Kochsalz herauszulösen. Das Rohprodukt wird zweimal mit dem Fünffachen seines Volumens an heißem Wasser gewaschen, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und im Vakuum destilliert.

*Ausbeute*: 136 g = 88% der Theorie, Siedep. 141°/15 mm.

**Technische Bemerkungen:** In analoger Weise kann man eine ganze Reihe von Alkyl- und Phenyläthern der Benzolreihe (aber auch der Naphthalin- und Anthrachinonreihe) darstellen. Während beim Nitroanisol wasserfreies Methylat befriedigende Resultate ergibt, so zeigt es sich andererseits, daß es oft günstiger ist, mit Ätzkali zu arbeiten (z. B. Dinitroanisol aus Dinitrochlorbenzol), wobei der kleine Wassergehalt nichts schadet. Es zeigt sich ferner, daß es in vielen Fällen günstiger ist, nur 90% der theoretisch berechneten Alkalimengen anzuwenden.

Als technisch interessantes Beispiel sei die Darstellung des 1-Amino-2.4-dimethoxy-5-chlorbenzols genannt. Die Formelbilder erläutern den Reaktionsgang:

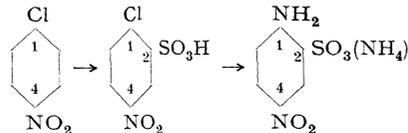


Das 1-Amino-2.4-dimethoxy-5-chlorbenzol dient zur Darstellung des wichtigen Naphthol AS ITR, welches zur Erzeugung türkischroter Nuancen auf Baumwolle Verwendung findet. Die oben notierten Reaktionen verlaufen analog, wie jene bei der Darstellung des o-Nitroanisols, so daß es sich erübrigt, näher darauf einzutreten.

o-Nitranisol dient zur Herstellung der beiden namentlich für die Azofarbstoff-fabrikation wichtigen Basen o-Anisidin und o-Dianisidin. Erstere Base erhält man durch Reduktion nach BÉCHAMP-BRIMMEYR, wie sie beim Anilin beschrieben ist (vgl. S. 74). o-Dianisidin entsteht analog dem Benzidin (vgl. S. 120), wenn man o-Nitranisol mit alkoholischer Lauge und Zinkstaub oder gelöst in Solventnaphtha mit Natronlauge und Zinkstaub in das Hydrazoanisol überführt und letzteres der „Benzidinumlagerung“ unterwirft.

Über die Darstellung von o-Nitranisol durch Methylieren von o-Nitrophenol siehe S. 143.

### p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure und p-Nitranilin-o-sulfosäure aus p-Nitrochlorbenzol.

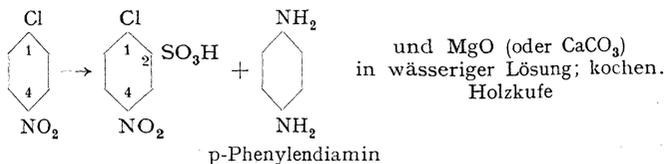


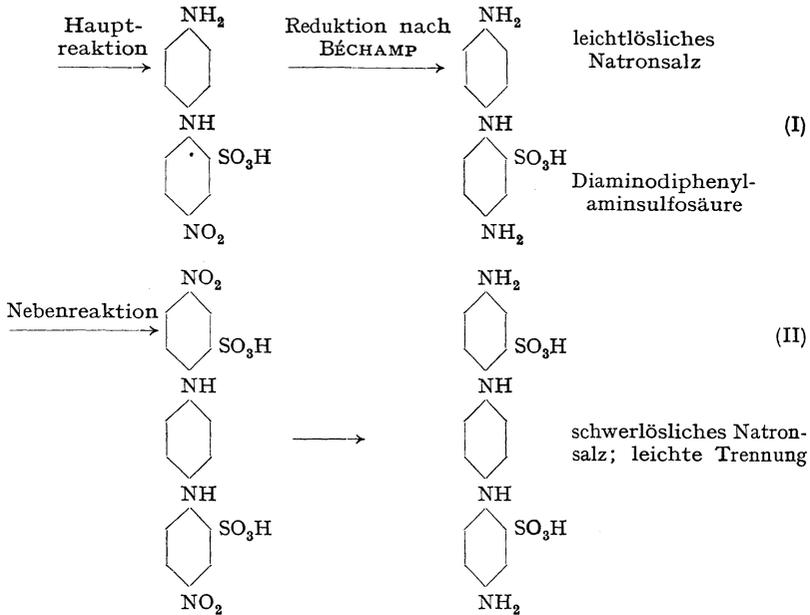
Man mischt 100 g *p*-Nitrochlorbenzol bei 50° mit 100 g Schwefelsäuremonohydrat und läßt unter Rühren 280 g *Oleum* von 25% SO<sub>3</sub>-Gehalt einlaufen. Man erwärmt so lange auf 100—110°, bis das Nitrochlorbenzol verschwunden ist. Dann gießt man das Gemisch auf 300 g *Eis* und 300 g *Wasser* und salzt mit 200 g *Kochsalz* aus. Nach 24 Stunden wird filtriert und gepreßt. Die *Ausbeute* beträgt rund 280 g feuchten Preßkuchen. Zur Umsetzung zur *p*-Nitranilinsulfosäure erhitzt man den zerkleinerten Kuchen mit dem gleichen Gewichte an konz. *Ammoniak* (20% NH<sub>3</sub>) im Autoklaven während 8 Stunden auf 150°. Der Druck steigt bis etwa 6 Atm. (Stahlrohr-Manometer!). Beim Erkalten scheidet sich das Ammoniaksalz der gewünschten Sulfosäure in großen, harten, bernsteinfarbigen Würfeln aus. Diese wiegen nach dem Isolieren ca. 100 g. Die Mutterlauge des Ammoniaksalzes wird im großen mit Kalk auf Ammoniak verarbeitet.

Die *p*-Nitranilin-o-sulfosäure dient besonders zur Fabrikation von Azofarbstoffen; mit  $\beta$ -Naphthol gibt sie z. B. das wertvolle *Lackrot P*. Ihr Reduktionsprodukt, die *p*-Phenylendiaminsulfosäure, ist namentlich zur Herstellung von Azinfarbstoffen wertvoll; auch für Azofarbstoffe findet es, z. B. in Form seines Monobenzoylederivats, Verwendung.

Die *p*-Nitrochlorbenzolsulfosäure findet ausgedehnte Verwendung zur Gewinnung der Diaminodiphenylaminsulfosäure sowie der Aminodiphenylaminsulfosäure. Die nachstehenden Formelbilder erläutern deren Bildungsweise:

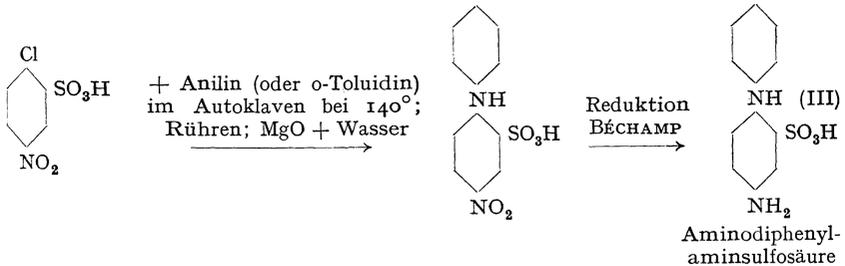
#### 1. Diaminodiphenylaminsulfosäure.





Dieses Zwischenprodukt (I) gibt, mit Aminonaphtholsulfosäuren zu Azofarben kombiniert, wertvolle dunkle Baumwollfarbstoffe.

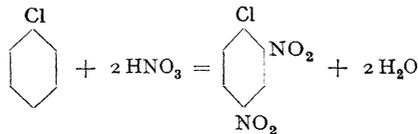
2. *Aminodiphenylaminsulfosäure (III), bzw. Amino-Phenyl-Tolylamin-Sulfosäure.*



Diese Komponente (III) liefert die *Nerole* der A. G. f. A. in Berlin, das sind Disazofarbstoffe, erhalten durch Diazotieren und Kuppeln mit  $\alpha$ -Naphthylamin und darauffolgendes nochmaliges Diazotieren und Kuppeln mit Schäffersalz oder anderen Azokomponenten.

Es sei hier daran erinnert, daß nicht nur Halogenatome, sondern auch Nitrogruppen und Sulfogruppen durch Phenyl- bzw. Arylamine ersetzt werden können. Die leichte Beweglichkeit der Nitrogruppen ganz besonders im Anthrachinonkern ermöglicht es, wichtige Anthrachinonverbindungen zu gewinnen, auf welche wir hier nicht eintreten können. Auch geben viele hochnitrierte Benzolderivate Anlaß zu interessanten Kondensationsprodukten.

## 2.4-Dinitrochlorbenzol aus Chlorbenzol.



Man bringt in ein Nitriergefäß aus Eisen (Abb. 19) 280 g *Mischsäure* von 50%  $\text{HNO}_3$ <sup>1</sup> und tropft in diese unter sehr gutem Rühren 113 g (1 Mol) *Chlorbenzol*, wobei die Temperatur unter 5° gehalten wird. Wenn alles einge-

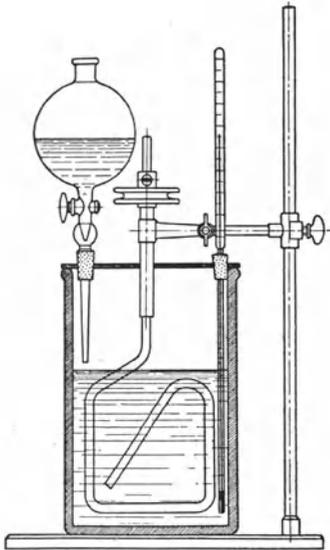


Abb. 19.

Abb. 19. Sulfier- und Nitriergefäß.

Becher aus Eisenblech oder besser aus Gußeisen (Porzellan, Glas) von ca. 11 cm Durchmesser und 20 cm Höhe. Auf den Becher paßt genau eine Bleischeibe, die Durchbohrungen für den Rührer, das Thermometer und das Einlaufrohr besitzt. Als Form des Rührers habe ich die abgebildete sehr praktisch befunden. Er kann im Laboratorium und überall da, wo die mechanische Beanspruchung nicht zu groß ist, aus einem Glasstabe hergestellt werden. Im allgemeinen ist jedoch Eisen vorzuziehen. Das Führungsröhrchen wird am besten aus Kupfer gemacht, da sowohl Eisen als Glas in kleineren Verhältnissen sehr gut auf Kupfer laufen und nicht fortwährend Grund zu den unangenehmen „Anfressungen“ geben. Das Schnurrädchen wird zweckmäßig aus Bronze hergestellt, da auch diese sehr gut auf Kupfer läuft (Schmiermittel: Vaseline). Das Thermometer mit oberer Skala soll möglichst weit herunterreichen. Ferner möchte ich bemerken, daß man überall da, wo das Einlaufen einer Flüssigkeit sorgfältig überwacht werden muß, einen Tropftrichter mit Tropfspitze anwenden sollte. Der Becher wird auf einen guten Dreifuß gestellt und das Führungskupferrohr mittels einer starken Klammer festgehalten. Ebenso befestigt man das Thermometer und den Tropftrichter, jedoch so, daß der Rührer nie an die hereinragenden Glasröhren stoßen kann.

tragen ist, rührt man noch 1 Stunde bei 5–10°. Dann geht man langsam auf 50° und beläßt eine weitere Stunde auf dieser Temperatur. Darauf tropft man sehr vorsichtig noch 350 g konz. *Schwefelsäure* zu dem immer stark gerührten Gemische und erwärmt zum Schluß 1/2 Stunde auf 115°. Nach dem Erkalten wird die Nitriermasse in 2 l *Wasser* gegossen, wo sie sofort zu einem hellgelben Kuchen erstarrt. Dieser wird von der Mutterlauge getrennt, unter Wasser geschmolzen, damit alle Säure entfernt wird, und ist dann fast chemisch rein.<sup>2</sup>

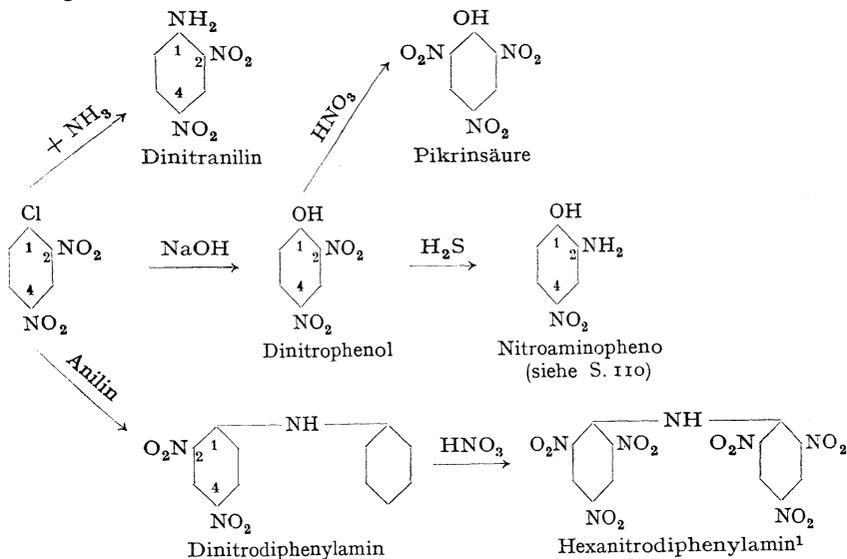
*Die Ausbeute* ist 200 g aus 113 g Chlorbenzol, Schmp. 51°.

*Technische Bemerkungen:* Die Fabrikation des Dinitrochlorbenzols hat große Dimensionen angenommen. Es dient zur Darstellung des Schwefelschwarz T

<sup>1</sup> Gemisch von 140 g Monohydrat und 140 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,52).

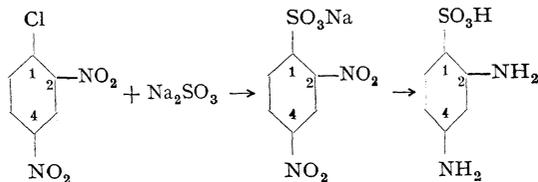
<sup>2</sup> Ich möchte vor den sehr unangenehmen Eigenschaften des Dinitrochlorbenzoles warnen. Es erzeugt, und ganz besonders ist das bei seinen Lösungen der Fall, Ekzeme und unerträgliches Jucken.

(s. d.) und anderer wichtiger Farbstoffe. Ferner ist es das Ausgangsmaterial für eine ganze Reihe von Kondensationsprodukten, welche dadurch gewonnen werden, daß man das leicht bewegliche Chloratom durch basische und andere Reste ersetzt. Man kann daraus das Dinitroanilin, das Dinitrophenol sowie auch die Pikrinsäure, das Dinitroanisol usw. leicht herstellen. Die im folgenden gegebenen Formeln stellen nur einen ganz kleinen Teil der wirklich benutzten Möglichkeiten dar (vgl. auch Tabelle 5).



Wir haben gesehen, daß man im Laboratorium, zwecks glatter Nitrierung, einen Überschuß von 10% an Salpetersäure anwendet. In der Technik gelingt es, mit einem viel kleineren Überschuß auszukommen, und dieser wird zudem schließlich vollkommen wiedergewonnen, indem man die Abfallsäure in Denitriertürmen mit Wasserdampf in Schwefelsäure und Salpetersäure trennt.

**m-Phenylendiaminsulfosäure aus 2,4-Dinitrochlorbenzol.<sup>2</sup>**



202 g (1 Mol) 2,4-Dinitrochlorbenzol (S. 98) werden mit 500 g technischem Alkohol gemischt (der nicht mit Pyridinbasen denaturiert sein darf). Vorsicht wegen der unangenehmen Eigenschaften des Dinitrochlorbenzols! (Vgl. Anm. 1, S. 98.) Dazu gibt man 64 g (1 Mol) SO<sub>2</sub> in Form einer möglichst konzentrierten Lösung von Natriumsulfit. Diese

<sup>1</sup> CARTER: Ztschr. ges. Spreng- u. Schießwesen 8, 205 u. 251 (1913).

<sup>2</sup> Vgl. D. R. P. 65240, FRDL. III, 41.

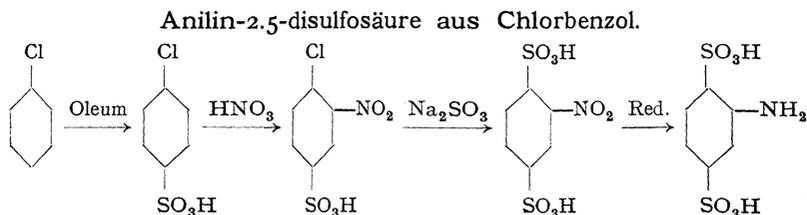
konzentrierte Lösung stellt man aus der technischen Natriumbisulfid-Lösung her, indem man zu der genau berechneten Menge eine konzentrierte Lösung von Ätznatron gibt. Man fügt so lange 40%iges Ätznatron hinzu, bis die gelbliche Farbe der Lösung verschwindet und Phenolphthaleinpapier ganz schwach gerötet wird. Das Sulfit scheidet sich sogar in der Hitze zum Teil aus, was aber ohne Bedeutung ist. Die Mischung von Dinitrochlorbenzol, Sulfit, Wasser und Sprit wird nun unter gutem Rühren während 5 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dann kühlt man durch Einstellen in kaltes Wasser auf möglichst niedrige Temperatur. Das Natronsalz der Dinitrobenzolsulfosäure scheidet sich in prächtigen, glänzenden, gelben Blättern aus. Es wird auf einer Nutsche abfiltriert und unter der Spindelpresse kräftig ausgepreßt. Dann reduziert man genau wie bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols (siehe S. 111) angegeben ist. Die auf diese Weise erhaltene Lösung der m-Phenylendiaminsulfosäure ist aber nicht genügend rein für die Zwecke der Azofarbenindustrie. Man muß daher die Lösung noch auf ca. 400 cm<sup>3</sup> eindampfen und mit 100 g Kochsalz versetzen. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt die freie Sulfosäure schön kristallisiert aus. Wichtig ist es, daß die richtige Menge an Säure genommen werde, da sich die Sulfosäure in einem Überschuß wieder auflöst. Kongopapier soll nicht rein blau, sondern gerade deutlich schwach violett werden. Nach 2 Tagen wird abfiltriert und mit ganz wenig Wasser ausgewaschen.

Die *Ausbeute* beträgt 125 g reine Substanz oder ca. 66% der Theorie.

Technische Bemerkungen: Derartige Reaktionen mit Sulfit nimmt man am besten in homogen verbleiten Eisenkesseln vor (s. d.). Wichtig ist, daß keine Spur eines anderen Metalls in die Flüssigkeit gelange. Wenige Milligramm von Kupfer oder Eisen bewirken, daß keine Spur der gewünschten Verbindung erhalten wird. Die Dinitrobenzolsulfosäure sowohl als die fertige m-Phenylendiaminsulfosäure werden nicht in Filterpressen filtriert, sondern besser zentrifugiert. Den Rest des Alkohols entfernt man durch hydraulisches Pressen, er wird in der Spritkolonne rektifiziert und kann immer wieder verwendet werden. Bei sorgfältiger Arbeit verliert man nicht mehr als 5% an Alkohol bei einer Operation.

Vorstehendes Verfahren ist ein Beispiel für die indirekte Einführung der Sulfo-Gruppe unter Ausnützung der Beweglichkeit des Chlors in negativ substituierten aromatischen Chlorverbindungen (vgl. auch das nächste Präparat).

Man kann die m-Phenylendiaminsulfosäure auch leicht durch Sulfierung von reinem m-Phenylendiamin gelöst in Monohydrat mit Oleum bei 160° herstellen. Sie dient als Komponente für Azofarbstoffe.



a) 2-Nitrochlorbenzol-4-sulfosäure aus Chlorbenzol.  
(Vgl. D.R.P. 116759, FRDL. V, 931.)

In einen Sulfurationskessel oder in einen Rundkolben, der mit einem gut wirkenden Rührer, mit Thermometer und Tropftrichter versehen ist (vgl. Abb. 6 und 20) und der in einem größeren, zur Aufnahme von Kühl- und Heizwasser dienenden Gefäß steht, bringt man 220 g

*Monohydrat* und 125 g 20%iges *Oleum*. Dann läßt man unter Rühren innert etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde 112,5 g (1 Mol) *Chlorbenzol* zutropfen. Die Temperatur steigt dabei von selbst auf 70 bis 80°. Wenn sie nach beendetem Zutropfen zu sinken beginnt, füllt man das äußere Gefäß mit heißem Wasser und bringt dieses zum Kochen. Man rührt im kochenden Wasserbad

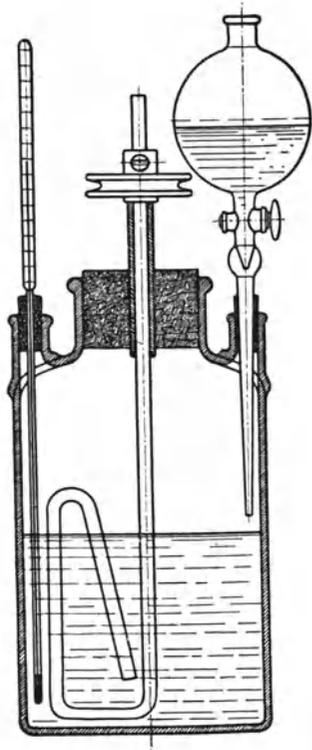


Abb. 20. Autogen geschweißter Sulfurationsapparat besonders für *Oleum*.

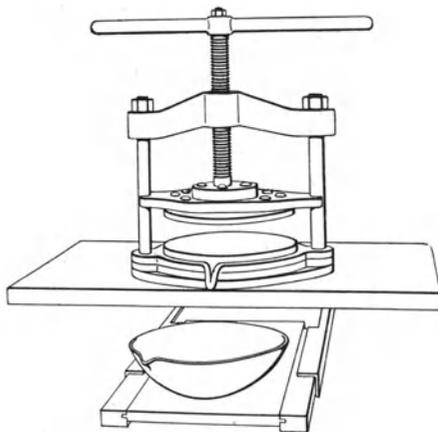


Abb. 21. Spindelpresse mit schmiedeeisernem Bügel von Preiswerk & Esser in Basel.

Die Preßplatte ist mit Kupferblech überzogen; die Produkte werden zwischen Brettchen aus Hartholz gelegt.

etwa 2 Stunden weiter, bis eine Probe beim Verdünnen mit Wasser keine ölige Abscheidung mehr gibt und beim Kochen der verdünnten Probe kein Chlorbenzolgeruch mehr auftritt. (Eine völlig klare Lösung erhält man in der Regel nicht, da bei der Reaktion in ganz geringer Menge Dichlordiphenylsulfon entsteht, das aber nicht als Öl, sondern in kristallinischen Flocken ausfällt.)

Nach dem Erkalten läßt man unter Eiskühlung und Rühren 65 g *Salpetersäure* (spez. Gew. 1,52) innert  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden derart zutropfen,

daß die Temperatur zwischen 15 und 20° bleibt. Man entfernt dann die Kühlung und rührt zur Beendigung der Reaktion noch 3—4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Die gebildete Nitrochlorbenzolsulfosäure kristallisiert zum Teil aus und verwandelt die ganze Masse in einen steifen Brei, den man nötigenfalls mit einem Glasstab oder einem Spatel zerdrückt, um das weitere Rühren zu ermöglichen. Nachdem man sich durch eine Nitrometerprobe überzeugt hat, daß die Salpetersäure bis auf den angewandten geringen Überschuß (ca. 2 g) verbraucht ist, gießt man das Reaktionsgemisch in eine Mischung von 1 l gesättigter *Kochsalzlösung* und  $\frac{1}{2}$  l *Wasser*, man läßt unter Rühren erkalten, saugt dann ab, wäscht mit 20%iger *Kochsalzlösung* und preßt in der Spindelpresse (Abb. 21). (Gewicht des feuchten Preßkuchens ca. 370 g; Trockengehalt ca. 72%.)

Durch Umkristallisieren aus wenig heißem Wasser oder auch aus verdünnter *Kochsalzlösung* oder aus verdünntem Alkohol kann das 2-nitrochlorbenzol-4-sulfosaure Natrium in reinem Zustand gewonnen werden.

#### b) Nitrobenzol-2.5-disulfosäure.

(Vgl. D.R.P. 77192, FRDL. IV, 37.)

Der nach a) erhaltene Preßkuchen von 2-nitrochlorbenzol-4-sulfosaurem Natrium wird noch feucht in 400 cm<sup>3</sup> kochendem *Wasser* gelöst und von einem ganz geringen Rückstand abfiltriert. Im Filtrat löst man 300 g kristallisiertes, neutrales *Natriumsulfit* (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 7aq.) auf, überzeugt sich, daß die Lösung Phenolphthaleinpapier nicht rötet (wenn letzteres der Fall sein sollte, gibt man vorsichtig einige Tropfen Salzsäure zu bis eben zum Verschwinden der ätzalkalischen Reaktion), und kocht 2 Stunden am Rückflußkühler. Die Lösung färbt sich dabei intensiv gelb. Man versetzt sie noch heiß mit 100 g festem *Kochsalz* und läßt, nachdem dieses völlig gelöst ist, über Nacht erkalten, zweckmäßig im Eisschrank. Der entstandene dicke Kristallbrei wird alsdann abgesaugt und unter gutem Zerdrücken des Saugkuchens mit kalter, gesättigter *Kochsalzlösung* gewaschen, bis das Filtrat nur noch ganz schwach gelb gefärbt abläuft. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol kann das nitrobenzol-2.5-disulfosaure Natrium rein gewonnen werden. Zur Reduktion ist der Saugkuchen ohne weiteres verwendbar.

#### c) Anilin-2.5-disulfosäure.

Die Reduktion erfolgt in der bei der Darstellung des Anilins (S. 74) näher beschriebenen Weise, indem man den nach b) erhaltenen feuchten Saugkuchen in kleinen Portionen innert etwa 1 Stunde in ein siedendes und lebhaft gerührtes Gemisch von 200 g *Eisenpulver*, 1 l *Wasser* und 20 cm<sup>3</sup> *Eisessig* einträgt (Abb. 17). Man rührt noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Kochen und unter Ersatz des verdampfenden Wassers weiter, macht dann mit ca. 30 g kalz. *Soda* deutlich alkalisch und saugt den Eisen-

schlamm heiß ab. Man kocht ihn zweckmäßig nochmals mit Wasser aus, saugt wiederum ab und wäscht mit heißem Wasser nach, bis eine Probe des Filtrats nach dem Diazotieren mit alkalischer  $\beta$ -Naphthol- oder R-Salzlösung keine nennenswerte Farbstoffbildung mehr gibt. Die vereinigten Filtrate werden mit wenig konz. *Salzsäure* so weit angesäuert, daß Lackmuspapier eben gerötet wird, dann unter Rühren auf etwa 800 cm<sup>3</sup> eingedampft. Man gibt darauf noch 60 g festes *Kochsalz* zu, säuert mit 200 cm<sup>3</sup> konz. *Salzsäure* stark an und läßt über Nacht erkalten. Der farblose dicke Brei wird abgesaugt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, gepreßt, getrocknet und gepulvert. Man erhält 210—220 g Mononatriumsalz der Anilin-2.5-disulfosäure in Form eines weißen Pulvers, wovon 1 g ca. 3 cm<sup>3</sup> n-Nitrit verbraucht. Ausbeute demnach etwa 45 g Nitrit = ca. 65% der Theorie (auf Chlorbenzol bezogen).

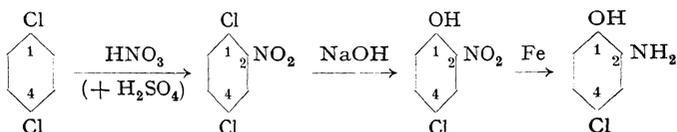
Die 2-Nitrochlorbenzol-4-sulfosäure kann, statt durch Nitrierung von Chlorbenzol-p-sulfosäure, auch durch Sulfierung von o-Nitrochlorbenzol dargestellt werden (vgl. Tabelle 3). Letzterer Weg ist, da das o-Nitrochlorbenzol isoliert und vom gleichzeitig entstehenden p-Isomeren getrennt werden muß, bedeutend umständlicher und daher an und für sich teurer als die vorstehend geschilderte Methode. Trotzdem kann er unter Umständen technisch wertvoll sein, wenn nämlich der Bedarf an p-Nitrochlorbenzol so groß ist, daß eine Verwendungsmöglichkeit für das daneben gebildete o-Nitrochlorbenzol willkommen ist. Gegenwärtig sind die Verhältnisse allerdings eher umgekehrt: die Fabrikation des o-Nitranisols verbraucht so viel o-Nitrochlorbenzol, daß die anfallende p-Verbindung teilweise auf p-Nitranilin verarbeitet werden muß.

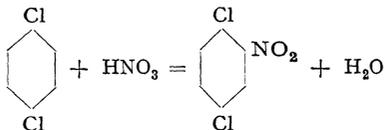
Die 2-Nitrochlorbenzol-4-sulfosäure gibt durch Reduktion die o-Chlormetanilsäure, die zum Aufbau von Azofarbstoffen Verwendung findet. Der technische Wert der Nitrochlorbenzolsulfosäure liegt jedoch vor allem in ihrer Fähigkeit, das Chloratom gegen die verschiedensten Atomgruppen umzutauschen. Man erhält z. B. durch Behandlung mit Natronlauge die o-Nitrophenol-p-sulfosäure und daraus durch Reduktion die o-Aminophenol-p-sulfosäure, mit methylalkoholischer Natronlauge analog die o-Nitranisol- und o-Anisidin-p-sulfosäure. Die Einwirkung von Ammoniak führt zu o-Nitranilin-p-sulfosäure; mit Anilin und seinen Derivaten entsteht o-Nitrodiphenylamin-p-sulfosäure, bzw. deren Substitutionsprodukte (vgl. Tabelle 2).

Zu diesen Austauschreaktionen gehört auch der durch die Einwirkung von neutralem Sulfid erfolgende Ersatz des Chlors durch die Sulfogruppe, der zur durch direkte Sulfierung nicht erhältlichen Nitrobenzol-2.5-disulfosäure führt.

Die daraus durch Reduktion entstehende Anilin-2.5-disulfosäure dient als Anfangskomponente zur Herstellung von Azofarbstoffen, insbesondere von sekundären Dis- und Trisazofarbstoffen vom Typus des Siriuslichtblaus (siehe letzteres, S. 264 ff.).

#### 4-Chlor-2-aminophenol aus p-Dichlorbenzol.



a) Nitro-*p*-dichlorbenzol aus *p*-Dichlorbenzol.

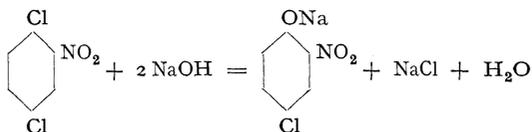
In einem mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben werden 147 g (1 Mol) grobgepulvertes *p*-Dichlorbenzol (Nebenprodukt der Benzolchlorierung, siehe S. 64) mit 300 g *Monohydrat* übergossen. Man läßt dann unter gutem Rühren ein Gemisch von 68 g *Salpetersäure* (spez. Gew. 1,52) und 68 g *Monohydrat* (das man durch langsames Eingießen des letzteren in die Salpetersäure unter Kühlung bereitet hat) innert 1—1½ Stunden zutropfen. Sobald die Temperatur 30° erreicht, kühlt man gelinde mit Wasser und reguliert das Zutropfen so, daß die Temperatur zwischen 30 und 35° bleibt. Die Kristalle des Dichlorbenzols verflüssigen sich allmählich und, wenn etwa die Hälfte des Nitriergemisches eingelaufen ist, ist eine zusammenhängende, fast klare Ölschicht entstanden (Eutektikum aus *p*-Dichlorbenzol und seiner Nitroverbindung). Durch lebhaftes Rühren ist für genügende Durchmischung zu sorgen. Im weiteren Verlauf der Reaktion beginnt das Nitro-*p*-dichlorbenzol auszukristallisieren. Dies erfolgt manchmal, namentlich bei schlechtem Rühren, ziemlich plötzlich unter erheblicher Wärmenentbindung. Man lasse deshalb den Versuch in dieser Phase der Reaktion keinesfalls ohne Aufsicht. Sobald man ein stärkeres Ansteigen des Thermometers bemerkt, stellt man den Zulauf der Nitriersäure zeitweilig ab und verstärkt nötigenfalls die Kühlung, um eine Temperaturerhöhung über 50° hinaus auf jeden Fall zu vermeiden. Nach beendetem Zutropfen hat man einen dicken, blaßgelben, völlig kristallinen Brei. Man rührt noch 3—4 Stunden und überzeugt sich durch eine Nitrometerprobe, daß die Salpetersäure bis auf den angewandten Überschuß verbraucht ist. Man kann auch durch Bestimmen des Schmelzpunkts (56—57°) einer mit Wasser verdünnten und abgeaugten Probe das Ende der Nitrierung feststellen. Man gießt nun in ein Gemisch von 700 g *Eis* und 300 cm³ *Wasser*, saugt den grobkristallinen Niederschlag ab und wäscht mit kaltem Wasser aus. Um die letzten Reste der anhaftenden Säure zu entfernen, schmilzt man das Produkt mit etwa ½ l heißem *Wasser*, rührt gut durch und läßt dann zu einem zusammenhängenden Kuchen erstarren. Nach dem Erkalten gießt man das Wasser ab und wiederholt diese Operation noch einmal. Der nunmehr völlig säurefreie, blaßgelbliche Kristallkuchen wird auf Filtrierpapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

*Ausbeute*: 186—188 g = ca. 97—98% der Theorie. Schmp. 56—57°.

*Bemerkungen*: Das Nitro-*p*-dichlorbenzol läßt sich in üblicher Weise mit Eisen und wenig Säure zum *p*-Dichloranilin reduzieren. Andererseits ist das zur

Nitrogruppe o-ständige Chlor „beweglich“. Es kann — weniger leicht als im 2.4-Dinitrochlorbenzol, aber leichter als im o-Nitrochlorbenzol — gegen die verschiedensten Substituenten ausgetauscht werden. Der Ersatz durch OH unter dem Einfluß wässriger Natronlauge ist im folgenden beschrieben. Die Einwirkung von methylalkoholischem Natron führt zum 4-Chlor-2-nitroanisol, das durch Reduktion in 4-Chlor-2-anisidin (Chloranisidin P, Echtrot R-Base) übergeht. Mit Ammoniak unter Druck erhält man 4-Chlor-2-nitranilin (Echtrot 3 GL-Base). Alle genannten Basen sind wichtige Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Azofarbstoffen, insbesondere von Pigment- und Lackfarbstoffen und von Eisfarben.

b) 4-Chlor-2-nitrophenol aus Nitro-p-dichlorbenzol.



48 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) Nitro-p-dichlorbenzol werden im eisernen Rührautoklaven mit 86 g ( $\frac{3}{4}$  Mol = 50% Überschuß) Natronlauge von 40° Bé und 600 cm<sup>3</sup> Wasser unter gutem Rühren etwa 15 Stunden auf 145° Innentemperatur (Ölbad 186—190°) erhitzt. Der Druck bleibt unter 3 Atm. Nach dem Erkalten enthält der Autoklav einen Brei gut ausgebildeter roter Kristalle, die das schwerlösliche Na-Salz des p-Chlor-o-nitrophenols darstellen. Man saugt diese ab, wäscht mit verdünnter Salzlösung nach, löst den Niederschlag in etwa  $\frac{1}{2}$  l kochendem Wasser, filtriert von einem ganz geringen Rückstand ab und säuert noch warm mit konz. Salzsäure stark an. Nach völligem Erkalten saugt man den grobkristallinischen Niederschlag von freiem Chlornitrophenol ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und trocknet auf Filterpapier bei gewöhnlicher Temperatur. Bei richtig durchgeführter Reaktion ist dieses Produkt hellgelb und zeigt direkt den richtigen Schmelzpunkt von 87—88°. Es kann ohne weiteres zur Reduktion verwendet werden. Das ursprüngliche alkalische Filtrat gibt beim Ansäuern mit Salzsäure noch einige Gramm des gleichen Produkts in weniger reiner Form; durch Destillation mit Wasserdampf erhält man auch diesen Anteil völlig rein.

Gesamtausbeute: ca. 37 g = 85% der Theorie.

Zur Erzielung eines guten Resultats ist es unbedingt nötig: 1. so rasch zu rühren, als es im Autoklaven möglich ist, wobei der Rührer bis ganz auf den Boden gehen muß (der S. 338 beschriebene Drehautoklav ist in diesem Fall ungeeignet); 2. die vorgeschriebene Temperatur genau einzuhalten, 3. die Natronlauge nicht konzentrierter zu nehmen als vorstehend angegeben ist. Ist die Lauge zu konzentriert oder die Temperatur zu hoch, so tritt unter Ammoniakabspaltung Verharzung ein, und die Ausbeute geht ganz wesentlich zurück.

c) 4-Chlor-2-aminophenol aus 4-Chlor-2-nitrophenol.

Da das p-Chlor-o-nitrophenol mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, muß der Reduktionskessel mit einem gut schließenden Deckel und mit einem Rückflußkühler

versehen sein (vgl. Abb. 11). Es empfiehlt sich, letzteren mit einem ganz schwachen Vakuum zu verbinden, damit beim Eintragen keine Dämpfe aus der Einfüllöffnung austreten, sondern etwas Luft dort eingesaugt wird. Trotz dieser Maßnahme schmilzt das Chlornitrophenol, wenn man es pulverförmig einträgt, leicht am Löffel an. Es ist daher bequemer, es in Form erbsen- bis haselnußgroßer Brocken einzutragen, die man herstellt, indem man das Produkt in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad schmilzt und zu einem zusammenhängenden Kuchen erstarren läßt, den man dann grob zerschlägt. Im großen läßt man die Nitroverbindung aus einem heizbaren Gefäß in flüssiger Form einlaufen.

Man beschickt den Reduktionskessel mit 50 g feingemahlener *Guß-eisenspänen* (vgl. S. 76), 200 cm<sup>3</sup> Wasser und 25 cm<sup>3</sup> 2*n*-Salzsäure und heizt im kochenden Wasserbad. Dann trägt man unter lebhaftem Rühren 34,7 g ( $\frac{2}{10}$  Mol) 4-Chlor-2-nitrophenol innert 1—1½ Stunden ein. Nach beendetem Eintragen rührt man noch mindestens ½ Stunde im kochenden Wasserbad, nachdem man das in den Kühler destillierende Chlornitrophenol sowie die Anteile, die sich etwa am Deckel unter Rührer angesetzt haben könnten, heruntergespült hat. Die Reduktion ist beendet, wenn kein Chlornitrophenol mehr in den Kühler destilliert, auch sein Geruch völlig verschwunden ist und wenn ein Tropfen der Reaktionsflüssigkeit auf Filtrierpapier einen fast farblosen Auslauf gibt, der beim Betupfen mit Natronlauge nicht nach gelb umschlägt. Man öffnet nun den Kessel und gibt unter weiterem Rühren zunächst sehr vorsichtig 25 cm<sup>3</sup> 2*n*-Sodalösung zu, um das gelöste Eisen zu fällen, dann noch 25 cm<sup>3</sup> Natronlauge 40° Bé, um das Chloraminophenol zu lösen. Man saugt den Eisenschlamm heiß ab und wäscht ihn unter sorgfältigem Verstreichen und Ausdrücken mit heißem Wasser gut aus, bis eine angesäuerte Probe des Filtrats sich auf Zusatz von Nitritlösung nur noch ganz schwach gelb färbt. Das Filtrat wird nun noch warm mit konz. Salzsäure (Verbrauch ca. 25—28 cm<sup>3</sup>) versetzt, bis eben zur lackmussauren Reaktion; den kleinen Säureüberschuß stumpft man durch einige Tropfen einer konzentrierten Natriumacetatlösung ab. Es entsteht schon in der Wärme ein reichlicher Niederschlag glitzernder Blättchen, der sich beim Erkalten noch vermehrt. Durch Zusatz von Kochsalz kann die Abscheidung vervollständigt werden. Man läßt über Nacht verschlossen stehen, saugt dann ab, wäscht zuerst mit 15%iger Kochsalzlösung, dann mit kaltem Wasser aus und trocknet im Dampftrockenschrank.

*Ausbeute:* ca. 26 g = ca. 90% der Theorie.

Bei richtiger Durchführung der Reduktion und Verwendung reiner Nitroverbindung ist das Produkt ganz hell grau gefärbt, und sein Schmelzpunkt liegt nur wenige Grade unter dem des reinen 4-Chlor-2-aminophenols (140—141°). Es kann im allgemeinen ohne weiteres auf Azofarbstoffe verarbeitet werden. Nötigenfalls kann man es durch Umkristallisieren aus heißem Wasser oder durch Lösen in heißer, verdünnter Salzsäure, Filtrieren und genaues Neutralisieren mit Sodalösung völlig reinigen.

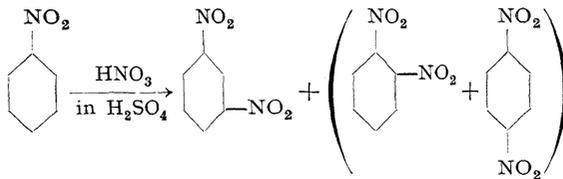
*Bemerkungen:* Die Reduktion kann auch mit Schwefelnatrium durchgeführt

werden, genau nach der für die Aminophenoldisulfosäure (S. 148) angegebenen Methode. Die Isolierung erfolgt durch Neutralisation der sauren, vom Schwefel abfiltrierten Lösung mit Soda.

Das 4-Chlor-2-aminophenol dient hauptsächlich zur Herstellung von blauen, nachchromierbaren Azofarbstoffen. Seine Kombinationen mit Chromotropsäure und mit Acetyl-H-Säure waren vor Entdeckung der chromierbaren Triphenylmethanfarbstoffe (Eriochromazurol) die reinsten einheitlichen Chromierblau des Handels. Von letzteren werden sie in der Lebhaftigkeit der Nuance noch weit übertroffen, in der Lichtechtheit aber nicht erreicht.

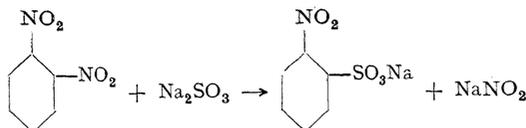
## 7. Derivate des Nitrobenzols.

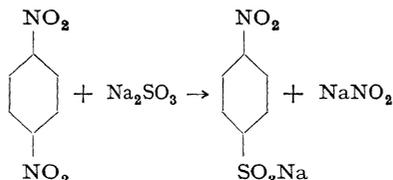
### m-Dinitrobenzol aus Nitrobenzol.



In einem Nitriergefäß aus Glas oder Eisen mit Rührwerk und Thermometer werden unter guter äußerer Kühlung zu 500 g *Schwefelsäuremonohydrat* 70 g *wasserfreie Salpetersäure* ( $d = 1,52$ ) oder die äquivalente Menge einer mindestens 85%igen Säure zufließen gelassen. Statt dessen kann auch eine entsprechende Menge einer 30%igen Mischsäure verwendet werden. Zu dem gut bewegten Säuregemisch tropft man im Verlauf einer halben Stunde 123 g *trockenes, reines Nitrobenzol* und sorgt durch äußere Kühlung mit Eis, daß die Temperatur nicht über 15—20° steigt. Nachdem alles Nitrobenzol eingetragen ist, rührt man 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Erwärmen auf ca. 35° bringt man das abgeschiedene Dinitrobenzol wieder in Lösung und gießt unter gutem Rühren auf 1 kg *Eis*, filtriert das ausgefällte Dinitrobenzol ab und wäscht es mit kaltem Wasser. Das Rohprodukt wird zweimal mit je ca. 400 cm<sup>3</sup> *Wasser* umgeschmolzen, wobei man das erstemal mit *Soda* bis zur deutlich lackmusalkalischen Reaktion versetzt.

Das so erhaltene Dinitrobenzol enthält noch beträchtliche Mengen an 1.2- und 1.4-Derivat, die leicht entfernt werden können. Das 1.2- sowohl als das 1.4-Derivat reagieren nämlich in wässriger Emulsion mit Natriumsulfit und gehen dabei in leichtlösliche Nitrosulfosäuren über, während das 1.3-Derivat unter den angegebenen Bedingungen praktisch nicht angriffen wird.





Zur Reinigung des Rohprodukts schmilzt man dieses in 500 cm<sup>3</sup> *Wasser* bei ca. 80° unter Zugabe von 5 g eines *Netzmittels* (Kernseife, Türkischrotöl, Igepon T, Nekal BX usw.). Unter sehr gutem Rühren setzt man der öligen Suspension im Verlauf einer halben Stunde 20 g kristallisiertes *Natriumsulfit* zu und rührt darauf noch 2 Stunden bei ca. 90—95°. Die wässrige Lösung ist nun dunkelbraun geworden und die beiden unerwünschten Isomeren sind in Lösung gegangen. Man läßt unter dauerndem Rühren auf Zimmertemperatur abkühlen und filtriert den festen Niederschlag von der Mutterlauge. Das Produkt wird nun noch einmal mit 500 cm<sup>3</sup> reinem *Wasser* geschmolzen und unter fortwährendem Rühren erkalten gelassen. Das in fast weißen, kleinen Kristallen erhältliche m-Dinitrobenzol wird unterhalb 90° getrocknet.

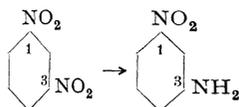
*Ausbeute:* 140—150 g reines m-Dinitrobenzol vom Schmp. 90,7—91,4° (Erstarrungspunkt 90,5—91°), das sind 83—90% der Theorie.

*Bemerkungen:* Das Dinitrobenzol ist recht giftig. Man soll daher beim Umschmelzen und bei der Reinigung die Reaktionsgefäße sorgfältig zudecken. Besonders *alkoholische Lösungen* können Cyanose und langwierige Ekzeme verursachen. Alle drei isomeren Dinitrobenzole sind merklich löslich in heißem Wasser.

Bei der Weiternitrierung des Nitrobenzols entstehen immer neben dem m-Dinitrobenzol gewisse Mengen (5—15%) der o- und p-Verbindung, und zwar um so mehr, je höher die Nitrierungstemperatur ist.<sup>1</sup> Diese Isomeren müssen unbedingt entfernt werden, wenn man bei der nachfolgenden Reduktion ein haltbares und gute Farbstoffausbeuten lieferndes m-Phenylendiamin erhalten will. Das fertige m-Phenylendiamin läßt sich nur schwierig von etwa vorhandenen Isomeren befreien. Es genügt aber eine ganz geringe Beimischung von o- und p-Phenylendiamin, um die Haltbarkeit des Produkts wesentlich herabzusetzen. Außerdem wirken diese Isomeren infolge ihrer stark reduzierenden Eigenschaften zersetzend auf Diazoverbindungen. Verwendet man derart verunreinigtes m-Phenylendiamin als Komponente für Azofarbstoffe, so tritt bei der Kupplung sehr lästiges Schäumen durch Stickstoffentwicklung auf; durch die Zersetzungsprodukte der Diazoverbindung wird der entstehende Farbstoff verunreinigt und die Ausbeute verschlechtert (vgl. S. 273 und 277).

m-Dinitrobenzol dient hauptsächlich zur Herstellung von m-Nitranilin und m-Phenylendiamin.

#### m-Nitranilin aus m-Dinitrobenzol.



<sup>1</sup> Vgl. O. WYLER: *Helv.* 15, 23 ff. (1932).

Man übergießt 110 g kristallisiertes *Schwefelnatrium* ( $\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{ aq.}$ ) mit 80 cm<sup>3</sup> *Wasser* und leitet *Schwefelwasserstoff* bis zur völligen Sättigung ein. Es entsteht dabei eine klare Lösung von *Natriumsulfhydrat* ( $\text{NaSH}$ ). Andererseits löst man in einem zweilitrigen Becher aus Eisen oder Glas 4 g *Nekal BX* (oder ein ähnlich wirkendes Emulgierungsmittel) und 10 g *Ammoniumchlorid* in 420 cm<sup>3</sup> heißem *Wasser* und gibt bei 90° 84 g ( $\frac{1}{2}$  Mol) reines *m-Dinitrobenzol* zu, wobei man so kräftig rührt, daß eine möglichst feine Emulsion entsteht (Vorsicht wegen der sehr giftigen Dämpfe!). Man läßt dann die Temperatur auf 85° zurückgehen und tropft unter fortwährendem stärkstem Rühren innert  $\frac{1}{4}$  Stunde obige Natriumsulfhydratlösung derart zu, daß die Temperatur immer zwischen 80 und 85° bleibt. Da bei der Reaktion Wärme frei wird, muß man die Flamme verkleinern oder zeitweilig ganz entfernen. Nach beendetem Zutropfen rührt man ohne weiteres Erwärmen noch 5 Minuten und kühlt dann durch Einwerfen von Eis auf 20° ab. Nach etwa einstündigem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur saugt man das in gelben Kristallen abgeschiedene *m-Nitranilin* ab und wäscht mit kaltem *Wasser* aus. Den noch feuchten Saugkuchen kocht man mit 250 cm<sup>3</sup> *Wasser* und 80 cm<sup>3</sup> konz. techn. *Salzsäure*, bis alles *m-Nitranilin* in Lösung gegangen ist. Darauf läßt man wieder erkalten, damit etwa noch vorhandenes *m-Dinitrobenzol*, das in heißem *Wasser* merklich löslich ist, sich abscheidet. Nun filtriert man vom Ungelösten (das hauptsächlich aus *Dinitroazoxybenzol* besteht) ab, wärmt auf und versetzt heiß mit *Ammoniak* bis zur stark alkalischen Reaktion. Nach völligem Erkalten saugt man das gereinigte *m-Nitranilin* ab, wäscht mit *Wasser* aus und trocknet. Ausbeute: 62 g, Schmp. 110—112°. Dieses Produkt ist für viele Zwecke rein genug. Chemisch rein erhält man es durch Umkristallisieren aus etwa 4 l kochendem *Wasser*, wobei ein ganz geringer harziger Rückstand zurückbleibt. Das umkristallisierte *m-Nitranilin* bildet goldgelbe Nadeln, die bei 114° schmelzen.

Man kann auch das Rohprodukt ohne vorheriges Umlösen direkt aus *Wasser* umkristallisieren; falls es aber noch unverändertes *Dinitrobenzol* enthält, kristallisiert etwas davon mit aus.

#### *Allgemeines über partielle Reduktionen.*

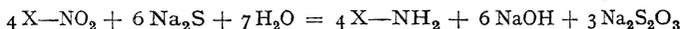
Will man von mehreren vorhandenen Nitrogruppen nur die eine reduzieren, so ist die sonst übliche Reduktionsmethode mit Eisen sowohl in stark saurer als auch in fast neutraler Lösung unbrauchbar. Das gleiche gilt, wenn im Molekül neben der Nitrogruppe andere leicht reduzierbare Gruppierungen vorhanden sind, wie z. B. die Azogruppe.<sup>1</sup> In all diesen Fällen würden durch Eisen alle reduzierbaren Gruppen gleichzeitig angegriffen. Man benutzt für solche „partiellen Reduktionen“ in der Technik meist *Schwefelnatrium* oder andere Salze des *Schwefelwasserstoffs*. In vielen Fällen muß man aber, um eine zu weit gehende Reduktion zu verhüten, auch

<sup>1</sup> Vgl. S. 274.

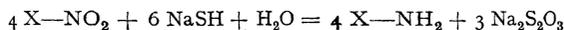
mit solchen Reduktionsmitteln recht vorsichtig arbeiten, sie nur allmählich zusetzen unter Vermeidung eines Überschusses und die Temperatur nicht höher halten, als für die Durchführung der Reaktion unbedingt notwendig ist. Die günstigste Temperatur ist von Fall zu Fall verschieden; sie kann von 0—100° variieren und muß, wie auch die anderen Reaktionsbedingungen, für jede einzelne Substanz durch besondere Versuche ermittelt werden. Man arbeitet meist in wässriger, nötigenfalls in wässrig-alkoholischer Lösung.

Stehen in einer partiell zu reduzierenden Dinitroverbindung die beiden Nitrogruppen in 2.4-Stellung zu einer Alkyl-, Hydroxyl-, Alkoxy- oder Aminogruppe, so wird in der Regel die in 2 stehende Nitrogruppe reduziert.

Das Schwefelnatrium geht bei der Reaktion *zur Hauptsache* in Natriumthiosulfat über gemäß der Gleichung:



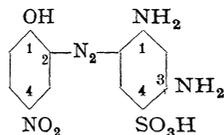
Man braucht demnach für jede zu reduzierende Nitrogruppe ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Mol  $\text{Na}_2\text{S}$ .<sup>1</sup> Das bei der Reaktion frei werdende Ätznatron ist oft schädlich. In solchen Fällen wendet man besser Natriumsulphydrat ( $\text{NaSH}$ ), d. i. eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Schwefelnatriumlösung, an. In der Technik fallen solche Lösungen bei der Absorption von  $\text{H}_2\text{S}$  aus Schwefelschmelzen an. Die Reaktion verläuft dann ohne Bildung von Ätzalkali nach der Gleichung:



Wenn die zu reduzierende Substanz eine saure Gruppe enthält, kann diese zur Abstumpfung des Alkalis dienen (vgl. z. B. die Darstellung der Pikraminsäure, S. 146). Man kann sich auch so helfen, daß man der zu reduzierenden Lösung von vornherein  $\text{MgSO}_4$  zusetzt, das mit dem entstehenden  $\text{NaOH}$  sofort unter Abscheidung von  $\text{Mg(OH)}_2$  reagiert; entsprechend der sehr geringen Löslichkeit des letzteren kann die Lösung nur ganz schwach alkalische Reaktion annehmen.

Einzelne Nitrokörper muß man in ammoniakalischer Lösung mit der genau berechneten Menge Schwefelwasserstoff reduzieren. Oft genügt nicht einmal das exakte Abwägen des Schwefelwasserstoffes, so daß man sich mit besonderen Kunstgriffen behelfen muß. So wird das Dinitrophenol nur dann befriedigend zu Nitroaminophenol reduziert, wenn man es in der Form seines sehr fein ausgeschiedenen Natronsalzes, wie man es direkt bei der Verseifung aus Dinitrochlorbenzol erhält (siehe Schwefelschwarz T), in ammoniakalischer Lösung mit der genau berechneten Menge Schwefelwasserstoff bei ca. 60° reduziert. Das erhaltene Nitroaminophenol wird dann am besten aus kochendem Wasser umkristallisiert.

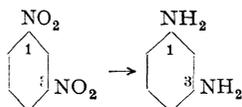
Die Kombination der schwerlöslichen Diazoverbindung mit der auf S. 99 beschriebenen m-Phenylendiaminsulfosäure ergibt das billigste Chrombraun des Handels für Wolle. Man kuppelt möglichst konzentriert in vollkommen neutraler Lösung bei 28° während 2—3 Tagen.



Chrombraun R von KALLE

<sup>1</sup> Die Reduktion erfolgt nicht immer *genau* nach der angegebenen Gleichung, so daß die günstigste Schwefelnatriummenge etwas von der theoretischen abweichen kann und von Fall zu Fall durch Versuche bestimmt werden muß.

## m-Phenylendiamin aus m-Dinitrobenzol.



Man bringt in den Reduzierkessel (vgl. S. 74 und Abb. 17) 1½ l Wasser und 400 g feine *Eisenspäne* (vgl. S. 74). Das Eisen wird mit 20 cm<sup>3</sup> konz. *Salzsäure* angeätzt und das Gemisch mindestens 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Darauf gibt man unter ununterbrochenem Rühren 168 g reines *Dinitrobenzol* in kleinen Portionen von nicht mehr als 2 g zu. Man beobachtet, daß die Flüssigkeit zuerst gelb wird, was auf die Bildung von m-Nitranilin zurückzuführen ist. Sie schäumt bei jeder Zugabe auf, und manchmal so heftig, daß man Wasser auf die Oberfläche spritzen muß. Die Temperatur soll für den richtigen Verlauf der Reduktion immer auf dem Siedepunkt erhalten werden. Zwischen je zwei Zugaben von Dinitrobenzol muß man auch abwarten, bis ein Tropfen auf Filterpapier farblos geworden ist. Verfährt man zu rasch, so wird die Flüssigkeit braun, was der Bildung von Azoxyverbindungen zuzuschreiben ist. Diese verhindern den Fortgang der Reduktion, sie ist mißraten und muß unterbrochen werden. Diese Erscheinung gehört zu den unangenehmsten der Reduktionstechnik. Sie tritt auch bei schlechten Eisensorten auf, und daher müssen die Eisenmuster vor dem Einkauf stets sorgfältig auf ihre Wirksamkeit geprüft werden. Bei einiger Routine ist es aber ein leichtes, das Dinitrobenzol in 40 Minuten befriedigend zu reduzieren. Man erhält zum Schluß eine Lösung, welche schwach bräunlich, oft fast farblos erscheint und rasch nachdunkelt. Man kocht dann noch mindestens 5 Minuten und ersetzt dabei das verdampfende Wasser, damit das Volumen immer rund 2 l beträgt, was einem Gehalt von ca. 45 g Diamin im Liter entspricht.

Nun versetzt man die kochende Lösung sehr sorgfältig in kleinen Portionen mit fester kalz. *Soda* (ca. 10 g). Wenn die Reaktion auf Lackmus sehr deutlich geworden ist, kocht man weitere 5 Minuten, um die löslichen Eisenverbindungen der etwa vorhandenen Hydroxylamine vollständig zu zersetzen. Erst wenn eine Probe auf Filterpapier mit Schwefelnatriumlösung (1 : 10) keinen dunklen Fleck erzeugt, darf filtriert werden. Diese Prüfung sollte auch im großen nie unterlassen werden, da sie viel Ärger erspart.<sup>1</sup> Dann filtriert man in einen vorgewärmten Kolben und stumpft das klare Filtrat mit *Salzsäure* so weit ab, daß Lackmus schwach gerötet wird. Eine derartige Lösung von m-Phenylendiamin ist gut haltbar. *Ausbeute*: ca. 95 g 100%ig. Die analytische Bestimmung erfolgt mit diazotiertem Anilin in sehr verdünnter Lösung bei 0°, jener

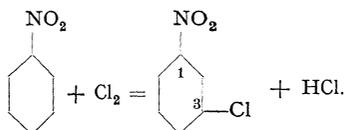
<sup>1</sup> Sollte trotz langem Kochen die Eisenreaktion nicht verschwinden, so fällt man das Eisen mit wenig Schwefelammonium.

der H-Säure ganz analog, nur braucht man keine Soda zuzugeben (vgl. Analytischen Teil).

Diese technische Lösung ist für viele Zwecke genügend rein, aber meistens ist reineres Diamin vorzuziehen, damit die Ausbeuten besser sind. Zu diesem Zweck verdampft man die (nicht angesäuerte) wässrige Lösung zuerst über freier Flamme, dann vorteilhaft im Vakuum, bis ihr Gehalt an Base auf 40% steigt. Sie kann nun im Vakuum fertig eingedampft und destilliert oder eleganter einfach bei 0° ausgefroren werden. Um die Kristallisation bei diesem „kalten“ Verfahren einzuleiten, muß aber die Lösung mit einem Phenylendiaminkristall geimpft werden. Das gereinigte Diamin erscheint in schönen weißen Prismen, welche 1/2 Mol Wasser enthalten. Es ist im Gegensatz zum unreinen vollkommen haltbar.

Auf dem gleichen Weg wie m-Phenylendiamin erhält man das homologe 1.2.4-Toluylendiamin. Genau gleich lassen sich 2.4-Dinitrochlorbenzol, 2.4-Dinitroanisol, p-Nitranilin und andere unlösliche Nitrokörper reduzieren.

#### m-Chlornitrobenzol aus Nitrobenzol.



Die Chlorierung von Nitrobenzol im Laboratorium erfordert sehr sorgfältiges Arbeiten und gelingt nur, wenn die Reaktion unter vollständigem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt wird. Schon Spuren Wasser verhindern die Chloraufnahme oder verzögern sie unverhältnismäßig stark. Vorbedingung für guten Erfolg ist daher peinliche Trocknung der Apparatur und der Ausgangsmaterialien.

Als Chlorüberträger dient am besten wasserfreies FeCl<sub>3</sub>. Das käufliche Produkt wird zweckmäßig im Vakuum, in einem Rundkölbchen, durch welches ein leichter Strom getrocknetes Chlor oder HCl gesaugt wird, einige Zeit bis zu beginnender Sublimation erhitzt und dann sofort in eine Flasche mit gut schließendem Glasstopfen abgefüllt.

Das zur Verwendung kommende Nitrobenzol kann folgendermaßen getrocknet werden: Es wird in einem Rundkolben mehrere Stunden auf 80°—100° C erhitzt, während gleichzeitig mit Hilfe einer nicht zu engen Kapillare bei leichtem Vakuum ein kräftiger Strom getrocknete Luft durchgesaugt wird.

Für einen Ansatz von 246 g Nitrobenzol (2 Mol) kann die gleiche Apparatur verwendet werden, wie sie für die Darstellung von Chlorbenzol (S. 62, vgl. Abb. 5) empfohlen ist. Ein Rückflußkühler ist jedoch wegen des bedeutend höheren Siedepunkts von Nitrobenzol gegenüber Benzol nicht notwendig; dagegen muß der Kolben, bis die Reaktion in Gang kommt, leicht angeheizt werden können, am besten durch Erwärmen des Wasserbades, das nachher eventuell zur Kühlung gebraucht werden kann. Die entweichende Salzsäure wird zunächst durch einen CaCl<sub>2</sub>-Trockenturm geschickt und erst dann in gleicher Weise wie bei der Darstellung von Chlorbenzol absorbiert.

Als Überträger genügen 5 g des vorbereiteten Eisenchlorids. Die Reaktionstemperatur soll zwischen 40° und 45° C liegen, da auch bei der Chlorierung von Nitro-

benzol die Menge der sich bildenden Nebenprodukte mit dem Ansteigen der Reaktionstemperatur wächst. Die Intensität der Chloraufnahme ist viel geringer als beim Benzol. Es wird nur ein schwacher Strom absorbiert. Die Dauer der Reaktion beträgt für obigen Ansatz mindestens 6 Stunden. Der Fortgang derselben wird durch Wägen des Kolbens verfolgt. Es soll bis zu einer *Gewichtszunahme* von 85 g chloriert werden. Das entspricht wegen der bedeutenden Löslichkeit von Chlor und HCl im Reaktionsgemisch annähernd einer tatsächlich umgesetzten Menge von 2 Mol Chlor.

Ist diese Zunahme erreicht, so wird der Chlorstrom abgestellt, das Reaktionsprodukt einige Zeit stehen gelassen und hierauf durch Dekantation in einen Scheidetrichter gegossen, wo es gründlich mit HCl, Sodalösung und Wasser gewaschen wird. Ist nicht bereits ein Teil weiß, kristallin ausgefallen, so wird das Gemisch rasch in ein Becherglas gegossen, wo nach einiger Zeit ein Teil davon erstarrt, woraus nach Filtration, Abkühlen auf etwa 10° C und Zentrifugieren ca. 95 g praktisch reines *m*-Chlornitrobenzol gewonnen werden können. Der nicht erstarrte Teil wird zusammen mit der aus der Zentrifuge abgeschleuderten Flüssigkeit der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Zur Ausführung dieser Operation verwendet man am besten eine etwa 80 cm hohe, mit Dephlegmator versehene Kolonne (vgl. S. 321).

Es werden annäherungsweise folgende Fraktionen erhalten:

1. 85°—106° C (9 mm) ca. 40 g flüssig,
2. 106°—108° C (9 mm) ca. 130 g erstarrend,
3. über 108° C + Rückstand flüssig.

*Fraktion 1* besteht aus Nitrobenzol und etwas Chlornitrobenzol.

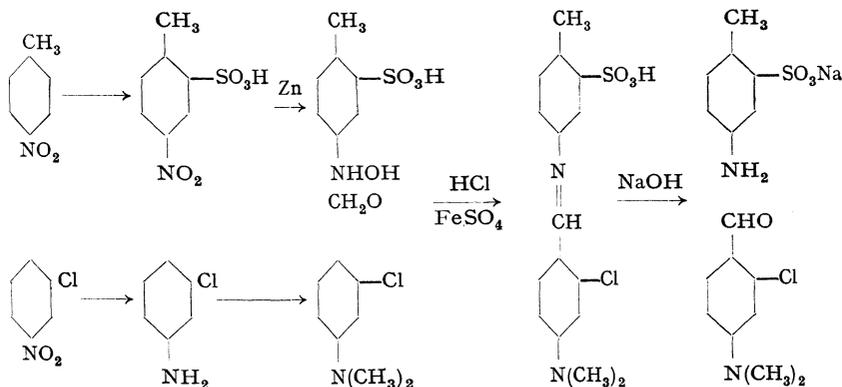
*Fraktion 2* ergibt nach Abkühlen und Zentrifugieren etwa 100 g reines *m*-Chlornitrobenzol. Der aus der Schleuder abgezogene, flüssige Anteil ergibt bei nochmaliger Destillation nur noch Spuren Chlornitrobenzol und besteht aus den entstandenen Nebenprodukten, die sich gegenseitig ineinander lösen (3,6-Dichlornitrobenzol, *p*-Nitrochlorbenzol, *o*-Nitrochlorbenzol usw.).

*Fraktion 3* und der Rückstand bestehen ebenfalls aus den erwähnten Nebenprodukten. Eventuell ist im Rückstand Hexachlorbenzol so stark angereichert, daß es nach längerem Stehen teilweise ausfällt.

Die *Ausbeute* an *m*-Nitrochlorbenzol beträgt etwa 60% oder nach Abzug des zurückgewonnenen Nitrobenzols 75% der theoretisch möglichen.

Das reine Produkt siedet im Vakuum von 9 mm bei 107° C und schmilzt bei 44,5° C.

### 2-Chlor-4-dimethylaminobenzaldehyd.



## a) p-Tolyhydroxylaminsulfosäure.

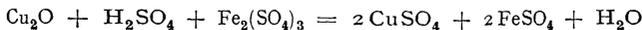
47,8 g ( $\frac{2}{10}$  Mol) *p*-nitrotoluol-*o*-sulfosaures Natrium 100%ig<sup>1</sup> und 8 g Ammoniumchlorid werden in 200 cm<sup>3</sup> Wasser heiß gelöst und mit Ammoniak genau neutralisiert. Die Lösung wird in einen eisernen Reduzierbecher gegossen und unter Rühren auf 25° gekühlt. Die Luft wird durch Kohlensäure verdrängt. Dann gibt man innerhalb 3—4 Minuten durch eine grobe Düse 40 g Zinkstaub zu. Er soll fein verteilt auf die Reaktionsmasse fallen. Während der ganzen Reduktion wird am Elektromotor rasch gerührt und mit Eis von außen gekühlt. Die Reaktion beginnt plötzlich, die Temperatur steigt rasch an. Sie nimmt ungefähr folgenden Verlauf:

Zeit (in Minuten) . . .	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatur (in °C) . . .	25	26	38	46	40	32	28	22	18	15

Man saugt nun sofort ab, preßt und wäscht das Zinkoxyd viermal mit je 20 cm<sup>3</sup> Wasser aus. Filtrat und Waschwasser werden in einem Meßzylinder vereinigt. Ihr Volumen beträgt 240 cm<sup>3</sup>.

Dieser Lösung entnimmt man eine Probe von 2 cm<sup>3</sup>, um den Gehalt an p-Tolyhydroxylaminsulfosäure mit FEHLINGScher Lösung zu bestimmen.

Die Probe wird verdünnt auf 50 cm<sup>3</sup> und mit 30 cm<sup>3</sup> FEHLINGScher Lösung<sup>2</sup> versetzt. Man treibt mit der rauschenden TECLU-Flamme zum Sieden und kocht genau 2 Minuten (Kontrolle mit der Stoppuhr). Hernach wird durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt und durch einen Glasfiltertiegel filtriert. Das Kupferoxydul wird zweimal mit je 25 cm<sup>3</sup> Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird ausgegossen und der Saugkolben gut gespült. Den Tiegelinhalt löst man mit einem Überschuß an Schwefelsäure-Ferrisulfat.<sup>3</sup> Das Kupferoxydul löst sich nach der Gleichung:



Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach und titriert das entstandene Ferrosalz mit  $\frac{1}{10}$  normaler Kaliumpermanganatlösung.

Die Oxydation mit FEHLINGScher Lösung erfolgt nicht stöchiometrisch. Auf umstehender Kurve (Abb. 22) liest man den dem Permanganat entsprechenden Hydroxylaminwert ab und berechnet darnach die Konzentration und Ausbeute.

<sup>1</sup> Dargestellt aus p-Nitrotoluol, genau wie die m-Nitrobenzolsulfosäure aus Nitrobenzol; siehe S. 116.

<sup>2</sup> Hergestellt durch Vermischen gleicher Teile I und II. I. 69,278 g chemisch reines Kupfersulfat krist. mit Wasser zu 1 Liter gelöst. II. 346 g Seignettesalz, 130 g Natronhydrat mit Wasser zu 1 Liter gelöst.

<sup>3</sup> 50 g Ferrisulfat und 200 g konz. Schwefelsäure mit Wasser zu 1 Liter gelöst.

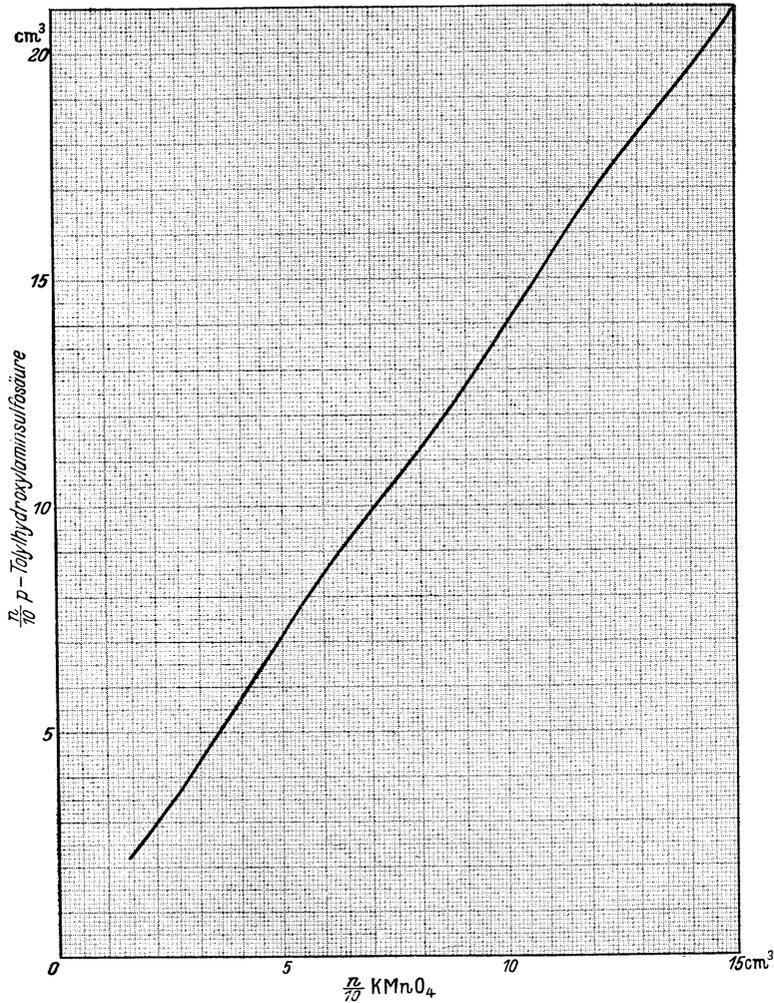


Abb. 22. Kurve zur Bestimmung von p-Tolyhydroxylaminsulfosäure.

Man verbraucht z. B. 7,9 cm<sup>3</sup> n/10-Kaliumpermanganat. 7,9 cm<sup>3</sup> n/10-KMnO<sub>4</sub> entsprechen 11,1 cm<sup>3</sup> n/10-Hydroxylaminsulfosäure.

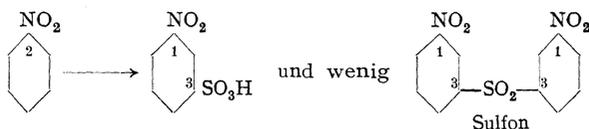
$$\frac{120 \times 11,1}{10\,000} = 0,133 \text{ Mol Hydroxylaminsulfosäure.}$$

Die *Ausbeute* beträgt somit 66,5%. 0,125 Mol p-Tolyhydroxylaminsulfosäure sind enthalten in 225 cm<sup>3</sup> unserer Lösung.

## b) 2-Chlor-4-dimethylaminobenzaldehyd.

15,6 g *m*-Chlordimethylanilin<sup>1</sup> ( $\frac{1}{10}$  Mol) werden gelöst in 40 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und nach dem Erkalten mit 7,7 cm<sup>3</sup> 39%igem Formaldehyd versetzt. Die Mischung gibt man in die gut gerührte Lösung von 0,125 Mol *p*-Tolylhydroxylaminsulfosäure, d. h. 225 cm<sup>3</sup> der oben bestimmten Lösung. Unmittelbar nach dem Vereinigen setzt man 70 cm<sup>3</sup> einer 20%igen Ferrosulfatlösung zu. Die Reaktionsmasse erwärmt sich auf 40° und nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung von Kristallen. Die Lösung verdickt sich bald zu einem zähen Brei, der durch Rühren leichter filtrierbar wird. Die Benzylidenverbindung wird nach 12 Stunden abgesaugt und mit 20%iger Kochsalzlösung gewaschen. Die Mutterlauge wird mit Natronlauge alkalisch gestellt und daraus durch Wasserdampfdestillation 3,6 g Chlordimethylanilin regeneriert.

Zur Verseifung wird die Benzylidenverbindung in 300 cm<sup>3</sup> 2%iger Sodalösung warm gelöst, von den Resten von Eisencarbonat filtriert und mit 5 cm<sup>3</sup> konzentrierter Natronlauge (40° Bé) 1 Stunde auf dem Wasserbad verrührt. Die Lösung trübt sich, der Aldehyd wird in Öltröpfchen abgeschieden, die beim Erkalten erstarren. Sie werden in Salzsäure 1:1 gelöst und der Aldehyd mit 2*n*-Sodalösung gefällt. Man erhält 13,2 g trockenen Aldehyd vom Schmelzpunkt 81°. Die Ausbeute beläuft sich somit auf 72%, berechnet auf angesetzte Base, 94%, die regenerierte Base eingerechnet. Der Aldehyd kann aus Ligroin umkristallisiert werden.

*m*-Nitrobenzolsulfosäure und Metanilsäure aus Nitrobenzol.

In einem Kessel aus Gußeisen läßt man 123 g (1 Mol) Nitrobenzol vorsichtig in die dreifache Menge Oleum von 25% SO<sub>3</sub> bei 70° einlaufen. Die Mischung erwärmt sich rasch auf 100—110°, darf aber nicht heißer werden, da sonst plötzlich Verkohlungen eintreten kann. Wenn alles eingetragen ist, erwärmt man noch so lange auf 110—115°, bis eine kleine Probe in Wasser gegossen keine Spur von Nitrobenzolgeruch mehr zeigt. Sollte die vollkommene Sulfurierung nicht innert  $\frac{1}{2}$  Stunde nach dem Mischen eingetreten sein, so fehlt es an SO<sub>3</sub>. Man gibt daher noch einmal tropfenweise 50 g Oleum zu und wenn nötig nach  $\frac{1}{2}$  Stunde wieder so viel. Wenn aber das Oleum wirklich 25% SO<sub>3</sub> enthalten hat, sollte ein weiterer Zusatz über das Dreifache der Nitrobenzolgmenge nicht notwendig

<sup>1</sup> Erhältlich aus *m*-Chloranilin nach der für die Darstellung des Dimethylanilins gegebenen Vorschrift (siehe S. 128). Das *m*-Chloranilin stellt man aus *m*-Nitrochlorbenzol (S. 112) her, genau wie Anilin aus Nitrobenzol (siehe S. 74); es ist sehr giftig.

sein. Dann läßt man erkalten und gießt die Mischung auf 500 g *Eis* unter gutem mechanischem Rühren. Die Nitrobenzolsulfosäure geht bis auf eine kleine Menge Sulfo in Lösung.

Die Aufarbeitung der Säure kann auf verschiedene Art erfolgen, so z. B. wie für die Benzolsulfosäure auf S. 79ff. angegeben. Wir ziehen aber vor, die Sulfosäure auszusalzen, denn das Natronsalz derselben ist in gesättigter Kochsalzlösung praktisch unlöslich. Unter fortwährendem mechanischem Rühren streut man 200 g *Kochsalz* in kleinen Portionen ein. Das Natronsalz der Nitrobenzolsulfosäure scheidet sich als dicker Brei aus, und man muß längere Zeit rühren, damit die Masse wieder dünnflüssig wird. Nach ca. 10 Stunden filtriert man auf einer großen Nutsche durch Papier und preßt das Salz unter der Spindelpresse in Baumwollstoff mehrere Stunden kräftig aus. Das Natronsalz ist technisch so ohne weiteres verwendbar, durch Umkristallisieren aus Wasser wird es rein erhalten.

Die *Reduktion* erfolgt in der beim Anilin (S. 74) angegebenen Weise nur mit dem Unterschied, daß man das Eisen nicht anzuätzen braucht, da die freie Mineralsäure des Preßkuchens zum Einleiten der Reaktion genügt. Man gibt also in einen etwa 2 l fassenden, eisernen oder kupfernen Reduktionsbecher 250 g fein pulverisiertes graues *Guß Eisen* und 1 l *Wasser*. Man erhitzt über freier Flamme zum Kochen und trägt unter lebhaftem Rühren und ständigem Kochen den zerkleinerten Preßkuchen in kleinen Portionen im Verlauf von 1 Stunde ein. Das verdampfende Wasser wird von Zeit zu Zeit ersetzt, so daß das Volumen immer ungefähr 1 l beträgt. Nach beendetem Eintragen kocht man noch 20 Minuten und prüft durch Tupfproben auf Filtrierpapier, ob die Lösung nahezu entfärbt ist; sie darf nur ganz schwach bräunlich, keineswegs aber tiefbraun oder tiefgelb sein. Ist Entfärbung eingetreten, so streut man sehr vorsichtig, um Übersäumen zu vermeiden, kalz. *Soda* in die Flüssigkeit, bis rotes Lackmuspapier stark gebläut wird und der Auslauf einer Tupfprobe auf Filtrierpapier durch Schwefelnatriumlösung nicht mehr geschwärzt wird. Man saugt dann den Eisenschlamm auf der Nutsche ab und wäscht ihn mit heißem Wasser gut aus. Durch Verdampfen des Filtrats auf 600 cm<sup>3</sup> und Ansäuern mit *Salzsäure* bis zur Kongoacidität wird die Metanilsäure als feinkristallisierter Niederschlag ausgefällt. Viele Fabriken ziehen es vor, die konzentrierte Lösung direkt zu verwenden, da die Metanilsäure sehr leicht löslich ist und durch Abscheiden immer 10—15% verlorengehen. Dieser Verlust wird aber durch höhere Farbstoffausbeute wieder ausgeglichen. Die Bestimmung der *Ausbeute* erfolgt durch einfaches *Titrieren* der mineralischen Lösung mit Natriumnitrit; sie beträgt gegen 90% = ca. 155 g 100%ige Säure.

*Bemerkungen:* Statt die m-Nitrobenzolsulfosäure mit Kochsalz auszufällen, kann man in diesem Falle vorteilhaft Ferrosulfat verwenden. Das Eisensalz der m-Nitrobenzolsulfosäure ist in 20%iger Schwefelsäure recht schwer löslich und kann ohne weiteres abfiltriert werden. Die Reduktion erfolgt im übrigen genau gleich wie oben angegeben. Sulfuriert man dagegen Benzol mit Monohydrat und nitriert die Benzolsulfosäure bei 100° C, dann bildet sich nach den Untersuchungen von OBERMILLER (siehe D.R.P. 281 176, FRDL. XII, 125) neben der meta-Sulfosäure eine beträchtliche Menge ortho- und para-Sulfosäure, die man über die Magnesiumsalze verhältnismäßig leicht trennen kann, so daß man auf diese Weise zur wertvollen ortho-Aminobenzolsulfosäure gelangt. Man informiere sich darüber in den Helv. Chem. Acta 12, 663ff., wo die Darstellung der Orthanilsäure vom *o-Nitrochlorbenzol* ausgehend beschrieben ist.

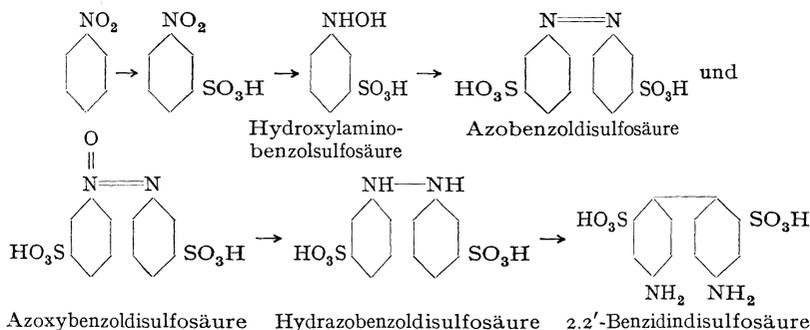
Es sei erwähnt, daß auch andere meta-Nitrosulfosäuren recht schwerlösliche Ferrosalze geben. Ich nenne die 2-Nitro-4.8-naphthalindisulfosäure, die man auf diese Art leicht rein gewinnen kann. Siehe Franz. P. 734616 (J. G.). Diese Art der Trennung war übrigens dem Techniker schon lange bekannt. Über die 2-Naphthylamin-4.8-disulfosäure informiere man sich auf S. 208 ff. dieses Buches.

*Analoge Sulfurationen.* Genau gleich sulfuriert man: p-Nitrochlorbenzol, p-Nitrotoluol, o-Nitrochlorbenzol, Chlorbenzole u. a. m. Dagegen ist es meist nicht möglich, Dinitrokörper auf diese Weise zu sulfurieren. Dinitrochlorbenzol zersetzt sich bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure explosionsartig, ebenso die Dinitrotoluole. Will man z. B. Dinitrochlorbenzolsulfosäure darstellen, so geht man vom p-Nitrochlorbenzol aus. Dieses wird, wie eben angegeben, sulfuriert und die Sulfosäure erst dann mit Mischsäure (50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 50%  $\text{HNO}_3$ ) bei niedriger Temperatur in Dinitrochlorbenzolsulfosäure übergeführt. Sie liefert durch Austausch des Chlors gegen OH und partielle Reduktion die 4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfosäure (Nitrosäure III), die zur Darstellung von Chromierfarbstoffen dient.

Dinitronaphthaline werden durch Oleum in Naphthazarin übergeführt.<sup>1</sup>

Technische Bemerkungen: Derartige Sulfurationen werden im großen in Kesseln mit Dampfmantel ausgeführt, in die man je nach Wunsch Kühlwasser oder Heißdampf einströmen läßt. Die Substanzen erhitzen sich oft sehr stark, so daß man vorsichtig arbeiten muß, weil sonst gefährliche Überhitzungen, ja sogar Explosionen eintreten können. Das Aussalzen nimmt man in Holzkufen vor, das Pressen des Niederschlages erfolgt in Filterpressen mit nachträglichem hydraulischem Pressen in Haartüchern bei 250 Atm. Reduktion, Verdampfen und Aufarbeitung wird, wie schon angegeben, ausgeführt.

### 2.2'-Benzidindisulfosäure aus Nitrobenzol.



Die Darstellung der Nitrobenzolsulfosäure wurde bei der Beschreibung der Metanilsäure eingehend besprochen. Das Reduktionsverfahren unterscheidet sich nur insofern von ähnlichen Reaktionen, als man hier absichtlich in verdünnt wässriger Lösung arbeitet und die Reduktion in drei Stufen vornimmt. Es ist möglich, mit einem Minimum an Ätznatron und Zinkstaub zur Benzidindisulfosäure zu gelangen.

Wenn das verwendete Natronsalz nicht ganz rein war, löst man den Preßkuchen von nitrobenzolsulfosäurem Natron, entsprechend 100 g

<sup>1</sup> Vgl. W. STOCKAR: Diss. E. T. H. Zürich 1942.

*Nitrobenzol*, in Wasser unter Zusatz von ca. 30 g *Soda*, so daß die Lösung genau lackmusneutral ist. Man stellt auf  $1\frac{1}{2}$  l und  $10^\circ$ , gibt dann 10 g *Chlorammonium* zu und rührt die Flüssigkeit mit einem Propellerrührer energisch. Darauf werden innerhalb 2 Minuten 120 g *Zinkstaub* teelöffelweise zugegeben. Durch hineingeworfenes feinzerschlagenes Eis hält man die Temperatur unter  $20^\circ$  und rührt 20 Minuten lang. Dann gibt man auf einmal 120 g *Natronlauge 30%ig* zu und erwärmt, ohne zu rühren, auf  $70^\circ$ . Die Lösung, die farblos war, färbt sich jetzt sofort infolge der Bildung von Azo- und Azoxybenzoldisulfosäure orangegelb. Dann läßt man mindestens 3 Stunden stehen, am besten aber über Nacht.

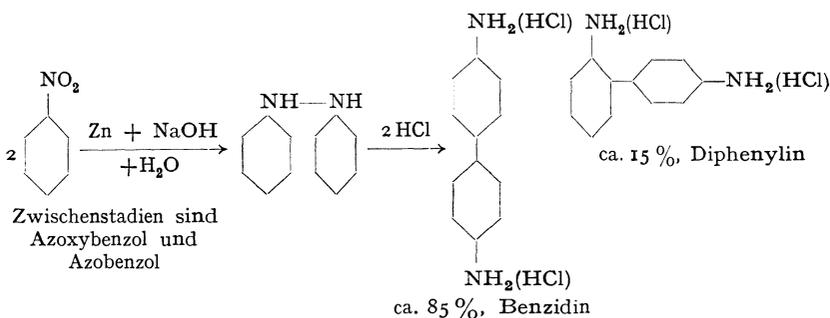
Am anderen Tag neutralisiert man vorsichtig, tropfenweise mit ca. 90 g *konz. Salzsäure*, bis die Reaktion auf Thiazolpapier verschwunden ist. Dann erwärmt man unter Rühren auf  $80^\circ$  und gibt wieder 40 g *Zinkstaub* zu. Sollte nach 5 Minuten keine Entfärbung eingetreten sein, so tropft man langsam immer bei  $75\text{--}80^\circ$  weitere Salzsäure ein. Die Entfärbung, d. h. der Umschlag von einem schmutzigen Braun zu reinem hellem Grau, erfolgt, wenn der Neutralisationspunkt eingetreten ist, in weniger als 5 Sekunden. Die Lösung enthält nun die Hydrazosulfosäure, ihr Volumen soll ca. 1,8 l betragen. Man filtriert sofort ab, um weitere Reduktion zur Metanilsäure zu verhindern, und wäscht den Zinkstaub gut aus. Dann kühlt man ab und versetzt bei  $20^\circ$  mit 120 g *konz. Salzsäure*. Nach wenigen Minuten bildet sich ein glänzender Niederschlag von farblosen, harten Kristallen der 2.2'-Benzidindisulfosäure, und die Lösung wird durch teilweise Disproportionierung in Azobenzoldisulfosäure und Metanilsäure gelb. Man versetzt sie daher, um sie zu entfärben, mit einigen Gramm Zinkstaub. Obschon die Benzidindisulfosäure in Wasser außerordentlich schwer löslich ist (1 l Wasser löst weniger als 1 g), scheidet sich dennoch das Produkt sehr langsam aus. Man muß daher 2 Tage stehenlassen, um abfiltrieren und mit kaltem Wasser auswaschen zu können.

*Ausbeute:* ca. 65 g.

Technische Bemerkungen: Die Kristallisation der 2.2'-Benzidindisulfosäure dauert im großen, wo man mit Volumina von 4000—5000 l zu rechnen hat, mindestens 3 Tage. Um eine rasche Abkühlung zu erreichen, führt man in die Holzkufe einfach eine Bleischlange, durch welche kaltes Wasser zirkuliert, ein. Die Sulfosäure muß wegen ihrer Schwerlöslichkeit indirekt diazotiert werden. Man löst sie zu diesem Zwecke in der nötigen Menge *Soda* und Wasser, mischt die neutrale Lösung mit Natriumnitrit und läßt das Gemisch in dünnem Strahle in Salz- oder Schwefelsäure fließen.

Wie alle in o-Stellung zur Diphenylbindung substituierten Derivate des Benzidins liefert die Benzidin-2.2'-disulfosäure *keine substantiven Baumwollfarbstoffe*, sondern im allgemeinen saure Wollfarbstoffe von bemerkenswerter Wasch- und Walkechtheit (z. B. Säureanthracenrot G, Agfa, siehe dort). Ihre Kombination mit 2 Mol Salicylsäure ist als Farbstoff für Chromdruck auf Baumwolle wertvoll (Chromocitronin, D. H., siehe dort).

## Benzidin aus Nitrobenzol.



125 g *Nitrobenzol* werden mit 250 cm<sup>3</sup> *o*-Dichlorbenzol (man kann auch „Solventnaphtha“, Siedepunkt ca. 170° verwenden) gemischt und in einen Glaskolben mit gut wirkendem Rührer und Rückflußkühler gebracht.

Zu der Mischung werden nun abwechselnd *Zinkstaub*, der mit *o*-Dichlorbenzol zu einem dünnen Brei angerührt ist, und *Natronlauge* von 50% zugegeben. Man erwärmt das Nitrobenzol-*o*-Dichlorbenzolgemisch auf 115–125° und gibt zuerst 5 cm<sup>3</sup> Natronlauge (50%ige) hinzu und darauf 10 g Zinkstaubaufschlemmung. Die Reduktion soll rasch eintreten, andernfalls erwärmt man auf 130°. Wenn die Reaktion im Gang ist, fügt man, immer abwechselungsweise, die genannten Reagenzien hinzu, so daß die Temperatur immer auf 115–120° bleibt. Man muß dafür Sorge tragen, daß nicht etwa unverbraucher Zinkstaub am Boden des Rührgefäßes liegen bleibt, weil sonst die Reaktion plötzlich heftig werden kann. Das Zugeben der Lauge und des Zinkstaubs wird so bemessen, daß im Verlauf von 3 Stunden alles zugesetzt ist. Der Verbrauch an 50%iger Lauge beträgt ca. 250 g, jener an Zinkstaub ca. 260 g. Die Lösung wird zuerst rot und nach und nach farblos, bzw. durch das Zinkoxydnatronhydrat weiß.

Man rührt so lange, bis die Entfärbung eingetreten ist, was, je nach der Arbeitsweise und der Qualität des Zinkstaubs, 4–10 Stunden dauern kann. Sollte die Entfärbung nach längerer Zeit noch nicht eingetreten sein, so gibt man vorsichtig einige Kubikzentimeter Wasser hinzu und, wenn auch dann die Reduktion zum Hydrazobenzol unvollständig bleibt, noch ein wenig Zinkstaub und Natronlauge.

Wenn die Reduktion beendet ist, gibt man in kleinen Portionen *Wasser* hinzu, bis sich der Zinkschlamm scharf von der Lösung des Hydrazobenzols trennt, worauf man die *o*-Dichlorbenzollösung abgießt. Der Zinkschlamm wird noch zweimal mit wenig *o*-Dichlorbenzol gewaschen.

*Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidin.* Man mischt die *o*-Dichlorbenzollösung des *Hydrazobenzols* mit der gleichen Menge feinzerschlagenem *Eis*, dem 300 cm<sup>3</sup> konz. *Salzsäure* zugemischt wurden

Das Dichlorhydrat des entstehenden Benzidins (neben dem mitgebildeten Diphenylin) geht in die wässrige Schicht. Nach 3 Stunden erwärmt man auf  $80^{\circ}$  und gibt noch  $500\text{ cm}^3$  heißes *Wasser* hinzu, worauf man das o-Dichlorbenzol abtrennt. Dieses wird noch zweimal mit etwas Wasser extrahiert, damit man sicher ist, daß kein Benzidin verloren gehe. Ist die Lösung trübe, dann wird sie warm filtriert.

Die Lösung des Benzidinchlorhydrats wird nun mit einer Lösung von 100 g wasserfreiem *Natriumsulfat* (oder der entsprechenden Menge kristallisiertem Salz) unter gutem Rühren versetzt. Das sozusagen unlösliche Benzidinsulfat fällt sofort aus, während die Nebenprodukte in Lösung bleiben.

Nach einer Stunde filtriert man das Sulfat ab und wäscht es mit Wasser gut aus. (*Bemerkung*: Sollte sich bei der Umlagerung die Lösung rot färben [Bildung von Azobenzol], so gibt man einige Gramm Eisenspäne zur vollständigen Reduktion hinzu.)

*Herstellung der freien Base.* Das noch feuchte Sulfat des Benzidins wird mit der fünffachen Menge von heißem *Wasser* angerührt und so lange mit kalzinierter fester *Soda* (ca. 45 g) versetzt, bis die Reaktion deutlich und bleibend alkalisch auf Lackmuspapier geworden ist. Nach dem Erkalten filtriert man ab und wäscht mit etwas Wasser die freie Base aus. Man erhält sie in der Form von grauen Körnern, die man bei  $100^{\circ}$  trocknet. Will man ein vollkommen reines Benzidin bekommen, dann destilliert man es im guten Vakuum (Wurstkolben!). Der Schmelzpunkt ist  $128^{\circ}$ .

Man erhält eine *Ausbeute* von rund 75% der Theorie, der Rest ist Diphenylin und Nebenprodukte.

*Technische Bemerkungen*: Die Fabrikation des Benzidins ist eine der wichtigsten Operationen der Farbenchemie, weil man aus dieser Base zahlreiche wertvolle, wenn auch meist unechte Direktfarbstoffe herstellt. Ganz analog kann man aus o- und m-Nitrotoluol die beiden Tolidine (ortho und meta) herstellen. Farbstoffe aus *m-Tolidin* ziehen kaum auf Baumwolle, aber es sind interessante Wollfarbstoffe. Auch das o-Dianisidin wird genau gleich gewonnen aus dem o-Nitroanisol.

Der abfallende Zinkstaub und das Zinkoxyd sind, wenn sie trocken sind, selbstentzündlich, weshalb man die Rückstände nicht einfach ins Kotfaß werfen darf.

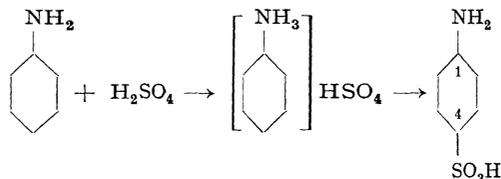
Neben der beschriebenen Methode, die überall verwendet wird, gibt es noch jene, bei der man mit Eisenspänen reduziert, aber sie ist schwer auszuführen. Ferner gibt es die elektrolytische Methode, die darin besteht, daß man Nitrobenzol in Suspension mit Natronlauge an der Kathode zu Hydrazobenzol reduziert. Diese Methode wird meines Wissens nur von der *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel* ausgeführt. Sie ist vom Zinkstaub unabhängig und gibt gute Ausbeuten. Am besten geht die Reduktion in diesem Falle, wenn das spezifische Gewicht des Nitrobenzols und das der Natronlauge gleich groß sind.

Destilliertes Benzidin gibt die besten Resultate, ist aber etwas teurer als das nicht destillierte. Man verliert bei der Destillation nur ganz wenig, der Rückstand ist Verunreinigung.

Bei den Fabrikationsansätzen der Technik werden meist 200—500 kg Nitrokörper auf einmal reduziert, was ziemlich große Apparaturen erfordert. Ferner kommt man im großen mit weniger Lösungsmittel aus, da man besser rühren kann als im Laboratorium. Die Reduktion dauert dagegen bis zu 24 Stunden.

## 8. Derivate des Anilins.

## Sulfanilsäure aus Anilin (Backprozeß).



Man mischt in einer Eisenschale 1 Mol (= 105 g) *Schwefelsäure* 66° Bé und 1 Mol *Anilin* (= 93 g). Die Base wird in das Gefäß gebracht und die Schwefelsäure in dünnem Strahl unter gutem Rühren zugegeben. In der Technik wird in einem eisernen Kessel gearbeitet und auch von Hand mit einer eisernen Krücke durchgerührt. Der entstehende dicke Brei wird sofort in noch heißem Zustand auf ein Blech aus Eisen (15 × 15 cm) mit gebogenem Rand (2 cm) gestrichen. Die Schicht sei ungefähr 1 cm dick, im großen gut 8 cm. Die Masse wird nun im Trockenschrank, mindestens 5 cm von der Heizfläche entfernt, über dem Bunsenbrenner mit Pilzaufsatz während 8 Stunden bei einer Lufttemperatur von 190° erwärmt. Dann nimmt man den Kuchen aus dem Ofen und klopft die fertige Sulfanilsäure aus dem Blech heraus. Sie ist ca. 90%ig und hellgrau. Neben Sulfanilsäure enthält sie noch rund 3% unverändertes Anilin, neben wenig Kohle. Für viele Zwecke kann man diese Rohsulfanilsäure direkt verwenden, indem man sie in so viel Soda löst, daß Lackmus sehr stark gebläut wird; in unserem Falle ca. 60 g *Soda* und 500 cm<sup>3</sup> *Wasser*. Dann erhitzt man so lange zum Kochen, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis die Wasserdämpfe das leicht flüchtige Anilin weggeführt haben. Darauf filtriert man durch ein Baumwollfilter und hat in der Lösung eine Sulfanilsäure, die den meisten Anforderungen der Technik ohne weiteres entspricht. Um aus der Lösung reine Sulfanilsäure zu gewinnen, kann man sie mit Schwefelsäure ansäuern, bis sie stark auf Kongopapier reagiert. Die Sulfanilsäure fällt in großer Reinheit aus, genügt aber noch nicht für analytische Zwecke (siehe darüber im Analytischen Teil).

Die *Ausbeute* an roher Substanz beträgt rund 175 g, an gereinigter, umgefällter Ware ca. 140 g.

*Allgemeines über den Backprozeß.*

Wie das *Anilin* läßt sich auch eine Reihe anderer aromatischer Basen (z. B. Toluidine, Xylidine, Chloraniline,  $\alpha$ -Naphthylamin, Benzidin, Aminoanthrachinone, Dehydrothiotoluidin u. v. a.) nach dem vorstehend beschriebenen sogenannten Backprozeß in Sulfosäuren überführen.<sup>1</sup> Weil hierbei, im Gegensatz zum sonst üblichen

<sup>1</sup> Vgl. HUBER: Diss. Zürich 1931.

Sulfierungsverfahren mit überschüssiger Schwefelsäure oder Oleum, nur genau die theoretische Menge von Schwefelsäure zur Anwendung kommt, ist die Bildung höher sulfierter Produkte ausgeschlossen. Zudem bilden sich in der Regel keine Isomeren. Vielmehr tritt die Sulfogruppe fast immer einheitlich in die p-Stellung oder, wenn diese besetzt ist, in die o-Stellung zur Aminogruppe ein, niemals aber in m-Stellung oder in einen etwa vorhandenen anderen Kern. Dies wird gewöhnlich so erklärt, daß beim Erhitzen des sauren Sulfats zuerst durch Wasserabspaltung eine Sulfaminsäure entsteht, die sich dann zur Aminosulfosäure umlagert. Diese Erklärung kann jedoch nicht zutreffen, da auch tertiäre Basen, wie z. B. Dimethylanilin, bei denen die Bildung einer Sulfaminsäure unmöglich ist, sich nach dem Backverfahren sulfieren lassen.

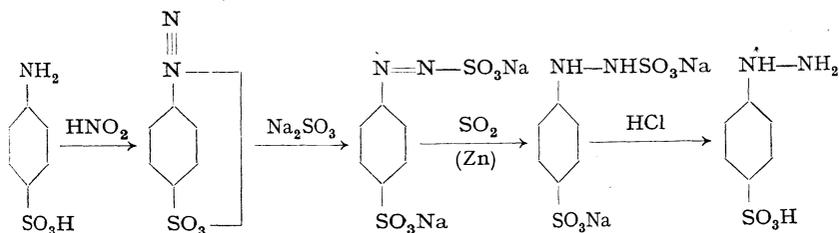
Zur Erzielung eines glatten Reaktionsverlaufs ist es sehr wichtig, daß das saure Sulfat völlig homogen sei, also nicht in einzelnen Teilen zu viel, in anderen zu wenig Schwefelsäure enthalte. Praktisch ist dies nicht immer leicht zu erreichen, da sich beim Vermischen der Basen mit Schwefelsäure gern Klumpen bilden, welche die gleichmäßige Durchmischung sehr erschweren. Man hilft sich oft so, daß man wässrige Schwefelsäure anwendet, auch etwa feste Basen durch ein Lösungsmittel verflüssigt (vgl. Darstellung der Naphthionsäure, S. 173); in solchen Fällen muß aber das Wasser sehr gründlich unterhalb der Reaktionstemperatur wieder ausgetrieben werden. Um ein gleichmäßiges Durchheizen des Backgutes sicherzustellen, breitet man dieses nur in dünner Schicht aus.

Die günstigsten Reaktionstemperaturen liegen zwischen 170 und 220°; sie sind von Fall zu Fall verschieden und müssen für jede Base durch Versuche festgestellt werden.

Es ist von großem Vorteil, die Reaktion im Vakuum durchzuführen; dadurch wird die Gefahr von Verkohlungen vermieden, und die Sulfierung verläuft nicht nur glatter, sondern auch rascher. In modernen Betrieben benutzt man daher ausschließlich Vakuumbacköfen, die entweder direkt mit Feuer oder besser mit heißem Dampf geheizt werden. Auch elektrisch kann man die gewünschte Temperatur erreichen, was den Vorteil der leichten Regulierbarkeit hat und zugleich bedingt, daß man keine stark gebauten Dampfplatten benötigt. Eine für das Laboratorium geeignete Vakuumapparatur ist S. 173 abgebildet (Abb. 30).

### 1-(p-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon aus Sulfanilsäure.

#### a) Phenylhydrazin-p-sulfosäure.



Man löst die 104 g 100%iger *Sulfanilsäure* (0,6 Mol) entsprechende Menge des technischen Produkts in 400 cm<sup>3</sup> heißem *Wasser* und 33 g kalz. *Soda*, filtriert, kühlt ab und versetzt unter Rühren langsam mit 70 g konz. *Schwefelsäure*. Dann kühlt man in Eis ab und läßt unter gutem Rühren innert 1/4 Stunde eine Lösung von 42 g *Natriumnitrit* in 100 cm<sup>3</sup> *Wasser* zutropfen, wobei die Temperatur 12° nicht übersteigen darf.

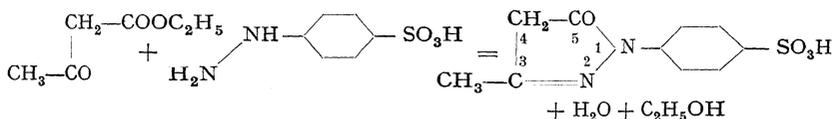
Man läßt noch  $\frac{1}{4}$  Stunde rühren und überzeugt sich, daß Kongopapier kräftig, Jodkaliumstärkepapier ganz schwach gebläut wird. Sollte letzteres nicht der Fall sein, so müßte man noch einige Tropfen Nitritlösung zugeben. Man saugt nun die kristallinisch abgeschiedene Diazoverbindung auf der Nutsche scharf ab und wäscht zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mit wenig gekühltem Wasser nach.

Die noch *feuchte*<sup>1</sup> Diazoverbindung trägt man unter lebhaftem Rühren in eine von außen mit Eis gekühlte Lösung von 340 g kristallisiertem *Natriumsulfit* ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 7 aq.) in 500 cm<sup>3</sup> *Wasser* langsam ein derart, daß die Temperatur unter 5° bleibt. Die Lösung färbt sich orange, soll sich aber nicht trüben. Auf Phenolphthaleinpapier soll sie ganz schwach alkalisch reagieren. Man rührt noch 1 Stunde in Eis, bringt dann zum Kochen und läßt unter beständigem Kochen und Rühren innert  $\frac{1}{2}$  Stunde 400 cm<sup>3</sup> konz. *Salzsäure* (21° Bé) einlaufen. Die Lösung hellt sich auf und ist am Schluß nur noch hellgelb. Zur völligen Entfärbung fügt man noch etwas *Zinkstaub* hinzu. Die Phenylhydrazinsulfosäure fällt größtenteils schon in der Hitze in weißen glänzenden Schuppen aus. Man läßt über Nacht erkalten, saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet im Dampftrockenschrank.

*Ausbeute*: 106 g = ca. 94% der Theorie.

Durch Eindampfung der Mutterlauge auf das halbe Volumen lassen sich noch einige Gramm Phenylhydrazinsulfosäure gewinnen.

b) p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon.



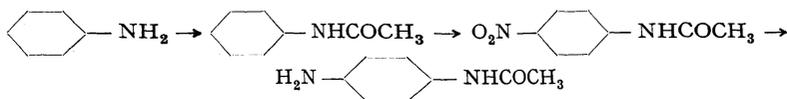
Man löst 18,8 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) *Phenylhydrazinsulfosäure* in 50 cm<sup>3</sup> kaltem *Wasser* unter Zusatz von 6 g calc. *Soda*. Man filtriert und neutralisiert einen etwaigen Überschuß an Soda durch verdünnte Salzsäure, bis die Lösung auf Lackmus neutral reagiert. Man läßt nun unter Rühren in der Kälte 13 g *Acetessigester* langsam zutropfen, erwärmt dann auf 100° und rührt  $\frac{3}{4}$  Stunden bei dieser Temperatur. Man läßt unter Rühren erkalten, säuert mit 18 cm<sup>3</sup> konz. *Salzsäure* an, saugt die ausfallende Pyrazolonsulfosäure ab und wäscht mit kaltem Wasser aus. Man erhält nach dem Trocknen etwa 24 g eines schwach gelblichen Pulvers = ca. 94% der Theorie.

Technische Bemerkungen: Die Phenylmethylpyrazolonsulfosäure dient z. B. zur Herstellung des Echtlichtgelb G von BAYER (s. d. S. 252). Auch das Phenylmethylpyrazolon selbst (aus Phenylhydrazin und Acetessigester) sowie zahlreiche seiner Derivate sind wertvolle Komponenten zum Aufbau von namentlich gelben Azofarbstoffen, die größtenteils durch sehr gute Echtheitseigenschaften ausgezeichnet sind.

Phenylmethylpyrazolon ist außerdem ein äußerst wichtiges Ausgangsmaterial für pharmazeutische Produkte (Antipyrin, Pyramidon usw.).

<sup>1</sup> *Trockene* Diazosulfanilsäure kann heftig explodieren!

## p-Aminoacetanilid aus Anilin.



## a) Acetanilid aus Anilin.



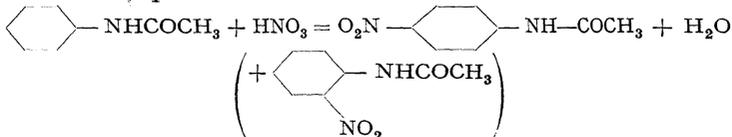
Apparatur: Im Ölbad stehender, halblitriger Rundkolben, der durch eine gut wirkende Fraktionierkolonne hindurch mit einem absteigenden Kühler verbunden ist. Die Kolonne ist zweckmäßig von der S. 321 beschriebenen Art; sie enthält eine mindestens 20 cm hohe Schicht von Glasringen, ist im unteren Teil isoliert und oben mit einem Dephlegmator versehen, der durch einen durchgesaugten oder durchgeblasenen Luftstrom gekühlt werden kann.

Man vermischt im Reaktionskolben 186 g (2 Mol) *Anilin* mit 180 g (3 Mol) *Eisessig*, gibt ein Siedesteinchen dazu — das Gemisch neigt sehr zu Siedeverzug — und bringt im Ölbad zum gelinden Sieden (Ölbadtemperatur 150—160°). Sobald die Kolonne durchwärmt ist und die Dämpfe bis zum Dephlegmator gelangen, leitet man durch letzteren einen ziemlich raschen Luftstrom, damit ein erheblicher Teil der Dämpfe kondensiert wird und in die Kolonne zurücktropft und nur eine ganz langsame Destillation erfolgt bei einer höchstens 2° über dem Siedepunkt des Wassers liegenden Temperatur. Nach etwa einer Stunde hört die Destillation unter den genannten Bedingungen fast gänzlich auf. Man steigert nun die Temperatur des Ölbad langsam innerhalb 1 Stunde auf 190° und hält sie auf dieser Höhe, bis auch bei dieser Temperatur die Destillation bei höchstens 102° praktisch aufhört. Es sind bis dahin etwa 45—50 g Destillat übergegangen, das aus 30—40%iger Essigsäure besteht. Man gibt nun weitere 60 g (1 Mol) *Eisessig* in den Kolben und hält die Temperatur des Ölbad weiter auf 180—190°. Es tritt wiederum eine langsame Destillation bei 100—102° ein, die etwa 1 Stunde anhält. Die Acetylierung ist dann zur Hauptsache vollzogen. Um sie ganz zu Ende zu führen, erhöht man die Temperatur des Ölbad langsam weiter, schließlich bis auf 220°, wobei auch die Temperatur der übergehenden, immer wasserärmer werdenden Dämpfe schließlich etwa 110° erreicht. Man setzt das Erwärmen so lange fort, bis in einer Probe des Reaktionsgemisches keine Spur Anilin mehr nachweisbar ist. Zur Prüfung nimmt man einen Tropfen des Reaktionsgemisches mit dem Glasstab in ein Reagenzglas, verrührt mit einem Stückchen Eis und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure und fügt einige Tropfen einer verdünnten Nitritlösung zu. Ist noch Anilin vorhanden, so entsteht daraus Diazobenzol, das beim Eingießen in eine sodahaltige R-Salzlösung eine intensive orangefarbene Färbung gibt. Sobald bei dieser Probe gar keine Färbung mehr auftritt, läßt man das

Ölbad auf etwa 180° erkalten, entfernt die Fraktionierkolonne und destilliert den Rest der Essigsäure im Vakuum bei einer Ölbadtemperatur von 180° vollständig ab, wobei man zweckmäßig durch die Kapillare etwas Luft einsaugt. Nach beendeter Destillation gießt man den Rückstand noch heiß in eine Porzellanschale oder auf ein Kupferblech, wo er beim Erkalten zu einem festen Kristallkuchen erstarrt, der farblos ist, wenn es das angewandte Anilin auch war, und der den richtigen Schmelzpunkt von 114—115° zeigt. Ausbeute mindestens 265 g = 98% der Theorie.

Zur Nitrierung kann das Rohprodukt direkt verwendet werden. Für pharmazeutische Zwecke, wo ganz besondere Reinheit verlangt wird, kann es durch Umkristallisieren aus kochendem Wasser in völlig farb- und geruchlosen glänzenden Blättchen erhalten werden.

b) p-Nitroacetanilid aus Acetanilid.



135 g (1 Mol) feinstgemahlene, trockne *Acetanilid* werden unter Rühren in 540 g konz. *Schwefelsäure* (66° Bé) eingetragen, die sich in einem mit gut schließendem Deckel sowie mit Thermometer und Tropftrichter versehenen Gußeisenbecher (vgl. Abb. 19) oder auch in einem Dreihalskolben befinden. Die Temperatur soll nicht über 25° steigen, da sonst Verseifung eintreten kann. Das *Acetanilid* löst sich in 1—2 Stunden vollständig klar auf. Erst wenn dies eingetreten ist, läßt man aus dem Tropftrichter unter lebhaftem Rühren und unter sehr guter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch<sup>1</sup> 105 g *Salpetersäure* von 62% (40° Bé), gemischt mit 105 g *Schwefelsäure* 66° Bé, innert etwa 1 Stunde zutropfen. Die Nitrierungstemperatur darf 2—3° nicht übersteigen; zweckmäßig hält man sie noch tiefer, auf etwa —5°, da sich um so weniger o-Nitroverbindung bildet, je tiefer die Temperatur ist. Bei richtigem Arbeiten kommt man, wie häufig in der Farbentechnik, mit der theoretischen Menge *Salpetersäure* aus. Ein *kleiner* Überschuß schadet aber nicht, weil eine zweite Nitrogruppe verhältnismäßig schwer in das Molekül eintritt. Wenn alles gemischt ist, läßt man noch etwa 3 Stunden bei ungefähr 0° rühren und prüft dann mit dem Nitrometer (vgl. S. 71), ob die *Salpetersäure* bis auf den angewandten minimalen Überschuß verbraucht ist. Ferner überzeugt man sich, daß eine Probe des Gemisches, in Wasser gegossen und mit Natronlauge gekocht, keinen Anilingeruch mehr zeigt.

Sobald dies der Fall ist, gießt man die Reaktionsflüssigkeit unter

<sup>1</sup> Um eine gut wirkende Kältemischung zu erhalten, ist es unbedingt nötig, die Bestandteile (3 Teile zerkleinertes Eis auf 1 Teil Kochsalz) *abzuwiegen* und gut durchzumischen.

gutem Rühren auf ein Gemisch von 350 g *Wasser* und 350 g *Eis*. Das Nitroacetanilid fällt sofort aus, und man kann es schon nach 1 Stunde, ohne etwas zu verlieren, abfiltrieren. Man wäscht es sehr gründlich mit *Wasser* aus, schlemmt es dann mit 700 cm<sup>3</sup> *Wasser* wieder an, versetzt mit so viel *Soda*, daß Lackmuspapier deutlich gebläut wird und kocht auf.

Durch diese Behandlung wird nur das o-Nitroacetanilid verseift. Man filtriert bei 50° ab und wäscht gut mit *Wasser* aus.

Die *Ausbeute* an so behandeltem Produkt beträgt gegen 90% der Theorie.

Die Verseifung des Acetylderivats erfolgt immer mit Natronlauge. Man schlemmt das Nitroacetanilid als feuchten Preßkuchen mit dem gleichen Gewicht an *Wasser* an und kocht die Suspension mit 200 g *Natronlauge* von 35%. Die Reaktion soll immer deutlich alkalisch sein. Nach ungefähr 3 Stunden löst sich eine Probe klar in 15%iger Salzsäure, was vollständige Verseifung anzeigt. Dann läßt man auf 40° erkalten und filtriert ab. Das Produkt wird sorgfältig mit kaltem *Wasser* ausgewaschen und ist chemisch rein.

*Ausbeute* aus 93 g Anilin ca. 100 g p-Nitranilin.

#### c) p-Aminoacetanilid aus p-Nitroacetanilid.

Diese Azokomponente wird aus dem Nitroacetanilid durch neutrale Reduktion, auf fast gleiche Weise, wie wir schon einige Male sahen, erhalten. In einem Eisenbecher mit Schraubenrührer (vgl. Abb. 17) werden 250 g gemahlene *Gußspäne* mit 15 cm<sup>3</sup> *Essigsäure* von 40% und 500 cm<sup>3</sup> *Wasser* einige Minuten lang kräftig gekocht. Dann gibt man das aus 1 Mol Acetanilid erhaltene, feuchte *Nitroacetanilid* in kleinen Portionen unter stetem Quirlen und Kochen so langsam zu, daß die Lösung auf Filterpapier immer farblos erscheint. Ist alles eingetragen, so kocht man noch 10 Minuten und ersetzt immer das verdampfende *Wasser*. Dann gibt man sehr vorsichtig bei 70° so viel *Soda* hinzu, daß eine minimale alkalische Reaktion entsteht. Man kann die ganze, aus 93 g Anilin erhaltene Menge leicht in 20 Minuten reduzieren. Kocht man beim Abstumpfen oder gibt man zu viel *Soda* zu, so wird das Aminoacetanilid leicht verseift. Es gelingt bei 70° aber nicht, das in Lösung gegangene Eisen vollkommen zu fällen, wie es durchaus nötig ist. Daher fällt man den Rest des Metalls mit möglichst wenig *Schwefelammonium*, bis ein Tropfen auf Filterpapier mit Schwefelalkali farblos bleibt. Erst dann darf man abfiltrieren.

Die von Eisen und Eisenoxyd getrennte Lösung wird nun auf offener Flamme auf 400 cm<sup>3</sup> verdampft. Beim Abkühlen scheidet sich das Aminoacetanilid in prächtigen langen Nadeln aus. Die *Ausbeute* aus 93 g Anilin beträgt rund 75 g reine Base. Die Mutterlauge, welche immer ca. 15% unreinere Ware enthält, wird nach eintägigem Stehen weiter eingedampft und noch einmal zur Kristallisation gestellt.

Das so erhaltene Produkt ist für die Technik genügend rein. Will man es aber ganz reinigen, so kann man es noch einmal aus der sechsfachen Menge Wasser umkristallisieren, vorteilhaft mit etwas Tierkohle. Die im großen im Vakuum eingedampften Brühen geben aber ohnehin ein reineres Aminoacetanilid.

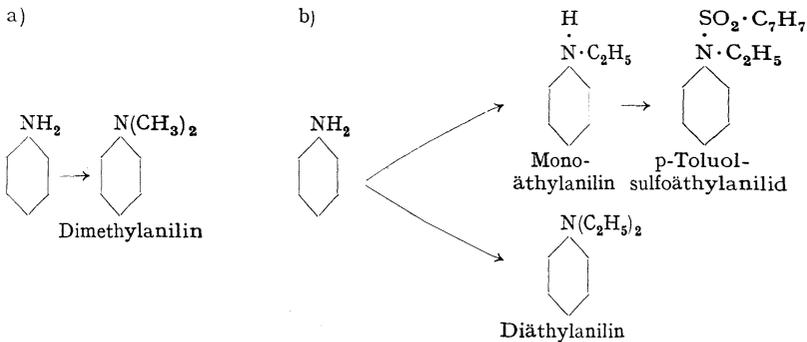
Durch Verseifung des Aminoacetanilids, genau wie beim Nitranilin, erhält man das ebenfalls viel verwendete p-Phenylendiamin. Es ist stark oxydabel und wird daher entweder bei völligem Luftabschluß oder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseift. Es kann auch durch Reduktion des p-Nitranilins gewonnen werden und dient hauptsächlich zur Erzeugung brauner Töne durch Oxydation auf der Faser.

Technische Bemerkungen: In der Technik verwendet man zur Darstellung des p-Nitranilins statt des Acetanilids das billiger einstehende Formanilid, das bei sehr tiefer Temperatur ( $-20^{\circ}$ ) nitriert wird, um die Bildung des o-Isomeren möglichst zurückzudrängen. Das als Nebenprodukt entstehende o-Nitranilin wird natürlich auch gewonnen; es findet in der Azofarbenfabrikation beschränkte Anwendung, besonders für Pigmentfarbstoffe (Hansagelb 5 G, Litholechtgelb R). Die Verseifung des Nitroformanilids erfolgt mit der berechneten Menge Natronlauge; aus dem dabei entstehenden Natriumformiat wird die Ameisensäure zurückgewonnen. In dieser Form deckte das Verfahren früher allein den sehr großen Bedarf an p-Nitranilin. Heute ist es durch die Darstellungsmethode aus p-Nitrochlorbenzol und Ammoniak (siehe S. 90) fast ganz verdrängt worden. Je nach der Marktlage ist das eine oder das andere der beiden Verfahren vorteilhafter.

### Dimethylanilin.

(Diäthyl- und Äthylbenzylanilin.)

Zur Darstellung von Dimethylanilin verwendet man einen eisernen Autoklaven mit gußeisernem Einsatz von 60 Atm. Arbeitsdruck mit Ölbad, Manometer usw. Der für die Alkylierung gebrauchte Methylalkohol (Holzgeist) darf keine Spuren von Aceton oder Äthylalkohol enthalten, weil durch solche Verunreinigungen der Druck ins Ungemessene gesteigert wird. Er muß daher mit der Jodoformreaktion auf seine Reinheit geprüft werden.



93 g reines *Anilin* werden mit 105 g reinem *Methylalkohol* und 9,4 g 94%iger (66° Bé) *Schwefelsäure* gemischt. Man verschließt den Autoklaven und heizt das Ölbad auf 200°. Der Druck steigt auf ca. 30 Atm., und man beläßt während 6 Stunden auf 215°. Dann läßt man erkalten und versetzt das Gemisch mit 25 g 30%iger *Natronlauge*. Um die teilweise gebildeten Sulfate von Ammoniumbasen, welche sich erst bei höherer Temperatur in Schwefelsäure, Alkohol und tertiäres Amin zersetzen, spalten zu können, muß noch einmal während 5 Stunden im Autoklaven auf 170° erhitzt werden.<sup>1</sup> Nachher wird der Autoklaveninhalt mit Wasserdampf übergetrieben, das Dimethylanilin mit *Kochsalz* ganz aus der wässrigen Lösung abgeschieden, im Scheidetrichter getrennt und darauf mit einer kleinen Kugelkolonne destilliert. Es wird fast chemisch rein als farblose Flüssigkeit erhalten, enthält jedoch immer wenig Monomethylanilin.

Die *Ausbeute* beträgt 117 g, Siedep. 192°.

Die Reinheit kann geprüft werden, indem man 4 cm<sup>3</sup> des Dimethylanilins mit 2 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid mischt. Dabei darf die Temperatur höchstens um 1° steigen (Essigsäureanhydridprobe).

*Diäthylanilin*. Die Darstellung von Diäthylanilin ist im Laboratorium ebenfalls sehr einfach. Sie darf jedoch nur im Emailleautoklaven vorgenommen werden, weil an Stelle von Schwefelsäure Salzsäure tritt. Äthylalkohol wird nämlich durch Schwefelsäure einfach in Wasser, Kohle und Äthylen gespalten.

130 g trockenes, *salzsaures Anilin* werden mit 140 g 95%igem *Alkohol* im emaillierten Autoklaven während 8 Stunden auf 180° erhitzt. Der Druck steigt bis 30 Atm. Hat man einen sehr starken Autoklaven, so kann mit Vorteil auf 200° erhitzt werden, dabei entstehen aber Drucke bis zu 55 Atm. Dann wird der Autoklaveninhalt in einen Glaskolben gebracht, Sprit und Äthyläther abdestilliert und das verbleibende Gemisch von Mono- und Diäthylanilin mit 110 g *Natronlauge* von 30% versetzt. Nachher verrührt man diese Masse mit ca. 40 g *p-Toluolsulfchlorid* kräftig bei gewöhnlicher Temperatur. Dadurch wird das Monoäthylanilin in das Toluolsulfoäthylanilid übergeführt, welches nicht dampfflüchtig ist. Man kann also das Diäthylanilin völlig rein abtreiben. Durch die Essigsäureanhydridprobe wird auf Reinheit geprüft und die Toluolsulfonierung, wenn nötig, wiederholt.

*Ausbeute* ca. 120 g.

Das zurückbleibende Toluolsulfoderivat kann mit konz. *Schwefelsäure* verseift und das Monoäthylanilin gewonnen werden.

Die oben angegebene Methode für die Gewinnung des Dimethyl- und des Diäthylanilins ist nicht sehr befriedigend, aber für einfache Betriebe empfehlenswert. Eine billigere und rationellere Herstellungsweise besteht darin, weniger Alkohol und Säure zu verwenden und das erhaltene Gemisch direkt mit *Natronlauge* zu verseifen. Das Monoalkylderivat wird dann, ohne es von der dialkylierten Base zu trennen, mit Benzylchlorid in das Alkylbenzylderivat verwandelt. Dieses siedet viel höher als das Dialkylderivat und läßt sich von ihm leicht durch einfache fraktionierte Destillation im Vakuum trennen. Man kann z. B. wie folgt verfahren:

*Äthylbenzylanilin*: 260 g trockenes *Anilinchlorhydrat* werden mit 150 g *Alkohol* während 12 Stunden im emaillierten Autoklaven auf 200° erhitzt. Druck 21 Atm. Man arbeitet wie vorstehend bei Diäthylanilin angegeben (jedoch ohne Behandlung

<sup>1</sup> Die Bildung von quaternären Ammoniumbasen wird ganz besonders bei der Darstellung von Äthylbenzylanilin und Methylbenzylanilin beobachtet.

mit p-Toluolsulfochlorid) auf. Das erhaltene Basengemisch wiegt 230 g; es ist praktisch frei von Anilin und enthält etwa 38% Diäthyl- und 62% Monoäthylanilin.

100 g dieses Gemisches werden in einem mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter versehenen, halblitrigen Dreihalskolben mit 60 g kalz. Soda vermischt, die man mit einigen Tropfen Wasser anfeuchtet. Unter lebhaftem Rühren wärmt man auf 50° auf und läßt bei dieser Temperatur aus dem Tropftrichter langsam 68 g Benzylchlorid zutropfen (ca. 5% Überschuß, berechnet auf die vorhandene Menge Monoäthylanilin; letztere ist durch Bestimmung der Dichte des Gemisches zu ermitteln; siehe Zahlentafel S. 131). Nachdem alles Benzylchlorid zugesetzt ist, steigert man die Temperatur auf 100° und läßt dabei so lange rühren, bis gar keine Gasentwicklung mehr zu sehen ist (ca. 3 Stunden). Man gießt dann in Wasser, um die anorganischen Salze zu entfernen, hebt die Ölschicht ab und fraktioniert im Vakuum. Beim großen Unterschied der Siedepunkte gelingt die Trennung leicht. Man erhält die im Ausgangsgemisch vorhanden gewesenen 38 g Diäthylanilin fast quantitativ zurück und daneben etwa 100 g Äthylbenzylanilin.

Die Trennung des Mono- und Diäthylanilins kann auch derart erfolgen, daß man das Gemisch der Basen mit konz. Salzsäure versetzt. Das Chlorhydrat des Monoäthylanilins kristallisiert aus und wird zentrifugiert; daraus wird die Hauptmenge des Monoäthylanilins als solches gewonnen. Das übrigbleibende Gemisch kann nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren mit Benzylchlorid und Soda in Diäthylanilin und Äthylbenzylanilin übergeführt werden.

Technische Bemerkungen: Das Anheizen eines großen Autoklaven im Fabrikbetriebe, das 4—6 Stunden dauert, darf nur sehr vorsichtig geschehen. Sowie eine Temperatur von ca. 190° erreicht ist, steigt der Druck von selbst rasch von 10 auf 30 Atm. Nach beendeter Reaktion wird der überschüssige Methylalkohol samt dem Äther abgeblasen, und die Dämpfe werden kondensiert. Die Spaltung der quartären Ammoniumbase erfolgt in sehr großen Kesseln in Mengen von 3000—5000 kg Dimethylanilin.

Es gibt verschiedene Methoden, um zu bestimmen, wieviel Monoäthyl- und Diäthylanilin in einem gegebenen Gemische enthalten sind. Die eine Methode findet man in LUNGES Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., Bd. IV, S. 625. Sie beruht auf der Bestimmung der Temperaturerhöhung beim Vermischen einer vorgeschriebenen Menge des Basengemisches mit einer genau gemessenen Menge reinen Essigsäureanhydrids. Sicherer und genauer ist dagegen die Ermittlung des spez. Gew. der zu untersuchenden Base. Die kleine nachfolgende Tabelle erlaubt es, sofort aus dem Volumgewichte (bei 15° C) die Mengenverhältnisse mit absoluter Sicherheit zu ermitteln. Bedingung ist natürlich, daß gar kein unverändertes Anilin vorhanden sei. Dies ist bei der S. 129 beschriebenen Arbeitsweise der Fall.

Die Trennung erfolgt auch im Laboratorium bei größeren Mengen (von 1 kg an) verhältnismäßig glatt durch fraktionierte Destillation. Man verwende z. B. eine Kolonne von 1 m Höhe und 5 cm lichter Weite, die mit Glasröhrchen (nach RASCHIG) gefüllt ist, die 1 cm lang und breit sind. Die Röhrchen ruhen auf einem möglichst weiten Drahtnetz, damit die Flüssigkeit ungehindert zurückfließen kann. Die Kolonne ist bis zu den obersten 10 cm mit Asbestpapier isoliert. Als Destillationsgefäß verwendet man eine Kupferflasche, da diese ein ruhiges Sieden gestattet.

Die spezifischen Gewichte des Mono- und des Diäthylanilins sind:

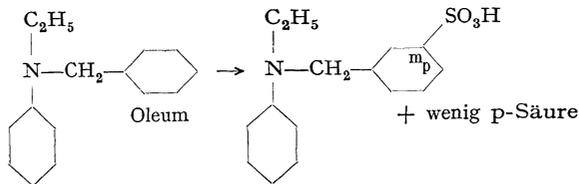
Monoäthylanilin bei 15° C	0,9643	Siedepunkt	204°;
Diäthylanilin	„ 15° C 0,9389	„	214°.

Die Zahlen der Zahlentafel sind ein klein wenig verschieden von den in der Literatur angegebenen, beruhen aber auf eigenen Versuchen (Herr dipl. Chem. G. WIDMER).

Prozent Diäthylanilin aus der Dichte der Gemische von Mono- und Diäthylanilin bei 15° C.

Dichte	Diäthylanilin %	Dichte	Diäthylanilin %	Dichte	Diäthylanilin %
0,9646	0	0,9565	33,2	0,9470	70,0
0,9643	1	0,9560	35,2	0,9465	71,9
0,9640	2,3	0,9555	37,2	0,9460	73,8
0,9637	3,7	0,9550	39,1	0,9455	75,6
0,9634	4,8	0,9545	41,0	0,9450	77,5
0,9630	6,4	0,9540	43,0	0,9445	79,4
0,9626	8,2	0,9535	45,0	0,9440	81,3
0,9622	9,8	0,9530	47,0	0,9435	83,2
0,9618	11,6	0,9525	48,9	0,9430	85,0
0,9614	13,3	0,9520	50,8	0,9425	86,7
0,9610	15,0	0,9515	52,7	0,9420	88,4
0,9605	17,0	0,9510	54,7	0,9415	90,2
0,9600	19,1	0,9505	56,7	0,9410	92,1
0,9595	21,2	0,9500	58,6	0,9405	93,9
0,9590	23,3	0,9495	60,4	0,9400	95,6
0,9585	25,3	0,9490	62,3	0,9395	97,4
0,9580	27,3	0,9485	64,2	0,9390	99,2
0,9575	29,2	0,9480	66,1	0,93875	100,0
0,9570	31,2	0,9475	68,0		

Äthylbenzylanilinsulfosäure.<sup>1</sup>



In einen Glaskolben mit Rührer gibt man 150 g *Monohydrat* und tropft dazu vorsichtig im Laufe von 15 Minuten 150 g *Äthylbenzylanilin*, wobei die Temperatur durch Außenkühlung unter 50° C gehalten werden soll. Darauf tropft man 150 g *Oleum* von 60% SO<sub>3</sub>-Gehalt hinzu und erwärmt so lange auf 60°, bis eine kleine mit Wasser verdünnte Probe mit verdünnter Sodalösung keine Trübung mehr ergibt. Dies dauert ungefähr 3 Stunden. Darauf gießt man die Reaktionsmasse in 1 l *Wasser*. Nach 12 Stunden hat sich die freie Sulfosäure ausgeschieden. Diese wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Man erhält auf diese Weise eine reine Fraktion von ungefähr 72% der Theorie. Die schwefelsäurehaltige Mutterlauge kann mit *Kalk* neutralisiert, in das Natriumsalz umgewandelt (Zusatz von *Glaubersalz*) und nach Filtration des Gipses auf 400 cm<sup>3</sup> eingedampft werden. Beim Ansäuern erhält man — oft erst durch Kratzen an der Glaswand oder durch Impfen — eine zweite

<sup>1</sup> Vgl. BLANGEY, FIERZ und STAMM, *Helv. chim. Acta* 25, 1162.



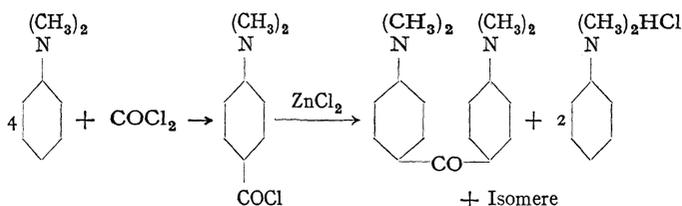


die bei 101—103° schmelzen. In Essigsäure lösen sie sich mit tiefblauer Farbe, in überschüssiger Mineralsäure farblos.

Das Hydrol läßt sich auch, wenn auch weniger vorteilhaft, durch alkalische Reduktion von MICHLERS Keton erhalten. Die Hydroxylgruppe des Hydrols ist außerordentlich reaktionsfähig; sie wird z. B. schon durch Kochen mit Alkohol äthyliert. Die technische Bedeutung des Hydrols beruht auf seiner leichten Kondensierbarkeit mit den verschiedensten aromatischen Verbindungen zu Leukoverbindungen von Triphenylmethanfarbstoffen. Vgl. Darstellung von Wollgrün S. 291.

### Tetramethyl-p,p'-diaminobenzophenon.

MICHLERS Keton.



Die Kondensation von Dimethylanilin mit Phosgen verläuft nicht einheitlich, indem sich neben dem p,p'-Produkt beträchtliche Mengen an o,o'- und o,p'-Kondensationsprodukt bilden. Das zu dieser Reaktion benötigte Phosgen wird einer Phosgenbombe entnommen.<sup>1</sup>

Man nimmt einen kleinen Überschuß an Dimethylanilin, um sicher zu sein, daß alle gebildete Salzsäure an das Dimethylanilin gebunden wird.

In 4,3 Mol reines trockenes *Dimethylanilin* (520 g) werden in einem Glaskolben unter gutem Rühren 1 Mol *Phosgen* (99 g) eingeleitet, wobei die Temperatur nicht über 24° steigen soll. Man überzeugt sich durch regelmäßige Wägungen, wieviel Phosgen aufgenommen wurde. Nach beendetem Einleiten rührt man während 24 Stunden bei 24—28° und prüft dann, ob der Geruch des Phosgens verschwunden ist. Falls noch Phosgen vorhanden ist, gibt man weitere 10 g Dimethylanilin hinzu und wartet einige Stunden.

Nun gibt man 40 g feinkörniges *Chlorzink* hinzu und rührt während 2—3 Stunden, damit alles Chlorzink in Lösung geht. Darauf erhöht man die Temperatur vorsichtig im Laufe von 2 Stunden auf 55° und läßt dann 12 Stunden bei dieser Temperatur stehen. Schließlich rührt man noch 2 Stunden bei 80°.

Die Kondensation ist nun beendet. Man verdünnt die Reaktionsmasse mit 5 l *Wasser* und versetzt vorsichtig mit konz. *Salzsäure* (ca. 40 g), bis der Geruch von Dimethylanilin eben verschwunden ist. Unverändertes Dimethylanilin und etwas Nebenprodukte gehen in

<sup>1</sup> Siehe z. B. HEUMANN: Die Anilinfarbstoffe.

Lösung. Da das Keton von MICHLER bedeutend weniger basisch ist als das Dimethylanilin, bleibt es ungelöst zurück. Die kristallinische Ausscheidung wird nun abfiltriert und ausgewaschen. Darauf kocht man den Niederschlag mit der fünffachen Menge *Wasser* auf und setzt, falls der Geruch von Dimethylanilin wieder auftreten sollte, noch wenig konz. Salzsäure hinzu. Man filtriert nun ab und trocknet das MICHLERSche Keton bei  $100^{\circ}$ .

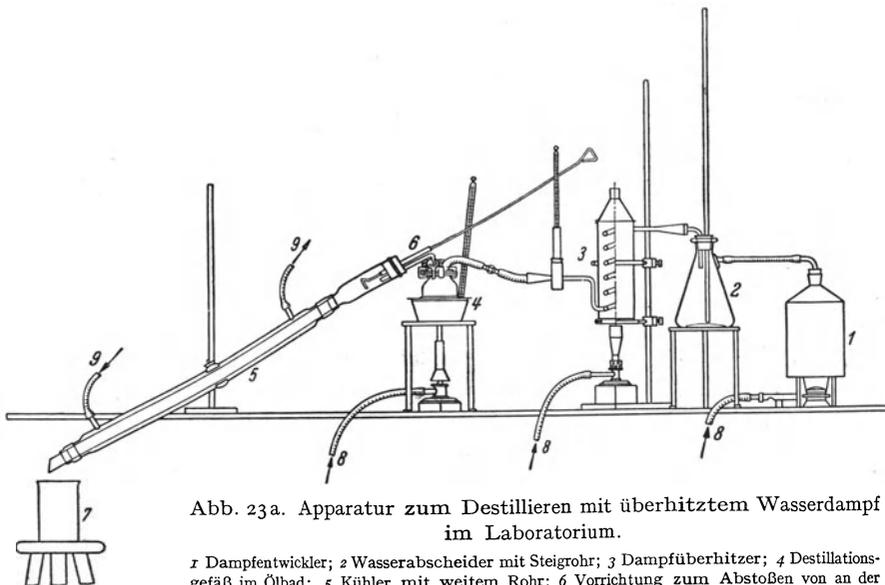


Abb. 23a. Apparatur zum Destillieren mit überhitztem Wasserdampf im Laboratorium.

1 Dampfwärmer; 2 Wasserabscheider mit Steigrohr; 3 Dampfüberhitzer; 4 Destillationsgefäß im Ölbad; 5 Kühler mit weitem Rohr; 6 Vorrichtung zum Abstoßen von an der Kühlerwand abgesetzter fester Substanz; 7 Sammelgefäß für Destillat; 8 Gasleitung; 9 Kühlwasser.

*Ausbeute:* 177 g, d. s. ungefähr 66% der Theorie.

Man kann das technisch-reine Keton gegebenenfalls aus Schwerbenzin, Siedep.  $180^{\circ}$ , umkristallisieren. Im großen erhitzt man es damit auf  $140^{\circ}$  und läßt erkalten. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen MICHLERSchen Ketons ist  $170-172^{\circ}$ .

Analog stellt man das Tetraäthylidiaminbenzo-

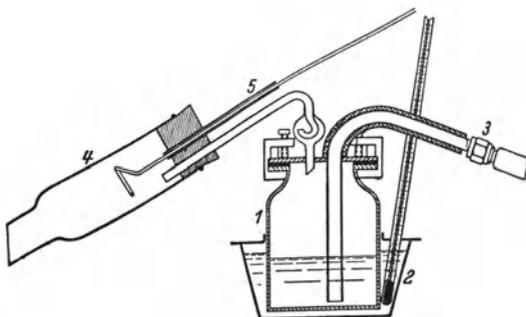


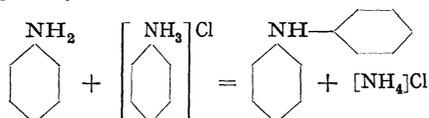
Abb. 23b. Destillationsgefäß für die Destillation mit überhitztem Wasserdampf im Laboratorium.

1 Kupferkessel; 2 Ölbad mit Thermometer; 3 Anschluß an den Dampfüberhitzer; 4 Kühler; 5 Abstoßvorrichtung.

phenon dar. Die Reinigung dieses Ketons erfolgt über das saure Sulfat, welches schön kristallisiert.

Technische Bemerkungen: Das MICHLERSche Keton und das Homologe sind wichtige Ausgangsmaterialien zur Darstellung von wertvollen Triphenylmethanfarbstoffen, wie *Viktoriablau B* und *Viktoriareinblau BO*.

### Diphenylamin aus Anilin und Anilinsalz.



Man erhitzt 93 g *Anilin* und 93 g *Anilinchlorhydrat* (Anilinsalz) in einem emaillierten Autoklaven mit emailliertem Thermometerrohr während 20 Stunden auf 230°. Der Druck steigt auf rund 6 Atm. Wenn man kein emailliertes Thermometerrohr hat, genügt es auch, einfach auf Druck zu heizen und die Außentemperatur des Ölbad zu beobachten. Diese ist ca. 25° höher als die wirkliche Innentemperatur. Nach 2 Stunden wird durch das Ventil vorsichtig das vorhandene Wasser abgelassen, da schon Spuren davon die Reaktion sehr ungünstig beeinflussen. Man wiederholt das Abblasen innerhalb 1 Stunde dreimal, dabei entweicht auch etwas Anilin und Ammoniak. Länger als 20 Stunden zu erhitzen hat keinen Wert, da sich die Ausbeute sonst nur verringern könnte. Nach dem Erkalten bringt man den Inhalt des Autoklaven in eine Porzellanschale und versetzt mit 1 l Wasser. Dann erwärmt man auf 80° und gibt *Salzsäure* von 30% hinzu, bis eben Kongoazidität eintritt. Darauf läßt man über Nacht wieder erkalten. Das rohe Diphenylamin scheidet sich als fester Kuchen aus, der leicht von der Mutterlauge getrennt werden kann, denn das Diphenylamin bildet mit der verdünnten Salzsäure kein Salz. Nach dem Abfiltrieren wird es noch einmal mit etwas Wasser geschmolzen, mit wenig Salzsäure ausgelaugt und mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Das so erhaltene Diphenylamin ist äußerst unrein.

Deshalb muß es nun mit überhitztem Wasserdampf destilliert werden. Hierfür bringt man es in das ungefähr 500 cm<sup>3</sup> fassende Destillationsgefäß und stellt die Apparatur nach Abb. 23 a und b zusammen. Das Ölbad heizt man auf 250° und setzt dann den Überhitzer mit einem gewöhnlichen FLETCHER-Ofen in Betrieb. Der Dampf muß sorgfältig entwässert werden und die Temperatur des überhitzten Dampfes soll gegen 300° betragen. Bei guter Destillation ist es ein leichtes, mit 1 Teil Wasser 1/2 Teil Base zu destillieren. Das Diphenylamin wird als fast farblose Flüssigkeit erhalten, die zu schwach gelblichen Kuchen erstarrt. Durch Abgießen des Wassers erhält man es vollkommen rein in einer *Ausbeute* von ca. 100g, Schmp. 51°.

Aus der sauren Mutterlauge können rund 35 g Anilin regeneriert werden.

Technische Bemerkungen: Die Autoklaven müssen nicht nur unten, sondern auch am Deckel emailliert sein. Spuren von Eisen oder Kupfer verringern die Ausbeute an Diphenylamin um 30—50%, wobei Harze entstehen. Die Extraktion mit Salzsäure erfolgt in Holzkufen, die Destillation mit überhitztem Wasserdampf in Apparaten wie durch Abb. 24 dargestellt ist. Zum Überhitzen verwendet man moderne Einrichtungen, wie den ausgezeichneten „HEITZMANN-Überhitzer“ u. a. m. Es ist möglich, mit einem Teil Wasser bei 230° bis einen Teil Diphenylamin überzutreiben.

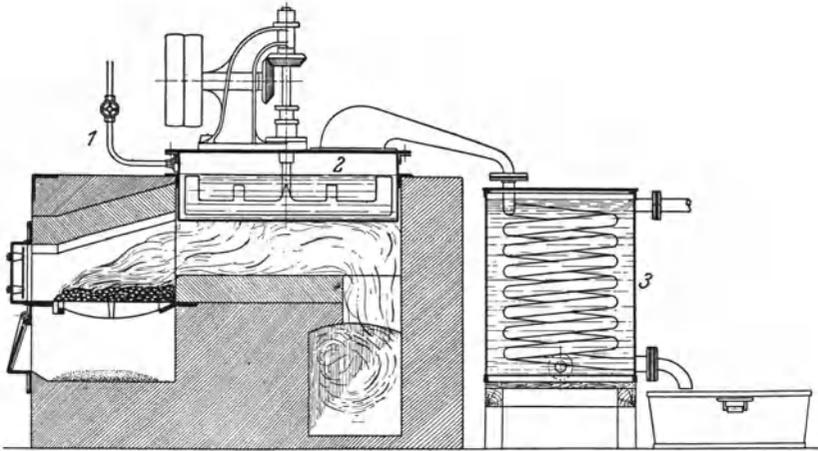
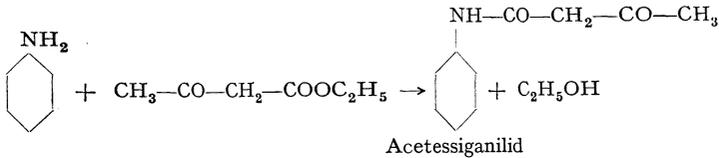


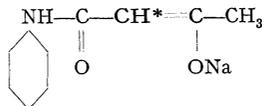
Abb. 24. Apparatur zur Destillation mit überhitztem Wasserdampf im großen. Für  $\alpha$ -Naphthylamin, Diphenylamin usw.

1 Zuleitung des überhitzten Wasserdampfes; 2 Destillationsgefäß mit langsam gehendem Rührer; 3 Kühlgefäß mit Schlange.

Acetessiganilid.



Dieses reagiert mit NaOH zu:



Bei der Kupplung mit Azokomponenten wird das H\* durch —N—N—R ersetzt.

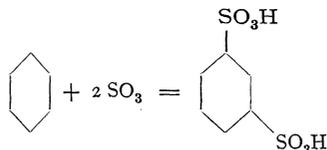
In einem Kolben mit absteigendem Kühler erhitzt man 1,2 Mol (156 g) frischdestillierten *Acetessigeste*r (Siedep. 65° bei 12 mm), 500 cm<sup>3</sup> trockenes *Toluol* und 0,5 cm<sup>3</sup> *Pyridin* auf 135°. Zu der schwachsiedenden

Flüssigkeit tropft man im Laufe von 5 Stunden 1 Mol frischdestilliertes *Anilin* (93 g), das mit 250 cm<sup>3</sup> *Toluol* und 0,5 cm<sup>3</sup> *Pyridin* gemischt ist, derart hinzu, daß immer ungefähr gleich viel Toluol abdestilliert wie zugegeben wird. Nachdem alles gemischt ist, kocht man noch 2 Stunden unter Rückfluß. Die Lösungsfarbe soll schwach grünlich und nicht rot sein. Die noch heiße Flüssigkeit läßt man in einem Becherglas erkalten, wobei sich das reine Acetessiganilid schön weiß ausscheidet. Man filtriert nach 12 Stunden ab und wäscht mit 50 cm<sup>3</sup> Toluol nach. Darauf trocknet man bei 60°. Die *Ausbeute* beträgt ungefähr 150 g, d. s. rund 85% der Theorie. Es kann vorkommen, daß sich neben dem gewünschten Anilid einige Prozente Nebenprodukte bilden. Man erkennt das ohne weiteres daran, daß sich das Acetessiganilid nicht ganz in verdünnter Natronlauge auflöst. Beim Fällen des klaren Filtrats mit verdünnter Salzsäure erhält man das Anilid chemisch rein. Schmp. 85°.

**Technische Bemerkungen:** Das Acetessiganilid dient zur Herstellung wichtiger unlöslicher Pigmentfarbstoffe, die unter dem Handelsnamen „Hansagel“ bekannt sind. Vgl. S. 254 (siehe auch Diss. EDW. ZIEGLER: Zürich 1928 sowie FIERZ-DAVID-BLANGEY: Nachtrag zu den *Künstlichen Organischen Farbstoffen*, S. 58).

## 9. Derivate der Benzolsulfosäure.

### Benzol-m-disulfosäure.



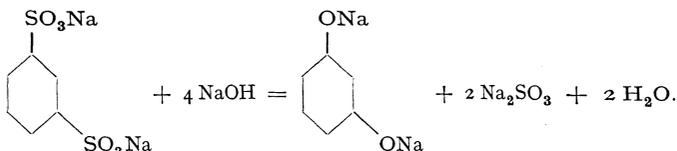
Zu 78 g (1 Mol) Benzol läßt man unter gutem Rühren inert 2 Stunden 250 g 20%iges Oleum derart zutropfen, daß die Temperatur nicht über 40—45° steigt. Dann setzt man in gleicher Weise während weiterer 2 Stunden 200 g 66%iges Oleum zu, wobei die Temperatur auf ca. 75° steigt. Schließlich erwärmt man noch 1 Stunde auf 90°. Man gießt das Reaktionsgemisch in 2 l Wasser und neutralisiert heiß unter Rühren mit ca. 400 g Kreide. Man saugt den Gipsniederschlag auf der Nutsche ab und wäscht mit Wasser gründlich aus. Das Filtrat wird dann heiß mit calc. Soda versetzt (ca. 100 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), bis Phenolphthaleinpapier eben schwach gerötet wird. Nach Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlags von CaCO<sub>3</sub> wird das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand schließlich bei 130—140° getrocknet.

*Ausbeute:* ca. 250 g oder rund 90% der Theorie.

Die Benzol-m-disulfosäure dient zur Herstellung von Phenol-m-sulfosäure und von Resorcin. Die Weitersulfurierung der Benzol-m-disulfosäure zur Trisulfosäure

gelingt, wenn man ihr Na-Salz in Gegenwart von Hg mit 66%igem Oleum einige Stunden auf ca. 250° erhitzt.

### Resorcin.



Im Einsatz des in Abb. 30 dargestellten Vakuumbackapparats werden 32 g (0,8 Mol) festes *Natriumhydroxyd* mit 20 cm<sup>3</sup> *Wasser* unter Erwärmen auf 200° gelöst, dann werden 28,2 g (0,1 Mol) des wie vorstehend erhaltenen *benzol-m-disulfosauren Natriums* eingetragen und der entstehende Brei zu einer homogenen Masse verrührt. Der Einsatz wird dann in den Backapparat eingesetzt. Zuerst wird bei 200° im Vakuum das Wasser entfernt, dann wird die Temperatur auf 320° gesteigert und unter einem Druck von 12—15 mm 6 Stunden auf dieser Höhe gehalten. Nach dem Erkalten löst man den erhaltenen Kuchen in wenig heißem Wasser, säuert mit *konz. Salzsäure* bis zur starken Bläuung von Kongopapier an und vertreibt das in Freiheit gesetzte SO<sub>2</sub> durch Kochen. Die — wenn nötig filtrierte — Lösung wird dann im KUTSCHER-STEUDELschen Extraktionsapparat erschöpfend mit *Äther* extrahiert, d. h. bis eine Probe mit FeCl<sub>3</sub> keine Färbung mehr gibt. Der Ätherextrakt wird mit entwässertem *Natriumsulfat* getrocknet und nach dem Verjagen des Lösungsmittels der Rückstand im Vakuum destilliert. Unter 12 mm Druck gehen bei etwa 80° ca. 0,5 g *Phenol* über, das man für sich aufhängt, dann bei 156—159° ca. 8,5 g rein weißes *Resorcin* vom Schmp. 109—110°.

*Ausbeute:* ca. 75—80% der Theorie.

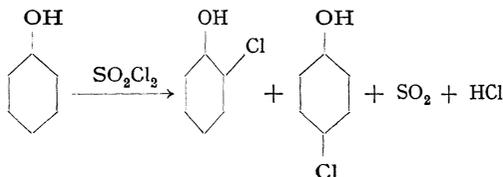
Die Alkalischemelze der Benzol-m-disulfosäure führt nur in Abwesenheit von Wasser zu Resorcin. Mit wässriger Natronlauge unter Druck erhält man Phenol-sulfosäure und, wenn man die Temperatur weiter steigert, Phenol und Zersetzungsprodukte, aber kein Resorcin. Die Bildung von etwas Phenol als Nebenprodukt läßt sich nicht völlig vermeiden.<sup>1</sup>

Die Schmelze erfolgt am besten im Vakuum, zweckmäßig in dem zum Sulfieren von Aminen nach dem Backverfahren gebräuchlichen Vakuumbackapparat. Beim Eindampfen der wasserhaltigen Schmelze schäumt die Masse; damit das Abzugsrohr dabei nicht verstopft wird, soll es genügend weit sein, und der Einsatz darf nicht mehr als zur Hälfte gefüllt werden. Zur Erzielung guter Ausbeuten ist es notwendig, etwa das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge an NaOH, also 8 Mol auf 1 Mol benzoldisulfosaures Natrium, zu verwenden.

<sup>1</sup> Vgl. FIERZ und STAMM: *Helv. chim. Acta* 25, 364.

## 10. Derivate des Phenols.

## o- und p-Chlorphenol aus Phenol.



Die beiden Isomeren werden nach der Methode von DUBOIS (1866) nebeneinander bei der Einwirkung von überschüssigem Sulfurylchlorid auf Phenol erhalten. Sie werden durch fraktionierte Destillation getrennt.

380 g Phenol (4 Mol).

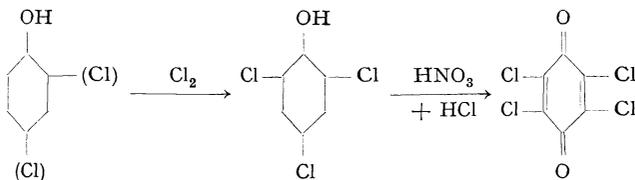
610 g Sulfurylchlorid ( $4\frac{1}{2}$  Mol).

In einem mit Rührwerk, Thermometer, Tropftrichter und Gasabzugsrohr versehenen Dreihalskolben von 1 l Inhalt wird zum geschmolzenen Phenol innerhalb 12 Stunden das Sulfurylchlorid zugetropft. Die Temperatur wird dabei auf 20–25° gehalten. Man rührt noch 5 Stunden bei 10° und bläst 12 Stunden lang Druckluft durch das Gemisch.

Dieses wird hierauf unter Benutzung eines Fraktionieraufsatzes im Vakuum destilliert. Unter 20 mm Druck geht bei 75–90° das o-Chlorphenol, bei 110–115° das p-Isomere über. Man erhält ungefähr 130 g o-Chlorphenol (25%) und 320 g p-Chlorphenol (ca. 62%).

Bemerkungen: Freies Chlor wirkt auf Phenol so energisch ein, daß sofort Trichlorphenol (neben unverändertem Phenol) entsteht. Monochlorphenol kann man auch erhalten, wenn man zu einer Lösung von Phenol in Natronlauge unter Kühlung die berechnete Menge Natriumhypochloritlösung zutropft und dann ansäuert; dabei entsteht aber hauptsächlich o-Chlorphenol.

Die Chlorphenole haben einen *widerwärtigen anhaltenden Geruch*, weshalb man damit vorsichtig umgehen muß!

Chloranil.<sup>1</sup>

Man bringt 47 g ( $\frac{1}{2}$  Mol) Phenol oder 65 g o- oder p-Chlorphenol und 1 l konz. techn. Salzsäure (21° Bé) in einen mit gasdicht eingesetztem Rührer (Sperrflüssigkeit konz. Schwefelsäure oder Paraffinöl), Gasleitungsrohr und Rückflußkühler versehenen zweilitrigen Dreihals-

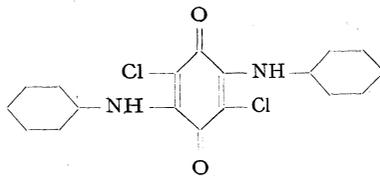
<sup>1</sup> Vgl. D. R. P. 256034, FRDL. XI, 193, R. KEMPF und H. MOHRKE.

kolben. Der Rückflußkühler wird durch ein Glasrohr direkt mit dem Abzug verbunden. Unter lebhaftem Rühren, das das Ausgangsmaterial in feinste Tröpfchen zerteilen soll, leitet man einen ziemlich kräftigen *Chlorstrom* ein, der nicht besonders getrocknet zu werden braucht, der aber zur Beobachtung seiner Geschwindigkeit doch durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure geleitet wird. Die Temperatur steigt von selbst auf etwa 40°. Nach 4 Stunden stellt man den Chlorierungskolben in ein auf 70° erwärmtes Wasserbad und leitet bei dieser Temperatur weiter Chlor ein bis zur völligen Sättigung, was etwa 20 Stunden erfordert. Mit der Zeit scheiden sich oben an der Kolbenwand und im Kühler helle Kristalle ab. Wenn kein Chlor mehr absorbiert wird, ersetzt man das Gaseinleitungsrohr durch einen Tropftrichter und läßt aus diesem bei einer Temperatur von 80—85° unter fortwährendem Rühren innert 3 Stunden 250 cm<sup>3</sup> *Salpetersäure* von 40° Bé zutropfen. Am Anfang tritt ziemlich heftige Reaktion ein, die jedoch bald nachläßt. Die Flüssigkeit färbt sich rot und die vorher abgeschiedenen Kristalle verflüssigen sich. Nach beendetem Zulaufen der Salpetersäure rührt man noch 20 Stunden bei einer Wasserbadtemperatur von 85°. Es scheiden sich allmählich schwere, blättrige, gelbe Kristalle ab. Diese werden nach dem Erkalten abgesaugt, erst mit 2 l Wasser, dann noch mit 250 cm<sup>3</sup> Alkohol gewaschen, der eine rötliche, ölige Verunreinigung entfernt. Das Produkt wird dann bei 80° getrocknet. Es schmilzt bei 285—286° und stellt praktisch reines Chloranil dar.

*Ausbeute:* 70—75 g = ca. 60% der Theorie.

**Bemerkungen:** Bei der vorstehend beschriebenen Arbeitsweise gehen alle Chlorderivate des Phenols in Chloranil über. Das Verfahren bietet daher eine Verwertungsmöglichkeit für Nebenprodukte der Phenolchlorierung (vgl. S. 140), die wegen ihrer Giftigkeit und ihres intensiven Geruches oft schwer zu beseitigende Abfallprodukte bilden.

Im Chloranil sind zwei (zueinander p-ständige) Chloratome sehr reaktionsfähig und durch die verschiedensten andern Substituenten ersetzbar. Man erhält z. B. mit Anilin leicht das 2,5-Dianilino-3,6-dichlorchinon



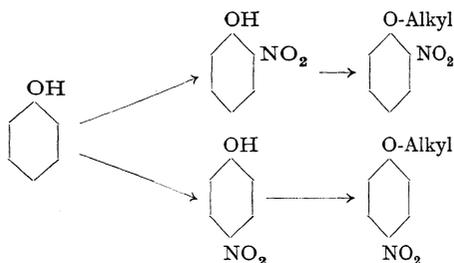
das an sich schon die Eigenschaften eines Küpenfarbstoffs für Wolle besitzt und durch Schwefelung in kräftigere, sehr echte Küpenfarbstoffe übergeführt werden kann.<sup>1</sup> Auch mit Schwefelderivaten wie Schwefelnatrium, Thiosulfat, Rhodanalkalium u. dgl. reagiert Chloranil sehr leicht, und die dabei entstehenden schwefel-

<sup>1</sup> Vgl. D. R. P. 263382, 265195/6, 270401, FRDL. XI, 257 f.; D. R. P. 236074, FRDL. X, 282, R. LESSER.

haltigen Verbindungen lassen sich z. B. mit der Thio-sulfosäure des Dimethyl-p-phenylendiamins (vgl. bei Methylenblau, S. 295) zu blauen Schwefelfarbstoffen kondensieren.<sup>1</sup> Diese Reaktion ist dadurch besonders interessant, daß sie schon in der Kälte und nach stöchiometrischen Verhältnissen vor sich geht, gerade wie die Bildung der Azofarbstoffe.

Es sei noch erwähnt, daß Chloranil im Laboratorium sehr gute Dienste leisten kann als mildes Oxydationsmittel, z. B. zur Überführung von Leukoverbindungen der Triphenylmethanreihe in die zugehörigen Farbstoffe, da es, auch im Überschuß angewandt, die letzteren nicht wieder zerstört. Technisch ist es für solche Zwecke allerdings zu teuer (vgl. S. 378).

#### o- und p-Nitrophenol und deren Alkyläther.



Man schmilzt 94 g *Phenol* mit 20 cm<sup>3</sup> Wasser und läßt das flüssige Gemisch in 150 g *Natronsalpeter*, der in 400 cm<sup>3</sup> Wasser und 250 g *konz. Schwefelsäure* gelöst wurde, eintropfen. Während des Eintropfens wird sehr gut gerührt und die Temperatur unter 20° gehalten. Wenn alles gemischt ist, rührt man noch 2 Stunden. Dann schüttet man die Mutterlauge von dem harzigen Gemisch der Nitrokörper ab und schmilzt das Harz mit 500 cm<sup>3</sup> Wasser unter Zusatz von so viel Kreide, daß die Reaktion auf Lackmus vollkommen neutral wird. Die Waschflüssigkeit wird weggegossen und das Waschen wiederholt. Nun destilliert man das rohe, von Salpetersäure befreite Nitrophenol mittels Wasserdampf mit weitem Kühler. Es gehen ca. 40 g reines o-Nitrophenol über. Der Kolbenrückstand wird dann abgekühlt und nach 24 Stunden von der Mutterlauge abfiltriert. Dann kocht man den Rückstand mit 1 l 2%iger *Salzsäure* aus und filtriert durch ein Faltenfilter ab. Aus der heißen Lösung kristallisiert das reine p-Nitrophenol in fast weißen, langen Nadeln aus. Die Extraktion kann, wenn nötig, wiederholt werden.

Die *Ausbeute* beträgt rund 40 g ortho- und ebensoviel para-Derivat. Es ist sehr schädlich, das rohe Nitrophenol mit Natronlauge zu behandeln, wie verschiedene Vorschriften angeben, da die Lauge sofort verharzend wirkt.

**Technische Bemerkungen:** Für die Destillation verwendet man im großen entweder Schlangenkühler, die in warmem Wasser stehen, damit sie nicht „einfrieren“,

<sup>1</sup> Vgl. D. R. P. 167012, FRDL. VIII, 752, P. JULIUS u. E. MÜNCH.

oder gerade Kühler, die mit warmem Wasser gespeist werden. Man erhitzt den Dampf am zweckmäßigsten auf  $110^{\circ}$ , da man dann sehr wenig braucht.

O- und p-Nitrophenol sind die Ausgangsmaterialien für das o- und p-Phenetidin, bzw. für das o- und p-Anisidin. Aus dem o-Nitroanisol stellt man das Dianisidin dar, welches die schönsten Direktblau des Handels gibt (Diaminreinblau, Chicagoblau u. a. m.).

### Alkylierung der Nitrophenole.

Nitrophenole werden ganz allgemein, wie folgt, in die Äther übergeführt:

Man löst 1 Mol des Phenols in  $400\text{ cm}^3$  Wasser, 1 Mol Natronlauge und 80 g Soda. Zu dieser Lösung gibt man  $500\text{ cm}^3$  Alkohol (Methyl- bzw.

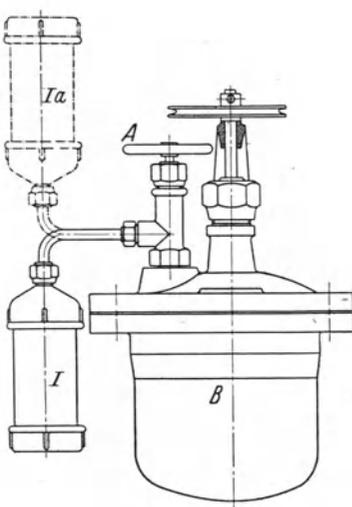


Abb. 25a. Wie man Chloralkyle in einen Laboratoriumsautoklaven einfüllt.

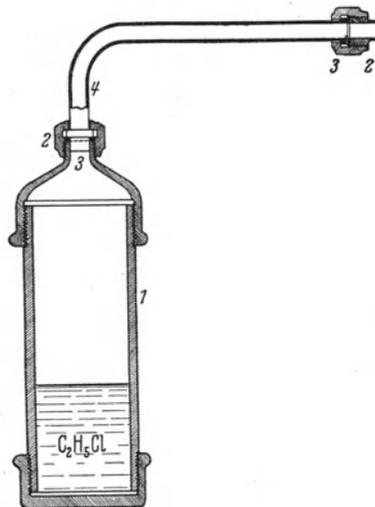


Abb. 25b. Hilfsbombe aus Gasrohr zum Einfüllen von Chloralkylen.

Äthylalkohol) von 90% und kühlt auf  $10^{\circ}$  ab. Dann fügt man 1,75 Mol *Chlormethyl* oder *Chloräthyl* hinzu.<sup>1</sup> Das Gemisch wird im Autoklaven bei 4–5 Atm. Druck unter Rühren oder Drehen 8 Stunden lang auf  $100^{\circ}$  erwärmt. Die Alkylierung ist dann beendet. Man gießt in Wasser, trennt von dem Alkyläther und rektifiziert den Spirit. Das Alkylderivat, das nun noch mit wenig Lauge und Wasser gewaschen wird, soll kein Nitrophenol mehr enthalten.

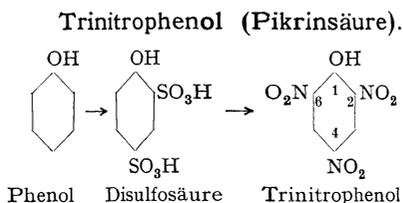
Das Arbeiten mit Chloräthyl und -methyl ist gar nicht leicht, daher gebe ich im folgenden die bequemste Arbeitsmethode kurz an. Das

<sup>1</sup> Man kann, besonders für Nitrokresole, auch folgenden Ansatz mit Vorteil verwenden: 1 Mol „Phenol“,  $600\text{ cm}^3$  Alkohol, 1,8 Mol NaOH, 1,75 Mol Chloralkyl. Kein Wasser und keine Soda!

Gemisch von Nitrophenol, Soda und Lauge mit wässrigem Alkohol wird in den Autoklaven eingefüllt und dieser verschlossen. Es ist nicht nötig, die Substanzen zu lösen. Dann wird der Autoklav mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert und mit dem Ventil wieder verschlossen. Die Verbindung mit einer kleinen Chloralkylbombe, welche aus einem Gasrohr (1) von 2 Zoll Durchmesser mit Schraubenverschluß (3) besteht, wird dann durch ein Kupferrohr (4) und einen sogenannten Raccord (2) hergestellt (Abb. 25 b). Das Chloralkyl hat man schon vorher aus einem kalten Meßzylinder in die Bombe eingefüllt, welche zu diesem Zweck in Eiswasser gestellt wurde.<sup>1</sup> Sowie die Hilfsbombe an den Autoklaven angeschlossen ist (1), dreht man sie um (1a), damit das Chloralkyl in das Verbindungsrohr ablaufen kann. Nun erwärmt man sie mit einem sehr heißen, nassen Tuch, bis man sie gerade noch berühren kann, und öffnet dann erst das Autoklavenventil A (Abb. 25 a). Das warme Chloralkyl stürzt sozusagen in das Vakuum des Autoklaven, dessen Ventil schon nach wenigen Sekunden geschlossen wird. Versuche haben ergeben, daß auf diese Weise mindestens 98% des Chloralkyls in den Apparat hineingehen. Die Bombe, in der gar kein Druck vorhanden ist, kann nun entfernt werden, und der Autoklav wird im Ölbad erwärmt, wie oben angegeben.

In der Technik alkyliert man in großen liegenden oder stehenden Kesseln (siehe Chrysophenin). Die Chloralkyle werden aus Salzsäure und Chlorzinkalkohol<sup>2</sup> dargestellt. Sie werden in großen eisernen Zylindern verschickt und in Reservoirs aufbewahrt. Zum Gebrauche füllt man sie in gewogene Stahlflaschen ab, aus denen man sie dann in das Reaktionsgefäß pumpt oder durch Erhitzen in das Steigrohr einpreßt.

Die Alkyläther des o- und p-Nitrophenols können auch aus o- bzw. p-Nitrochlorbenzol mit alkoholischem Natron dargestellt werden. Vgl. S. 95.



In den Sulfurierkessel aus Glas, Eisen oder Porzellan bringt man 94 g *Phenol* erster Qualität. Man erwärmt es unter Rühren auf 100° und fügt 300 g *Monohydrat* zu, in der Weise, daß die Temperatur unter 110° bleibt. Dann erwärmt man während 1 Stunde auf 100—110°, damit alles Phenol vollständig sulfuriert werde. Der größte Teil des Phenols wird

<sup>1</sup> Bei Verwendung von Chlormethyl löst man dieses in der gleichen Menge von gekühltem Methylalkohol und füllt diese Lösung in die Hilfsbombe ein.

<sup>2</sup> Man kann auch an Stelle des Chlorzinkes ebensogut Eisen-III-chlorid verwenden.

auf diese Weise in die Disulfosäure verwandelt. Durch äußere Kühlung mit Eis und Salz läßt man den Becherinhalt auf  $0^{\circ}$  erkalten und tropft innert ca. 3 Stunden 3,5 Mol *Salpetersäure* in der Form von 50%iger Mischsäure zu.

Mischsäure wird für den Handel aus sehr konz. Salpetersäure und ebenfalls höchst konz. Oleum dargestellt. Gewöhnlich mischt man Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48 mit Oleum von 40% in großen eisernen Kesseln mit Wasserkühlung. Im Laboratorium sollte dieses Verfahren wegen der großen Gefahr nicht ausgeführt werden. Es genügt aber für Laboratoriumszwecke auch, Salpetersäure vom spez. Gew. 1,50—1,52 mit dem gleichen Gewicht Monohydrat zu mischen.

Wenn alle Salpetersäure zu der Phenolsulfosäure getropft ist, läßt man über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erwärmt am anderen

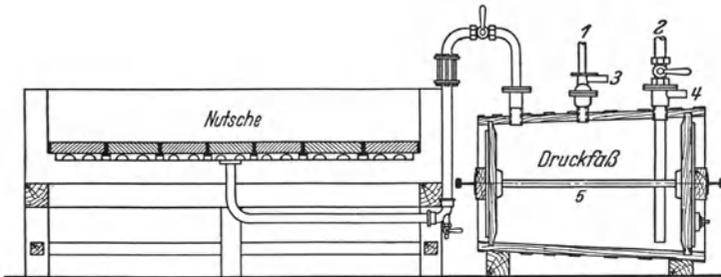


Abb. 26. Steinnutsche für stark saure Niederschläge.

1 Vakuumanschluß; 2 Abdrückrohr für das Filtrat; 3 Abluftstutzen; 4 Anschluß an das Waschwasser oder an die Kanalisation zum Entleeren; 5 Stüper.

Tag sehr langsam unter Rühren auf dem Wasserbad 1 Stunde lang auf  $30^{\circ}$ . Dann geht man auf  $45^{\circ}$ , aber nicht höher, da sich sonst die Masse plötzlich selbst erhitzen kann. Es wird dabei, wenn auch keine Explosion eintritt, alles aus dem Kessel getrieben. Bei  $45^{\circ}$  kann aber die Reaktion nicht zu Ende geführt werden. Man bringt daher einen kleinen Teil des Nitriergemisches (ca.  $50\text{ cm}^3$ ) in einen Porzellanbecher von  $1\frac{1}{2}$  l Inhalt und erwärmt ihn unter Rühren auf dem Sandbad. Die Temperatur steigt rasch auf  $110$ — $125^{\circ}$ . Dann erst tropft man unter stetem Rühren den Rest der Mischung zu dem vorgewärmten Teil, und zwar so langsam, daß kein Übersäumen vorkommen kann. Man wärmt noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $110$ — $120^{\circ}$  und tropft dann immer bei  $120^{\circ}$  so viel Wasser zu, daß eine Schwefelsäure von ca. 40% entsteht. Man braucht ca.  $700\text{ cm}^3$  Wasser, wie man sich durch einfache Rechnung überzeugen kann. Es entweichen Stickoxyde, aber bei guter Nitrierung nur wenige. Nach dem Erkalten ist die Pikrinsäure quantitativ ausgefallen, sie ist in 40%iger Schwefelsäure unlöslich. In der Mutterlauge findet sich etwas Harz und andere Zersetzungsprodukte. Man filtriert kalt durch ein Baumwollfilter und

wäscht mit kaltem Wasser aus. Die Pikrinsäure ist nach dem Auswaschen chemisch rein. Wir erhalten eine *Ausbeute* von ca. 210 g reinem Produkt.

Auf gleiche Weise stellt man das Martiusgelb (Dinitronaphthol 1.2.4) und das Naphtholgelb S (Dinitronaphtholmonosulfosäure 1.2.4.7), ferner das Dinitrokresol und andere Polynitrokörper dar. Bei genügender Konzentration des Nitrierungsgemisches kommt man fast mit der theoretischen Menge an Salpetersäure aus.

Technische Bemerkungen: Alle soeben besprochenen Flüssigkeiten sind stark sauer und müssen daher durch säurefestes Material filtriert werden. In Betracht

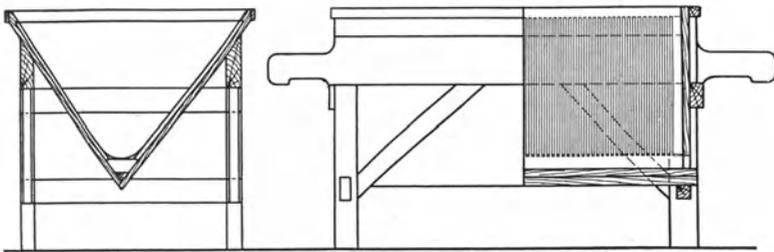
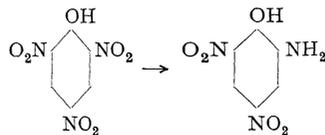


Abb. 27. Transportabler „Bockfilter“ für grobkristallisierte Niederschläge.

kommen also nur Steinnutschen (Abb. 26) oder Filtertücher aus Schießbaumwolle (Nitrofilter). Die bei der Nitrierung entweichenden salpetrigen Gase werden in Türmen mit RASCHIG-Ringen zu Salpetersäure kondensiert.

#### Pikraminsäure.



In einem Gefäß aus Glas oder Eisen, welches mindestens  $2\frac{1}{2}$  l faßt, werden 10 g *Pikrinsäure* und 10 g *Natronlauge von 35%* in 600 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst. Man erwärmt auf 55°, rührt kräftig und gibt innert 10 Minuten in dünnem Strahl 40 g *kristallisiertes*, in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gelöstes *Schwefelnatrium* hinzu. Wenn es eingelaufen ist, trägt man teelöffelweise 127,5 g pulverisierte *Pikrinsäure* ein und läßt gleichzeitig noch einmal 220 g *Schwefelnatrium* in 400 cm<sup>3</sup> Wasser innert 10 Minuten einlaufen. Die Pikrinsäure soll zu gleicher Zeit wie das Schwefelnatrium fertig eingetragen sein. Wenn die Temperatur 65° übersteigen sollte, muß etwas Eis zugegeben werden. Wenn alles gemischt ist, rührt man noch 10 Minuten weiter. Dann gibt man auf einmal 400 g Eis zu, wodurch das pikraminsäure Natron sofort vollständig ausfällt. Nach 10stündigem Stehen filtriert man es ab und wäscht es mit 10%iger Salzlösung aus. Die

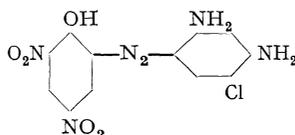
freie Pikraminsäure erhält man, indem man das Natronsalz unter Rühren mit 500 cm<sup>3</sup> Wasser auf 80° erwärmt und mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert. Die Reaktion soll eben kongosauer sein. Man läßt erkalten, filtriert nach 10 Stunden ab und erhält eine *Ausbeute* von ca. 100 g 100%iger Ware.

*Variante:* Man kann natürlich die partielle Reduktion der Pikrinsäure auf verschiedene Arten ausführen. Statt sie allmählich einzutragen, also sozusagen mit dieser Säure das entstehende Alkali abzustumpfen,<sup>1</sup> kann man auch das Natronsalz reduzieren und gleichzeitig die nötige Menge Salzsäure einfließen lassen.

Man löst z. B.  $\frac{6}{10}$  Mol (= 137,5 g) *Pikrinsäure* in 1200 cm<sup>3</sup> Wasser und 36 g *Soda* bei 50°. Es tritt keine vollkommene Lösung ein. Ist die Kohlensäure ausgetrieben, so läßt man unter gutem Rühren innert  $\frac{1}{2}$  Stunde 1 Mol (= 240 g) *Natriumsulfid*, als kristallisiertes Salz in 450 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, einlaufen. Gleichzeitig fließt eine Mischung von 108 g 30%iger *Salzsäure* und 300 cm<sup>3</sup> Wasser ein, und zwar so, daß die Säure ca. 1 Minute länger braucht als das Schwefelnatrium. Wenn alles gemischt ist, rührt man noch, ohne zu erwärmen,  $\frac{1}{2}$  Stunde lang und filtriert nach 12 Stunden ab. Den Niederschlag wäscht man mit 100 cm<sup>3</sup> gesättigter *Kochsalzlösung*. Darauf löst man das rohe pikraminsäure Natron in 2 l Wasser und gießt die filtrierte Lösung in eine Mischung von 70 cm<sup>3</sup> *Salzsäure* von 30% und 400 cm<sup>3</sup> Wasser von 90°. Die reine Pikraminsäure fällt innert 24 Stunden vollständig aus. Sie wird abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Man preßt und trocknet bei 80° und erhält eine *Ausbeute* von rund 100 g = 83% der Theorie.

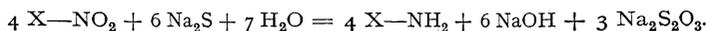
Von den beiden angegebenen Verfahren eignet sich das erste besser für den Großbetrieb, weil man das allmähliche Eintragen der Substanzen besser regulieren kann.

Die Pikraminsäure hat in neuerer Zeit als Azokomponente größere Bedeutung erlangt. Ihre Diazoverbindung ergibt mit unsulfierten Endkomponenten sehr echte Chromierfarbstoffe für Wolle, die sich vor anderen dadurch auszeichnen, daß sie bei *gleichzeitigem* Zusatz der Chromsäure zum Färbebad gefärbt werden können: Metachromfarben der A. G. f. A., z. B. Metachrombraun:



Diese Farbstoffe sind meistens sehr schwer löslich und in trockenem Zustande häufig explosiv. Sie müssen daher mit sehr viel Glaubersalz desintegriert oder als wässrige Teige in den Handel gebracht werden.

<sup>1</sup> Reaktionsgleichung:



Vgl. auch S. 110.

Der Diazokörper der Pikraminsäure ist der überhaupt zuerst entdeckte derartige Körper. Er gab die Veranlassung zu den wichtigen Arbeiten von PETER GRIESS.

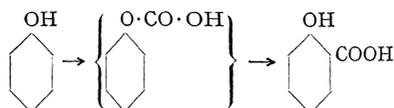
#### 2.4.6-Aminophenoldisulfosäure aus Phenol.

1. Man schmilzt 94 g reines *Phenol* in einem eisernen Sulfurationskessel bei 50° und vermischt unter gutem Rühren innert 10 Minuten damit 300 g *Monohydrat*. Man erhitzt 1 Stunde auf 100°. Darauf kühlt man auf 50° und gibt noch 300 g *Oleum* von 60% SO<sub>3</sub> hinzu.<sup>1</sup> Nun erhitzt man noch 1 Stunde auf 100°, worauf man mit Eis-Kochsalz auf -5° kühlt und zwischen -5 und 0° 100 g HNO<sub>3</sub> von 65%, gemischt mit 100 g *Monohydrat*, zutropft. Die Nitrierung dauert ungefähr 3 Stunden. Man darf nicht zu rasch arbeiten, da sonst Pikrinsäure entsteht. Nach 10 Stunden gießt man auf 500 g *Eis* und 1 l Wasser und salzt die Nitrophenoldisulfosäure mit 300 g NaCl aus. Gesamtvolumen ungefähr 2 l. Die Sulfosäure, bzw. ihr Natronsalz, fällt schön hellgelb aus. Es wird nach 10 Stunden filtriert, auf dem Filter mit 200 cm<sup>3</sup> gesättigtem Salzwasser gedeckt und gepreßt. Ausbeute ungefähr 380—400 g Preßkuchen.

2. *Reduktion*. Man zerkleinert den feuchten Preßkuchen in bohnen-große Stücke und trägt diese innert 1/2 Stunde ein in 480 g kristallisiertes *Schwefelnatrium* (Na<sub>2</sub>S + 9 H<sub>2</sub>O), das man mit ungefähr 50 cm<sup>3</sup> Wasser bei 100° geschmolzen hat. Die Temperatur steigt gegen 108°, und man ersetzt das verdampfende Wasser, so daß das Volumen immer konstant bleibt. Die Masse wird zuerst braun, dann rotbraun und scheidet kristallisierte rote Krusten ab. Nach ungefähr 1 Stunde wird die Lösung etwas heller. Man erhitzt im ganzen 2 1/2 Stunden immer auf 105°, wobei man, wie erwähnt, das Wasser, das verdampft, ersetzt. Nun säuert man mit so viel Salzsäure an, daß die Reaktion deutlich bleibend „kongosauer“ ist und läßt über Nacht stehen. Darauf filtriert man vom Schwefel und der Aminosulfosäure ab; man löst den ganzen Niederschlag kochend in 700 cm<sup>3</sup> Wasser und filtriert kochend ab. Die farblose Lösung wird nun vorteilhaft mit 120 g KCl versetzt und erkalten gelassen. Schön bei 90° kristallisiert das saure Kaliumsalz der Aminophenoldisulfosäure prachtvoll ganz farblos aus und wird nach 10 Stunden filtriert und gepreßt.

Die *Ausbeute* beträgt ungefähr 230 g trockene Substanz.

#### Salicylsäure aus Phenol.



<sup>1</sup> Man kann auch nur die Hälfte dieser Menge *Oleum* nehmen, was bei großen Mengen angeht. Im Laboratorium ist es besser, die angegebene Menge zu verwenden.

Man stellt die Salicylsäure heute ausschließlich nach der Methode von KOLBE-SCHMITT dar, indem man absolut trockenes Natriumphenolat mit trockener Kohlensäure zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 125° und einem Druck von 4—7 Atm. behandelt. Die Darstellung verläuft fast quantitativ, wenn das Salz vollständig trocken und staubfein verteilt ist. Diese feine Verteilung erreicht man durch Trocknen und Mahlen des Guts im Vakuum.

Man bringt in einen Rührautoklaven mit Ventil für das Einleiten der Kohlensäure 94 g reines *Phenol* und vermischt dasselbe mit 1 Mol (40,1 g 100%igem) kohlenstoffsaurem, in ca. 100 g Wasser gelöstem *Ätznatron*.<sup>1</sup> Die Lösung wird bei 100° unter vermindertem Druck und stetem Rühren verdampft, bis kein Wasser mehr übergeht. Dann nimmt man das trockene Phenolat aus dem Druckgefäß und pulverisiert es möglichst rasch in einer vorgewärmten Porzellanschale. Um es vor Feuchtigkeit zu schützen, wird es sofort wieder in den Autoklaven eingefüllt, zusammen mit 5—10 Kugeln aus Eisen oder Stein von ca. 14 mm Durchmesser, welche es während des Rührens im Vakuum weiter zerkleinern. Man erhitzt wieder im Vakuum auf 165°, bis die Masse absolut trocken ist. Dies dauert 5—6 Stunden, dann kühlt man auf 30° ab und leitet unter stetem Rühren Kohlensäure aus einer Bombe in den Apparat. Mit dem Reduzierventil an der Bombe sorgt man dafür, daß der Druck nicht höher als 1 Atm. steigt. Nach 2 Stunden erhöht man den Druck langsam auf 5 Atm. und die Temperatur auf 125°. Dann wird nach einer weiteren Stunde das Einleitungsrohr entfernt und der Druck abgelassen. Nach dem Erkalten kann man das gelbliche, pulverige Salicylat in 400 cm<sup>3</sup> Wasser lösen und mit 125 g *Salzsäure* von 30% fällen. Die Salicylsäure fällt fast rein aus, sie wird bei 30° filtriert und das restierende Phenol mit wenig Wasser gewaschen. Zur Reinigung kann sie mit überhitztem Wasserdampf von 140° destilliert oder aus heißem Wasser umkristallisiert werden, nachdem man vorher die Unreinigkeiten mit 5% des Gewichts an Zinnchlorür ausgefällt hat.<sup>2</sup>

Die *Ausbeute* an reiner destillierter Salicylsäure erreicht 125 g aus 94 g Phenol.

Technische Bemerkungen: Die Apparatur der Technik ist der Laboratoriumsapparatur nachgebildet, nur verwendet man von Anfang an ein sehr starkes Rührwerk und Mahlkugeln, damit man das Salz zum Pulverisieren nicht aus dem Autoklaven herausnehmen muß. Es gibt auch für diesen Zweck besondere Rührwerke mit ineinandergreifenden Armen, die die Kugeln entbehrlich machen. Zur Reinigung kann die Salicylsäure auch im Heißluftstrom sublimiert werden, man erhält dann wohl ein schönes, jedoch kein ganz reines Produkt. Die *Ausbeute* an Farb-

<sup>1</sup> Das Ätznatron wird von der Kohlensäure vollkommen befreit, wenn man es im gleichen Gewicht Wasser löst und einen Tag bei 50° stehen läßt. Die durch Asbest filtrierte Lösung wird mit Phenolphthalein als Indikator titriert.

<sup>2</sup> D. R. P. 65 131 (1892, FRDL. III, 826).



reagieren. Man läßt sie nun unter Rühren eintropfen in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 28 g *Salicylsäure* ( $\frac{2}{10}$  Mol + 0,4 g Überschuß) in 33 cm<sup>3</sup> *Natronlauge* von 40° Bé und 67 cm<sup>3</sup> *Wasser*, der man noch 2 g kalz. Soda zugesetzt hat. Durch Außenkühlung hält man die Temperatur unter 5°. Die Kupplung beginnt sofort unter intensiver Gelbfärbung, und anfangs verschwindet die Diazoverbindung momentan. Wenn etwa die Hälfte eingelaufen ist, beginnt der Farbstoff sich abzuscheiden, und bald ist ein dicker, braungelber Brei entstanden. Die Kupplung verläuft jetzt langsamer, und man muß nach beendetem Einlaufen der Diazolösung noch 5—6 Stunden bei 0—5° rühren, bis keine Diazoverbindung mehr nachweisbar ist. Der Farbstoff ist fast vollständig in feinkristallinischer Form ausgefallen; er kann gewünschtenfalls durch Absaugen und Waschen mit verdünnter Kochsalzlösung leicht rein gewonnen werden. Für die Reduktion ist diese Isolierung jedoch nicht notwendig.

#### b) Reduktion.

Man versetzt vielmehr den sehr dicken Farbstoffbrei mit 80 cm<sup>3</sup> *Natronlauge* von 40° Bé und erwärmt auf 80°. Dabei entsteht eine klare Lösung. In diese trägt man unter Rühren und unter Aufrechthaltung einer Temperatur von 80—90° innert  $\frac{1}{4}$  Stunde 80 g *Natriumhydrosulfit* in Pulver ein.<sup>1</sup> Die Lösung hellt sich auf und ist schon wenige Minuten nach beendetem Eintragen völlig entfärbt. Sollte nach  $\frac{1}{4}$  Stunde die Entfärbung noch nicht eingetreten sein, so war das angewandte Hydrosulfit<sup>2</sup> nicht einwandfrei. Man muß dann noch etwas mehr davon zugeben, bis schließlich die Entfärbung erfolgt. Nötigenfalls fügt man dabei auch noch etwas *Natronlauge* zu, damit die Lösung bis zuletzt auf Phenolphthaleinpapier kräftig alkalisch reagiert. Sobald die Entfärbung der Lösung das Ende der Reduktion anzeigt, destilliert man das entstandene Anilin mit Wasserdampf ab, wobei man den Destillationskolben derart erwärmt, daß das Flüssigkeitsvolumen darin annähernd konstant bleibt (ca.  $\frac{1}{2}$  l). Wenn kein Anilin mehr übergeht, filtriert man den Kolbenrückstand durch ein Faltenfilter, und man versetzt das noch heiße Filtrat unter gutem Rühren *langsam* mit konz. *Salzsäure*, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Lackmus eben schwach sauer reagiert. Man braucht dazu etwa 80 cm<sup>3</sup> *Salzsäure* von 21° Bé, wenn die oben angegebenen Mengenverhältnisse eingehalten worden sind. Die Aminosalicylsäure fällt als deutlich kristallinischer, grauweißer Niederschlag aus. Ein Überschuß an *Salzsäure* ist zu vermeiden, da sich das Produkt darin wieder lösen würde.

<sup>1</sup> Wegen der Giftigkeit der frei werdenden Anilindämpfe führt man die Reduktion unter einem gut ziehenden Abzug aus.

<sup>2</sup> Wasserfreies Natriumhydrosulfit ist auch in Gegenwart von Sauerstoff gut haltbar, solange es vollkommen trocken bleibt; bei Zutritt von Feuchtigkeit zersetzt es sich dagegen rasch unter Zusammenbacken und Entwicklung von SO<sub>2</sub>. Gutes Hydrosulfit soll ein lockeres, geruchloses Pulver sein.

Um dies sicher zu verhüten, kann man auch so verfahren, daß man nur die Hauptmenge des Alkalis mit Salzsäure neutralisiert und zum Schluß mit Essigsäure ansäuert. Nach Stehen über Nacht saugt man den entstandenen dicken Brei auf der Nutsche ab, wäscht mit kaltem Wasser gut aus und trocknet bei ca. 80°.

*Ausbeute:* 26—28 g = ca. 85—90% der Theorie. Das Produkt ist sowohl in stark verdünnter Salzsäure als auch in Alkalien klar löslich.

Bemerkungen: Die Salicylsäure gehört zu den schwer kuppelnden Komponenten. Zur Erzielung einer verhältnismäßig raschen und glatten Kupplung ist es daher wichtig, in möglichst konzentrierter Lösung zu arbeiten (vgl. S. 240). Deshalb wird — entgegen dem sonstigen Brauch — sowohl bei der Diazotierung als auch bei der Kupplung kein Eis zur Reaktionsflüssigkeit zugefügt, sondern nur von außen gekühlt.

Die Reduktion des Azofarbstoffs kann auch mit anderen Reduktionsmitteln erfolgen, z. B. mit Eisen und wenig Säure oder mit Zinkstaub und Alkali. Hydrosulfit liefert jedoch die besten Resultate. Statt des käuflichen, trockenen Hydrosulfits kann man auch das rohe Reaktionsgemisch verwenden, das durch Einwirkung von schwefliger Säure auf ein Gemisch von Zinkstaub und Natronlauge erhalten wird.

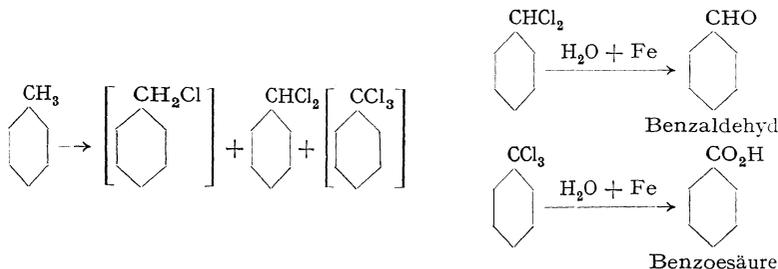
Die Aminosalicylsäure dient zur Herstellung von Azofarbstoffen, denen sie, wie die Salicylsäure, beizenfärbende Eigenschaften verleiht.

## 11. Derivate des Toluols.

### Benzalchlorid und Benzaldehyd aus Toluol.

#### a) Benzalchlorid.

In der durch Abb. 5, S. 62, dargestellten Chlorierungsapparatur erhitzt man 460 g (= 5 Mol) trockenes *Toluol* und 10 g *Phosphor-pentachlorid* zum Kochen und leitet so lange trockenes *Chlor* ein, bis die Gewichtszunahme 345 g beträgt.<sup>1</sup> Dies dauert ungefähr 6 Stunden. Das entstandene Gemisch von unverändertem Toluol, Benzyl-, Benzyl- und Benzotrichlorid wird in der Glasperlenkolonne rektifiziert und die Fraktion von 160—225° gesondert aufgefangen. Sie enthält in der Hauptsache Benzalchlorid vom Siedepunkt 204°, ferner wenig Benzyl- und Benzotrichlorid. Durch genaue Fraktionierung gelingt es, besonders in der Technik, diese einzelnen Bestandteile befriedigend zu trennen.



<sup>1</sup> Sonnenlicht oder das „Uviollicht“ erleichtert die glatte Chlorierung in der Seitenkette ungemein, ganz besonders bei Chlortoluolen (siehe S. 156). Man benutzt im Laboratorium mit Vorteil eine Starklichtlampe von 600—1000 Watt.

## b) Benzaldehyd.

Das zur Darstellung von Benzaldehyd verwendete Benzalchlorid soll von Benzylchlorid frei sein und muß daher zuerst sorgfältig rektifiziert und der Anteil, welcher unter 180° übergeht, entfernt werden.

161 g (= 1 Mol) *Benzalchlorid*, welches etwas Benzotrichlorid enthält, wird in einem kleineren Glaskolben mit 0,5 g *Eisenpulver* während einer 1/2 Stunde unter Rühren auf 30° erwärmt. Dann gibt man 25 cm<sup>3</sup> *Wasser* hinzu und erhitzt sorgfältig, bis bei ca. 100° die Entwicklung von Salzsäure beginnt. Die Reaktion geht nun einige Zeit von selbst weiter und wird durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Dann gibt man so viel *Soda* hinzu, daß Lackmus deutlich blau wird, und treibt den Benzaldehyd mit Wasserdampf über. Nach dem Filtrieren versetzt man den Kolbenrückstand bis zur bleibenden mineralsauren Reaktion mit Salzsäure, worauf die gebildete Benzoesäure beim Erkalten rein weiß ausfällt. Das Dampfdestillat enthält neben Benzaldehyd noch einige andere Produkte, welche durch fraktionierte Destillation nicht vollständig entfernt werden können. Daher löst man das ganze Dampfdestillat durch Zusatz von techn. Natriumbisulfidlösung auf und trennt nach längerem Stehen von den öligen Bestandteilen. Man braucht je nach der vorhandenen Wassermenge 230 bis 350 g *Natriumbisulfidlösung* von 25% SO<sub>2</sub>. Die geklärte Flüssigkeit versetzt man so lange mit *Soda* oder *Natronlauge*, bis deutlich alkalische Reaktion eintritt, trennt wieder im Scheidetrichter und destilliert schließlich bei gewöhnlichem Druck.

Die *Ausbeute* an Benzoesäure beträgt ca. 12 g, jene an Benzaldehyd bis 80 g (Siedep. 178—179°).

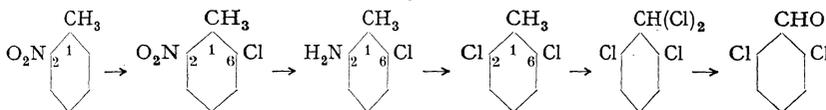
Technische Bemerkungen: Das Toluol kann im Gegensatz zum Benzol nicht in eisernen Gefäßen chloriert werden, weil in Gegenwart von Eisen das Chlor in den Benzolkern eintritt. Daher ist man genötigt, Emaille, Porzellan oder Glas für solche Chlorierungen zu verwenden (siehe unter Dichlorbenzaldehyd S. 156). Den Zusatz von Phosphorpentachlorid läßt man häufig weg, da er nur beschleunigend wirkt, also nicht wesentlich ist. Die Zersetzung des Benzalchlorids erfolgt in Apparaten aus Kupfer und die Trennung des Benzaldehyds in großen verbleiten Scheidetrichtern mit Schauglas. Die oben beschriebene Darstellungsmethode (D. R. P. 85 493, FRDL. IV, 145) hat die alte, bei welcher man von Benzylchlorid ausging und dieses mit Wasser und Bleinitrat in Benzaldehyd überführte, ganz verdrängt.

Es wird aber ein anderes Verfahren, welches die Bildung von Benzoesäure, dem kostbareren Produkt, in weitgehendem Maße begünstigt, ebenfalls in großem Maßstabe ausgeübt. Es besteht in der Oxydation von Toluol in konz. Schwefelsäure mit Braunstein oder Manganit (siehe Xylenblau VS).

Eine weitere Methode besteht darin, daß man Toluol in Benzylchlorid überführt, dieses bei 120° mit wässrigem Natriumcarbonat zu Benzylalkohol verseift, worauf man letzteren in 80%iger Schwefelsäure mit Bichromat in Benzaldehyd überführt.

Der Benzaldehyd ist nicht nur ein Zwischenprodukt für verschiedene Triphenylmethanfarbstoffe, sondern er wird in noch stärkerem Maße zur Parfümierung der sogenannten Mandelmilchseife verwendet. Billigere Sorten derartiger Seifen werden aber mit Nitrobenzol (Mirbanöl) verfälscht; man erkennt diese Fälschung an dem Gelbwerden der Seife.

## 2.6-Dichlorbenzaldehyd aus o-Nitrotoluol.

a) Chlornitrotoluol aus o-Nitrotoluol.<sup>1</sup>

Die Chlorierung des o-Nitrotoluols ergibt ungefähr  $\frac{2}{3}$  2.6- und  $\frac{1}{3}$  2.4-Nitrochlorotoluol. Da der aus letzterem entstehende 2.4-Dichlorbenzaldehyd keinen wertvollen Farbstoff liefert, ist es zweckmäßig, die isomeren Nitrochlortoluole zu trennen, was durch sorgfältige fraktionierte Destillation im Vakuum möglich ist.

Als Chlorierungsgefäß benutzt man mit Vorteil einen verhältnismäßig hohen und schmalen Glaszylinder (vgl. Abb. 5), der mit Chloreinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler versehen ist. In dieses Gefäß bringt man 5 g *Eisenpulver* und 0,5 g *Jod*, dann leitet man *Chlor* ein zur Bildung von *Eisenjodchlorid*. Nach einigen Minuten gibt man 548 g (4 Mol) vollständig trockenes *o-Nitrotoluol* in den Apparat und leitet einen kräftigen Strom von trockenem Chlor ein. Das *Eisenjodchlorid* geht nach kurzer Zeit mit dunkelbrauner Farbe in Lösung, und die Temperatur steigt sehr rasch. Um eine zu starke Erwärmung zu vermeiden, stellt man das Chlorierungsgefäß in Wasser von 50—60°. Man unterbricht die Chlorzufuhr, wenn 95% der berechneten Menge (= 131 g) aufgenommen sind, was nach etwa 4 Stunden der Fall ist. Da sowohl Chlor als auch Chlorwasserstoff im Reaktionsgemisch reichlich gelöst bleiben, ist es nötig, sie vor der Wägung durch Evakuieren zu entfernen. Das erhaltene, dunkel gefärbte Chlorierungsprodukt wird mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser im Scheidetrichter gründlich gewaschen und schließlich mit Lauge von der Säure befreit. Dann fraktioniert man im Vakuum mit einer gut wirkenden, mit Dephlegmator versehenen Kolonne, wie sie S. 321 beschrieben ist, indem man die Kühlung des Dephlegmators so einstellt, daß auf 1 übergehenden Tropfen 15—20 Tropfen in die Kolonne zurückfließen. Zuerst geht etwas unverändertes o-Nitrotoluol (ca. 50—60 g) über, dann steigt das Thermometer rasch auf 114,6° bei einem Druck von 11 mm Hg. Die erste Fraktion (ca. 250 g) ist chemisch reines 2.6-Nitrochlorotoluol (Schmp. 37°). Aus den späteren Fraktionen kann durch Abschleudern in einer Porzellan zentrifuge ein Teil des 2.4-Nitrochlorotoluols (ca. 90 g; Schmp. ebenfalls 37°) auch rein erhalten werden. Das abgeschleuderte Eutektikum (ca. 260 g) kann durch erneute Fraktionierung weiter in seine Bestandteile zerlegt werden. Im Betrieb wird es mit der nächsten Partie zusammen verarbeitet.

## b) 2.6-Chlortoluidin.

Die Reduktion des Nitrochlorotoluols erfolgt nach BÉCHAMP. Man tropft 100 g *Nitrokörper* innert 2 Stunden bei Kochtemperatur unter

<sup>1</sup> L. GINDRAUX: Helv. chim. Acta XII, 927 ff.

stetem Rühren auf 100 g feinstes *Eisen*, 200 cm<sup>3</sup> *Wasser* und 20 g rohe *Salzsäure*. Dann setzt man den Apparat in ein Ölbad, gibt 20 g *Soda* zu, erhitzt mit absteigendem Kühler auf eine Badtemperatur von 200° und destilliert das Chlortoluidin mit Wasserdampf von 140°. Es gelingt leicht, mit höchstens 3 Teilen *Wasser* alle *Base* überzutreiben. Dann trennt man im Scheidetrichter. Zur Reinigung destilliert man im Vakuum, Siedep. bei 10 mm Druck 105—110°, bei gewöhnlichem Druck 240°.

Die Destillation ist nicht dringend nötig, sondern nur für die Entfernung allen *Eisens* empfehlenswert.

Die *Ausbeute* beträgt gegen 94% der Theorie.

### c) 2.6-Dichlortoluol.

Man löst 1 Mol = 141,5 g 2.6-*Chlortoluidin* in 1 l *Wasser* und 450 g *Salzsäure* von 30% bei 80° und läßt die Lösung unter Umrühren auf 30° erkalten. Dann gibt man so viel *Eis* zu, daß die Temperatur weiter auf 5° fällt. Ein Teil des Chlorhydrats fällt aus. Man diazotiert mit 70 g 100%igem *Natriumnitrit*, gelöst in 200 cm<sup>3</sup> *Wasser* (siehe Allgemeines über Diazotierung, S. 230 ff.). Die Temperatur darf bis 16° steigen, das Volumen soll rund 1,4 l betragen. Wenn die Reaktion auf Nitritpapier auch nach 10 Minuten bestehen bleibt, kann man die Diazotierung als beendet ansehen. Die Diazoniumlösung läuft nun in 1/2 Stunde in eine Kupferchlorürlösung, die man aus 200 g *Kupfervitriol*, gelöst in 800 cm<sup>3</sup> *Wasser* und 200 g *Kochsalz* durch Einleiten von *schwefliger Säure* darstellt. Das überschüssige SO<sub>2</sub> muß zuerst aus der Chlorürlösung weggekocht werden.<sup>1</sup>

Die Kupferchlorürlösung erhitzt man am besten in einem Steinguttopf durch Einleiten von Dampf und läßt unter mechanischem Rühren die Diazoniumlösung zulaufen. Damit kein Dichlortoluol verloren geht, muß das Gefäß gut zugedeckt sein, auch darf die Temperatur 95° nicht übersteigen. Dann bringt man die zersetzte Lösung in einen Glaskolben von 4 l Inhalt und treibt das Dichlortoluol mit Dampf ab. Es gehen rund 141 g über, also 88% der theoretischen Menge. Das so erhaltene Produkt ist nicht rein genug. Es wird daher im Scheidetrichter zuerst mit 5% Schwefelsäure von 66° Bé durchgeschüttelt, dann mit *Wasser* gewaschen und darauf zweimal mit *Natronlauge* von 40% gereinigt. Zum Schluß wird es destilliert. Es geht bei 185—192° über.

<sup>1</sup> Kupferchlorürlösung kann auch folgendermaßen erhalten werden: Man löst 100 g Kupfersulfat in 1/2 l *Wasser*, gibt ca. 50 g *Zinkstaub* hinzu, wodurch alles Kupfer gefällt wird, und schüttet die obenstehende Flüssigkeit ab. Dann erwärmt man das Zementkupfer so lange mit verdünnter *Salzsäure*, bis alles *Zink* herausgelöst ist, gibt 100 g *Kochsalz* und nochmals eine Lösung von 100 g *Kupfervitriol* zu und erwärmt eine Viertelstunde auf 80°.

Oder man kocht eine salzsaure Lösung von Kupferchlorid mit Kupferabfällen (z. B. Drehspänen) am Rückflußkühler bis zur Entfärbung und gießt vom überschüssigen Kupfer ab.

## d) 2.6-Dichlorbenzalchlorid.

Die Chlorierung des Dichlortoluols zum Dichlorbenzalchlorid ist im Laboratorium sehr einfach. Man leitet in das siedende, trockene *Dichlortoluol*, wenn möglich im Sonnenlicht, so lange *Chlor* ein, bis die Gewichtszunahme auf 161 g genau 69 g beträgt. Die Chlorierung ist mit dieser Menge in 2 Stunden leicht zu bewerkstelligen. Das Gefäß muß mit einem sehr guten Rückflußkühler versehen sein, damit die entweichende Salzsäure kein Benzalchlorid mitreißt. Man destilliert das Produkt im Vakuum. Es gehen bei 16 mm bei 116—119° ca. 1%, bei 120—130° ca. 95% *Dichlorbenzalchlorid* über, der Rest sind Harze und höher chlorierte Produkte. Bei gewöhnlichem Druck siedet 2.6-Dichlorbenzalchlorid bei 250°.

## e) Verseifung des 2.6-Dichlorbenzalchlorids

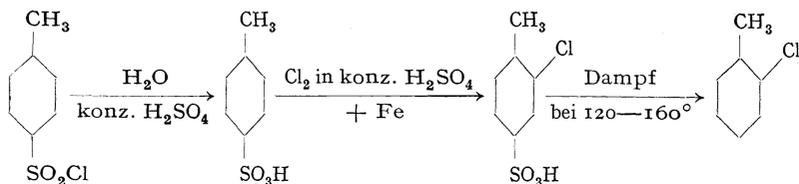
verläuft viel schwieriger als jene des gewöhnlichen Benzalchlorids. Im Gegensatz zu diesem läßt es sich weder mit Wasser und Eisen noch mit Kalk oder Kaliumhydroxyd, selbst unter Druck bei 150°, verseifen. Durch konz. Schwefelsäure dagegen gelingt es, den gewünschten Aldehyd zu gewinnen. Dabei verharzt allerdings ein beträchtlicher Teil.

Man verrührt 100 g *2.6-Dichlorbenzalchlorid* mit 200 g *Schwefelsäure* von 66° Bé während 12 Stunden bei 55°. Dann schüttet man die Lösung in 1 l Wasser, gießt von der verdünnten Schwefelsäure ab und destilliert mit Wasserdampf. Man erhält so ca. 30 g *reinen 2.6-Dichlorbenzaldehyd* vom Schmp. 71°.

Technische Bemerkungen: Der 2.6-Dichlorbenzaldehyd ist in den letzten Jahren ein ziemlich wichtiges Zwischenprodukt geworden, da er das Ausgangsmaterial für mehrere Farbstoffe der Aurinreihe bildet (Eriochrom-Azurolo usw.). Er ist auch technisch recht interessant, weil er durch drei Arten von Chlorierung entsteht. Die beiden ersten Chlorierungen bieten auch im großen keinerlei Schwierigkeiten, wogegen die dritte nicht leicht zu bewerkstelligen ist. Sie scheitert oft an der Unzulänglichkeit großer Glasgefäße; Eisen, Kupfer, Zinn usw. können nicht gebraucht werden; Emaille springt bei so hohen Temperaturen. Man verwendet daher Pyrexglas- oder Porzellangefäße, die man mit überhitztem Wasserdampf auf einem Sandbade heizt. Auch Gasheizung ist anwendbar. Die Dampfheizung bietet bei etwaigem Bruche des Glases den besten Schutz gegen Feuergefahr, jedoch entstehen in den mit Dampf geheizten Stahlrohren so hohe Drucke (200 Atm), daß Explosionen nicht ausgeschlossen sind. Man zieht daher doch das einfache Sandbad vor.

Spuren von Eisen (Fabrikstaub!) oder von Antimon (aus Gummistopfen oder -schläuchen) können derartige Chlorierungen in der Seitenkette verunmöglichen.

Die Darstellung von 2.6-Dichlortoluol ist eines der wenigen technischen Beispiele von der Anwendung der SANDMEYERSCHEN Reaktion. Früher fabrizierte man auf diesem Wege auch das o-Chlortoluol (zur Weiterverarbeitung auf o-Chlorbenzaldehyd) aus o-Toluidin. Man kann in diesem Fall aber auch vorteilhaft nach dem D.R.P. 294 638, FRDL. XII, 908, verfahren. Die Formeln erläutern den Reaktionsverlauf:



Steht billiges p-Toluolsulfochlorid zur Verfügung, dann verseift man dieses zuerst mit konz. Schwefelsäure, worauf man in Gegenwart von Eisen als Katalysator, in schwefelsaurer Lösung in ortho-Stellung zur  $\text{CH}_3$ -Gruppe glatt chlorieren kann. Zum Schluß spaltet man die Sulfogruppe durch Einblasen von Wasserdampf ab, wodurch das gewünschte o-Chlortoluol in ausgezeichneter Ausbeute entsteht. Diese Methode eignet sich weniger für das Laboratorium, gibt aber in der Technik die besten Resultate.

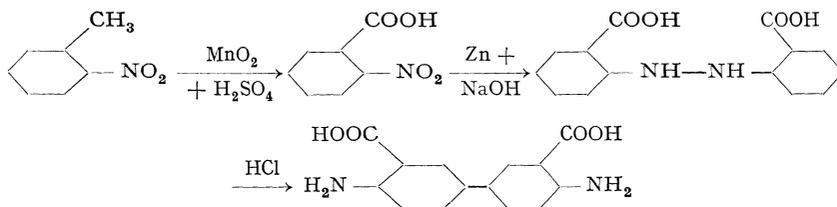
In den o-chlorierten Benzaldehyden ist das Chloratom leicht durch die Sulfogruppe ersetzbar, wenn man die Chloraldehyde mit neutralem Sulfid auf  $150^\circ$  erhitzt. In Orthostellung sulfurierte Benzaldehyde geben alkalische Triphenylmethanfarbstoffe (Patentblau, Erioglaucin, Xylenblau).

Im großen verzichtet man auf die Destillation der verschiedenen Zwischenstadien. Einzig das Dichlortoluol muß zur vollständigen Trocknung destilliert werden.

Bei den anderen Verbindungen genügt es, sie in homogen verbleiten Scheidetrichtern von den Mutterlaugen zu trennen. Die Kupferlösungen werden immer wieder mit Zinkstaub oder Eisen auf Kupferchlorür verarbeitet, und der Verlust bei einer Operation übersteigt selten 2%.

2,6-Chlornitrotoluol und 2,6-Chlortoluidin besitzen auch ihrerseits technische Bedeutung. Ersteres ist das Ausgangsmaterial für die Herstellung des 4,4'-Dichlorindigos, der durch weitere Chlorierung oder Bromierung die sehr grünstichigen 4,5,4',5'-Tetrahalogenindigo (z. B. Brillantindigo 4 G) liefert. Das 2,6-Chlortoluidin findet als *Echtscharlach-TR-Base* Verwendung zur Erzeugung von Eisfarben (Naphthol AS). Auch das isomere 4-Chlor-2-toluidin, das durch Reduktion des als Nebenprodukt anfallenden 4-Chlor-2-nitrotoluols entsteht, dient als *Echtrot-KB-Base* dem gleichen Zweck.

### Benzidin-3,3'-dicarbonsäure aus o-Nitrobenzoesäure.



Man löst 33,4 g ( $\frac{2}{10}$  Mol) reine o-Nitrobenzoesäure<sup>1</sup> in 120 cm<sup>3</sup> Natronlauge von 40° Bé und 40 cm<sup>3</sup> Wasser unter Erwärmen auf 100°, dann streut man unter lebhaftem Rühren in ganz kleinen Portionen Zinkstaub

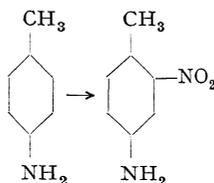
<sup>1</sup> Erhältlich aus o-Nitrotoluol durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure. Vgl. D. R. P. 179 589, FRDL. VIII, 151.

derart ein, daß die Temperatur ohne weiteres Erwärmen von selbst zwischen 100 und 105° bleibt, und fährt damit fort, bis die anfangs tiefbraungelb gewordene Lösung sich wieder ganz entfärbt hat. Man braucht je nach der Qualität des Zinkstaubs 40—50 g davon; die Dauer des Eintragens beträgt etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde. Sobald die Lösung farblos geworden ist, verdünnt man mit 600 cm<sup>3</sup> heißem Wasser, saugt den überschüssigen Zinkstaub auf der Nutsche ab und wäscht ihn mit heißem Wasser aus. Das noch warme Filtrat versetzt man mit 20 cm<sup>3</sup> 2*n*-Essigsäure und einigen Tropfen Bisulfittlösung (zur Verhütung von Oxydation), dann läßt man unter gutem Rühren 140 cm<sup>3</sup> Salzsäure von 21° Bé zutropfen. Lackmuspapier soll dann stark gerötet, Kongo aber noch nicht gebläut werden, damit nicht jetzt schon Umlagerung eintritt. (Die vorher zugesetzte Essigsäure erleichtert die Einstellung der richtigen Acidität.) Man überzeugt sich, daß eine filtrierte Probe auf Zusatz von Essigsäure keine Fällung mehr gibt — nötigenfalls wäre noch etwas Säure zuzusetzen —, läßt dann erkalten, saugt die in kristallinischer, gut filtrierbarer Form abgeschiedene Hydrazobenzoensäure ab und wäscht mit kaltem Wasser gründlich aus. Der gut ausgedrückte, blaßgelbbraunliche Saugkuchen (Gewicht ca. 50 g) wird mit 80 cm<sup>3</sup> Wasser zu einer gleichmäßigen Paste verrührt, mit 60 cm<sup>3</sup> Salzsäure von 21° Bé versetzt und unter Rühren und Ersatz des verdampfenden Wassers  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 95—100° erwärmt. Es ist dann alles in Lösung gegangen bis auf einen geringfügigen, dunklen Rückstand, den man heiß abnutschet und mit einem heißen Gemisch von 15 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 30 cm<sup>3</sup> Wasser nachwäscht. Das violett gefärbte Filtrat wärmt man wieder auf 70—80° auf, man neutralisiert unter Rühren mit Ammoniak (ca. 50—60 cm<sup>3</sup> 25%ig) bis eben zum Verschwinden der kongosauren Reaktion und beendet die Fällung durch Zusatz einer Lösung von 30 g kristallisiertem Natriumacetat in 70 cm<sup>3</sup> Wasser. Eine filtrierte Probe soll dann weder mit Essigsäure noch mit Acetatlösung einen weiteren Niederschlag geben. Die abgeschiedene Benzidindicarbonsäure wird noch warm abgesaugt, mit warmem Wasser gut ausgewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet.

*Ausbeute:* ca. 26 g blaßgrüngraues Pulver = ca. 95% der Theorie.

Ein besonders reines, blaßgelbgrünes Produkt kann man erhalten, wenn man nach der Umlagerung das salzsaure Filtrat erkalten läßt und das dabei großenteils auskristallisierende Chlorhydrat absaugt, mit heißem Wasser wieder verrührt und durch Zusatz von Natriumacetat in die freie Benzidindicarbonsäure überführt. Aus der Mutterlauge des abgesaugten Chlorhydrats kann der Rest des Produkts wie oben angegeben abgeschieden werden.

*Technische Bemerkungen:* Die tetrazotierte Benzidindicarbonsäure gibt mit 2 Mol 1.8-Aminonaphthol-2.4-disulfosäure (Chicagosäure, vgl. S. 207) einen Disazofarbstoff, der in Form seiner Kupferverbindung auf Viscoseseide ein leuchtendes Blau von außergewöhnlicher Lichtechtheit liefert.

2-Nitro-4-toluidin aus *p*-Toluidin.

Man trägt 53,5 g ( $\frac{1}{2}$  Mol) *p*-Toluidin unter Rühren in 1000 g konz. Schwefelsäure (66° Bé) ohne zu kühlen derart ein, daß die Temperatur auf etwa 40°, aber nicht wesentlich darüber steigt. Unter diesen Bedingungen tritt rasch Lösung ein. Wenn alles gelöst ist, kühlt man durch Eis-Kochsalz-Mischung<sup>1</sup> auf —5° ab und läßt unter Rühren ein Gemisch von 34 g 93%iger, stickoxydfreier Salpetersäure und 66 g konz. Schwefelsäure (66° Bé) langsam derart zutropfen, daß die Temperatur unter 0° bleibt. Hat man keine stickoxydfreie Salpetersäure oder Mischsäure zur Verfügung, so stellt man sie sich selbst her, indem man durch möglichst konz. Salpetersäure unter Erwärmen auf 40—50° einen trockenen Luftstrom durchbläst, bis die Säure vollkommen farblos geworden ist. Man kühlt dann unter weiterem Luftdurchleiten ab, bestimmt in einer Probe den Prozentgehalt durch Titration mit Normalnatronlauge, wiegt die 31,5 g HNO<sub>3</sub> entsprechende Menge ab und fügt langsam unter Kühlung etwa die doppelte Menge konz. Schwefelsäure hinzu. Es ist natürlich darauf zu achten, daß sowohl die zum Lösen des Toluidins als auch die zum Vermischen mit Salpetersäure verwendete Schwefelsäure frei von SO<sub>2</sub> sei, weil sonst wieder HNO<sub>2</sub> bzw. Nitrosylschwefelsäure entstehen würde.

Nach beendetem Zutropfen des Nitriergemisches rührt man noch 5 bis 6 Stunden, wobei die Temperatur nicht über 0° steigen darf, und überzeugt sich dann durch eine Nitrometerprobe, daß die Salpetersäure verbraucht ist. Ist dies der Fall, so gießt man das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 2500 g Eis. Das schwerlösliche Sulfat des *o*-Nitro-*p*-toluidins scheidet sich größtenteils in rötlichweißen Kristallen ab. Nach einigem Stehen saugt man diese auf der Nutsche scharf ab und deckt mit kaltem Wasser zur Entfernung der anhaftenden Säure. Man löst dann den Niederschlag in kochendem Wasser wieder auf, filtriert von einem ganz geringen harzigen Rückstand ab und versetzt noch warm mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion. Nach völligem Erkalten nutschts man den orangegelben, kristallinischen Niederschlag der freien Base ab, wäscht mit kaltem Wasser gründlich aus und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur.

*Ausbeute:* 60—62 g = ca. 80% der Theorie. Schmp. 76—77°.

<sup>1</sup> Vgl. Fußnote S. 126.

Man kann noch eine weitere Menge des Produkts gewinnen, wenn man die schwefelsaure Mutterlauge mit Ammoniak neutralisiert. Es empfiehlt sich, dabei zunächst nur so weit abzustumpfen, daß die Lösung Kongopapiergerade noch schwach bläut. Beim Erkalten der heiß gewordenen Lösung scheiden sich einige Gramm Nitrotoluidinsulfat, vermischt mit etwas Harz ab. Man filtriert den Niederschlag ab und führt ihn wie die Hauptmenge in die freie Base über. Das Filtrat versetzt man dann weiter mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, wodurch noch einige Gramm der Base gefällt werden. Diese 2. und 3. Fraktion schmelzen nur etwa 1° tiefer als die Hauptfraktion. Sie machen zusammen 7—8 g = rund 10% aus, so daß die Gesamtausbeute etwa 90% erreicht.

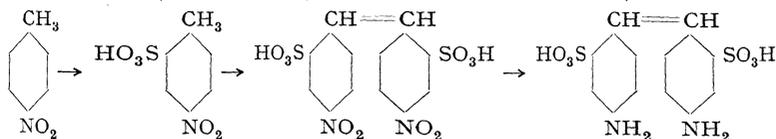
Allgemeine Bemerkungen: Primäre aromatische Amine, deren basische Eigenschaften nicht durch negative Substituenten allzustark geschwächt sind, lassen sich oft ziemlich glatt nitrieren, ohne daß die Aminogruppe durch Acetylierung od. dgl. geschützt zu werden brauchte, wenn man sie in sehr viel (mindestens der zehnfachen Menge) konz. Schwefelsäure löst und die Nitrierung bei möglichst tiefer Temperatur, jedenfalls unter 0°, durchführt unter Verwendung einer von HNO<sub>2</sub> ganz freien Nitriersäure.

Bei dieser Arbeitsweise wird die orientierende Wirkung der Aminogruppe so gut wie ganz ausgeschaltet, so daß die anderen vorhandenen Substituenten für die Eintrittsstelle der Nitrogruppe allein maßgebend werden. Bei Verbindungen, die in p-Stellung zur Aminogruppe ein Halogenatom oder eine Alkyl-, Aryl- oder Alkoxygruppe enthalten, verläuft die Reaktion praktisch einheitlich, indem die Nitrogruppe in o-Stellung zu diesem Substituenten, also in m-Stellung zur Aminogruppe eintritt. Dies ist z. B. der Fall beim p-Toluidin, p-Anisidin, p-Phenetidin, p-Chloranilin, aber auch bei Diaminen wie Benzidin, 4.4'-Diaminodiphenylmethan usw. Steht einer der erwähnten Substituenten in o-Stellung zur Aminogruppe, dann tritt die Nitrogruppe vorwiegend in p-Stellung zu ihm ein, in untergeordnetem Maße aber auch in die freie o-Stellung. So erhält man aus o-Toluidin 4-Nitro-2-aminotoluol neben wenig 6-Nitro-2-aminotoluol; o-Anisidin liefert hauptsächlich 4-Nitro-2-aminanisol usw. Die eben besprochene Orientierungswirkung macht sich auch geltend, wenn sekundäre oder tertiäre Basen in Gegenwart von sehr viel konz. Schwefelsäure nitriert werden.

Nur selten ist das Sulfat der nitrierten Base so schwer löslich, daß es sich beim Verdünnen des Reaktionsgemisches zur Hauptsache direkt abscheidet wie bei vorstehendem Beispiel. Manchmal kann durch Kochsalz das Chlorhydrat gefällt werden. Oft ist man aber zur Isolierung des Produkts gezwungen, die ganze große Schwefelsäuremenge zu neutralisieren. Dies kann nicht mit dem billigen Kalk geschehen, weil der entstehende Gips mit der Base ausfallen würde. Man benutzt in der Technik Magnesia, von der wegen ihres sehr kleinen Äquivalentgewichts eine verhältnismäßig geringe Menge genügt, oder man neutralisiert mit Ammoniak, das sich aus dem Filtrat durch Kalk austreiben und wieder verwenden läßt. Es empfiehlt sich, die Neutralisation stufenweise vorzunehmen, weil meistens die Verunreinigungen zuerst ausfallen und die späteren Fraktionen sofort rein sind.

### Dinitrostilbendisulfosäure und Diaminostilbendisulfosäure aus p-Nitrotoluol.

(Zusammenoxydieren von zwei Molekülen.)



## a) Dinitrostilbendisulfosäure.

100 g *p*-Nitrotoluol werden genau wie Nitrobenzol (siehe S. 116) sulfuriert und als Natronsalz abgeschieden. Den Preßkuchen löst man in Soda und 500 cm<sup>3</sup> Wasser bei 60°. Der Verbrauch an Soda beträgt ca. 50 g, sollte er höher sein, so wurde zu schwach abgepreßt. Die Lösung wird vom Eisenoxyd, das fast immer vorhanden ist, filtriert und auf 2 l und 50° gestellt.

Die Erwärmung erfolgt im Wasserbad, und zwar stellt man, um lokale Überhitzungen zu vermeiden, das Oxydationsgefäß im Wasserbad auf eine Stoffunterlage, weil so eine gleichmäßige Wärmeübertragung stattfindet. Zu der bewegten Flüssigkeit tropft man innert 1/2 Stunde 160 g *Natronlauge* von 35%, wobei sich kein Natronsalz der Sulfosäure ausscheiden darf. Dann gibt man ebenfalls tropfenweise innert 3 Stunden eine Mischung von etwa 1700 g einer ca. 5%igen *Natriumhypochloritlösung* und 300 g *Natronlauge* von 35% hinzu. Der Gehalt an Hypochlorit ist titrimetrisch mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> genau zu bestimmen und die 85 g NaOCl entsprechende Menge der Lösung zu verwenden. Es darf nicht vergessen werden, daß nur solche Hypochloritlösungen haltbar sind, welche mindestens 5% NaOH im Überschuß enthalten, was bei der Herstellung der Hypochloritlösung besonders zu beachten ist. Die Temperatur darf nicht höher als 60° steigen, da sich sonst gelbe Farbstoffe der *Mikadoreihe* bilden. Man läßt nun bei 55° mindestens 4 Stunden stehen, und es soll während der ganzen Zeit mit Jodkaliumstärkepapier deutlich aktives Chlor (Hypochlorit) nachzuweisen sein. Dann kühlt man die Lösung auf 15°, gibt noch 400 g *Kochsalz* zu und läßt einen Tag stehen. Das dinitrostilbendisulfosaure Natron scheidet sich als gelber, kristallisierter Niederschlag aus, wird filtriert und mit ganz wenig Salzwasser gewaschen.

Die *Ausbeute* beträgt ca. 100 g rohes Salz.

## b) Reduktion zur Diaminostilbendisulfosäure.

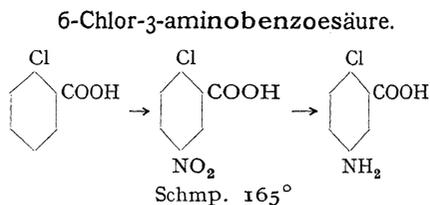
Man löst das schwerlösliche Natronsalz in 300 cm<sup>3</sup> heißem Wasser, indem man gleichzeitig die freie *Natronlauge* mit wenig verdünnter *Salzsäure* neutralisiert. Diese Lösung läuft in 1/2 Stunde auf 200 g *Eisenspäne*, die mit 20 cm<sup>3</sup> *Essigsäure* von 40% angeätzt sind. Die Reduktion erfolgt nach bekanntem Schema (siehe z. B. S. 74).

Die mit Soda neutralisierte und vom Eisenschlamm abfiltrierte Lösung wird mit Salzsäure stark kongosauer gemacht, worauf die Diaminostilbendisulfosäure als gelblichweißer, feinkristallisierter Niederschlag ausfällt. Er wird nach 10 Stunden abfiltriert und gründlich ausgewaschen.

Die *Ausbeute* an Sulfosäure beträgt auf 100 g *p*-Nitrotoluol ca. 70 g 100%iges Produkt. Sie kann, im Gegensatz zu der analog zusammengesetzten 2.2'-Benzidindisulfosäure, nicht gut indirekt diazotiert werden.

Technische Bemerkungen: Die hier beschriebene Darstellungsmethode der Diaminostilbendisulfosäure wurde zuerst von GREEN angegeben und hat mit dem Sinken des Chlorpreises jene von LEONHARDT vollkommen verdrängt. Die alte Methode bestand in der Reduktion der Mikadogelb, welche durch Einwirkung von konz. *Natronlauge* auf *p*-Nitrotoluolsulfosäure erhalten werden. Dabei entstehen aber im allerbesten Falle nur 48% der theoretischen Menge an Diaminosäure, und man verbraucht große Mengen von Zinkstaub oder auch Schwefelammonium zur Reduktion. Auch ist das GREENSche Produkt viel reiner; es enthält, wenn nicht zu konzentriert

gearbeitet wird, gar keine Diaminodibenzylidisulfosäure, durch welche das Chrysophenin bedeutend schwächer wird. Einen Gehalt an Dibenzylderivat erkennt man leicht an zwei Reaktionen. Erstens ist der Farbstoff aus H-Säure und Dibenzylsäure viel röter als derjenige aus dem Stilbenderivat, und zweitens wird das „Chrysophenin“ aus Dibenzylderivat mit Mineralsäuren nicht rein blau, sondern fast rotviolett. Einen verhältnismäßig kleinen Gehalt an Diaminodibenzylidisulfosäure kann man durch Vergleich mit einwandfreiem Farbstoff sofort erkennen. Die Oxydation zur Dinitrosäure erfolgt in Betonkufen. Es ist zu beachten, daß ein sehr kleiner Gehalt an Eisen oder gar Kupfer die Hypochloritlösung sofort zersetzt, auch Holz kann aus diesem Grunde nicht verwendet werden.



Man verwendet zu dieser Reaktion z. B. die *o*-Chlorbenzoessäure, welche bei der Darstellung von *o*-Chlorbenzaldehyd abfällt. Vorteilhaft ist es jedenfalls, das technische Produkt vor der Verarbeitung in verdünnter Natronlauge zu lösen, abzufiltrieren und wieder zu fällen.

32 g reine *o*-Chlorbenzoessäure werden in einem Porzellan- oder Eisengefaß in 160 g Schwefelsäuremonohydrat unter Rühren gelöst und durch Kochsalz-Eiskühlung die Temperatur unter 0° gehalten. Dazu tropft man innert ca. 1 Stunde eine Mischung von 16 g 80%iger Salpetersäure vermischt mit 40 g 100%iger Schwefelsäure. Die Temperatur soll unter 0° bleiben, da sonst unerwünschte Nebenprodukte entstehen. Gegen das Ende der Reaktion scheidet sich ein Teil des Nitrokörpers aus, und man läßt 10—12 Stunden im Zimmer stehen. Am andern Tage wärmt man langsam auf 60° und gießt das Gemisch auf 400 g Eis. Dann wird die Nitrochlorbenzoessäure abfiltriert und am besten zweimal aus 1 l kochendem Wasser umkristallisiert, wodurch etwas unveränderte Chlorbenzoessäure entfernt wird. In der Technik hat man auf die Operation verzichtet, sie ist aber im Laboratorium zu empfehlen. Man erhält so ein Produkt vom Schmelzpunkt 164—165°.

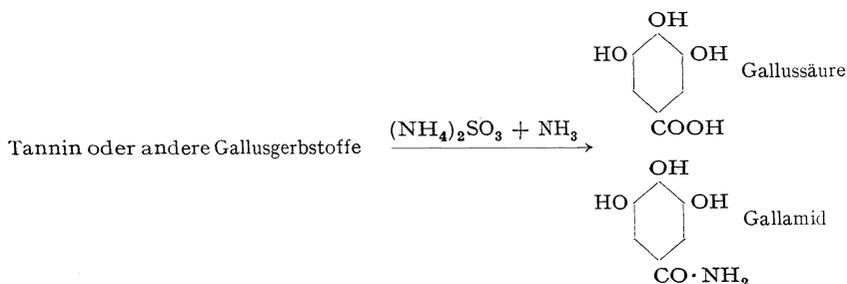
Die *Ausbeute* an ganz reinem Produkt erreicht gegen 92% der Theorie oder ca. 37,5 g.

*Reduktion:* 20,2 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) Chlornitrobenzoessäure werden in 5,5 g Soda und 70 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und mit 10 cm<sup>3</sup> 40%iger Essigsäure angesäuert. Diese Lösung tropft man zu einer Suspension von 100 g Zinkstaub in 250 cm<sup>3</sup> siedenden Wassers, zu der man 4 cm<sup>3</sup> Essigsäure von 40% gegeben hat. Unter stetem Rühren kocht man ununterbrochen, wobei die Masse oft stark schäumt, so daß man ein großes Gefäß verwenden muß (Emailltopf von 3 l).

Man arbeite langsam, so daß die ganze Reduktion gegen 2 Stunden dauert. Darauf streut man 5 g *Soda* in die Lösung und filtriert ab. Durch Eindampfen auf 200 cm<sup>3</sup> erhält man direkt eine Lösung, die ohne weiteres zur Herstellung von Azofarbstoffen verwendet werden kann, so daß man die Chloraminbenzoesäure nicht abzuschneiden braucht. Die *Ausbeute* an titrierbarer Substanz beträgt gegen 92% der Theorie.

Will man die Chloraminbenzoesäure als solche isolieren, so kann dies durch Ansäuern mit Salzsäure unter Vermeidung eines Überschusses geschehen.

## 12. Gallamid und Gallussäure aus Tannin.



Die wichtigsten Ausgangsmaterialien für Gallamid und Gallussäure sind Galläpfel und Sumach (*rhus coriaria*). Ihr Gerbstoff wird entweder durch Natronlauge in Zucker und Gallussäure gespalten oder durch die Einwirkung von Ammoniumsulfid in Zucker, Gallussäure und Gallamid verwandelt. Es entstehen dabei ungefähr gleiche Teile an Amid und Säure.

Man erhitzt 200 g *Tannin* mit 200 cm<sup>3</sup> *Wasser*, 400 g 20%igem *Ammoniak* und 100 g *Natriumbisulfid* (25% SO<sub>2</sub>) in einer Mineralwasserflasche mit Kautschukverschluß während 12 Stunden im Wasserbad auf 50°. Damit vollkommene Lösung eintrete, muß einige Male geschüttelt werden. Dann wird die Lösung in einem geräumigen Glaskolben unter vermindertem Druck auf 400 cm<sup>3</sup> konzentriert.

Nach dem Erkalten wird sehr vorsichtig so viel *Salzsäure* zugegeben, daß die Reaktion genau lackmussauer ist. Das Gallamid fällt inert 24 Stunden vollständig aus. (Man ist im Laboratorium oft genötigt, eine kleine Probe stark abzukühlen und zu kratzen, um den Beginn der Kristallisation zu bewirken.)

Man filtriert die schwer lösliche Gallaminsäure ab und wäscht sie gut aus. Die Mutterlauge wird mit 100 g *Natronlauge* von 30% versetzt und das Ammoniak im Vakuum entfernt. Dann konzentriert man wieder auf 300 cm<sup>3</sup> und versetzt mit so viel konzentrierter Salzsäure, daß Kongo-papier eben gebläut wird. Das Natriumsalz der Gallussäure scheidet sich im Laufe von einigen Tagen als fein kristallinischer Niederschlag aus, der abfiltriert und ohne Waschen gepreßt wird. Er wird in 100 cm<sup>3</sup> *Wasser* gelöst und aus der Lösung die Gallussäure mit Salzsäure gefällt.

*Ausbeute* an Gallamid und Gallussäure je ca. 60 g.

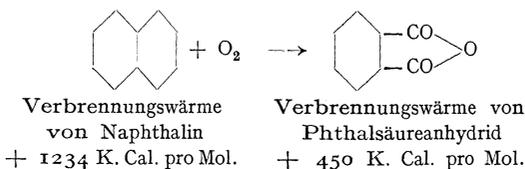
Technische Bemerkungen: Im großen werden Gerbstofflösungen verwendet, die durch Extraktion der gerbstoffhaltigen Materialien mit heißem, weichem Wasser im Gegenstromprinzip gewonnen wurden. Sie werden im Vakuum auf 30° Bé eingedampft. Die Umwandlung erfolgt in großen Betonkufen, die auf verminderten und erhöhten Druck berechnet sind. Die Kristallisation der Gallaminsäure dauert 10—14 Tage, die des Gallats noch länger. Gerbstofflösungen neigen stark zur Gärung und müssen besonders im Sommer rasch verarbeitet werden. Man bestimmt den Reinheitsgehalt des Gallamids, indem man aus einem gewogenen Teil mit Natronlauge das Ammoniak abdestilliert und in Normal-Salzsäure auffängt und zurücktitiert. Gutes Gallamid ist 92%ig.

Das Gallussäureamid und die Gallussäure werden in großen Mengen zur Darstellung von Oxazinen verwendet (siehe Gallaminblau).

### 13. Benzolderivate aus Naphthalin.

#### Phthalsäureanhydrid aus Naphthalin durch katalytische Oxydation.

Literatur: D. R. P. 347610, 379822, Wohl-Danzig. Frdl. 14, 450. J. Ind. Chem. Soc. 11, 185—196 (1934), 14, 638—643 (1937).



Die katalytische Oxydation des Naphthalins kann im Laboratorium leicht ausgeführt werden, aber die Mengen, die man in einer Operation herstellen kann, sind an sich nicht bedeutend. Wichtig ist vor allem die Innehaltung der günstigen Temperatur und die Verwendung eines geeigneten Katalyten. Der Apparat muß, wenn die Operation im Laboratorium gelingen soll, besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Auch ist es angezeigt, zur vollständigen Gewinnung der Reaktionsprodukte eine Entstaubungsanlage nach COTTREL zu verwenden. Dadurch werden auch die fein verteilten Partikel restlos zurückgehalten. Ohne diese Apparat geht immer ein Teil des Reaktionsproduktes verloren.

#### Darstellung des Katalysators.

Bimsstein wird in ungefähr 3 mm große Stücke zerschlagen und durch ein Sieb gesiebt, welches die Stücke von 3 mm Durchmesser zurückhält. Je regelmäßiger die Stücke sind, um so günstiger. Die weiter nicht gereinigten Bimssteinstücke (200 g) werden nun in eine möglichst konzentrierte, heiße Lösung von Ammoniumvanadat eingetragen. Nachdem sie vollständig imprägniert sind, nimmt man sie aus der Lösung und trocknet sie in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad. Es sollen ungefähr 3 g Vanadium auf 200 g Bimsstein kommen. Nun erhitzt man die getrocknete Masse auf 400°, bis die Körner eine rotbraune Farbe aufweisen. Wichtig ist es, daß der Katalyt nicht über die Temperatur erhitzt werde, bei der

er später Verwendung findet. Dies ist in sehr vielen Fällen katalytischer Reaktionen überhaupt angezeigt.

Regel: *Ein Katalyt soll nicht über die Reaktionstemperatur erhitzt werden.*

#### Ausführung der Reaktion. Apparatur.

Die Zeichnung (Abb. 28) erläutert die Ausführung am besten. Das Naphthalin wird in das Gefäß *B* eingefüllt, welches man auf  $110^{\circ}$  erhitzt. Durch das Gaszuführungsrohr *A* leitet man einen *feuchten* Luftstrom. Die Anwesenheit von Wasserdampf bei der Oxydation ist wichtig. Den benötigten Luftstrom erzeugt man am einfachsten mit einer Wasserstrahl-

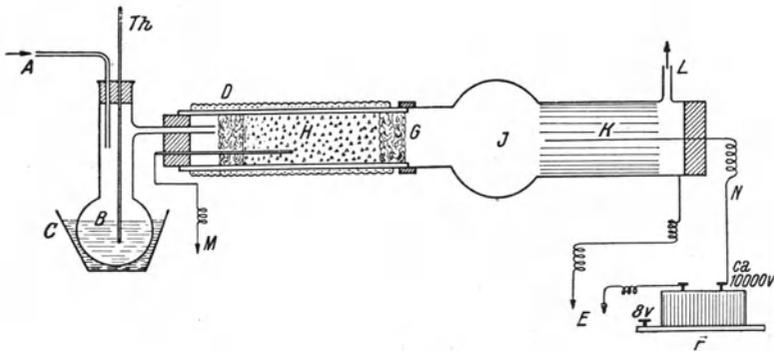


Abb. 28. Schema der katalytischen Oxydationsapparatur zur Darstellung von Phthalsäureanhydrid.

*A* Luftzuleitung, *B* Naphthalin, geschmolzen, *C* Graphitbad, *D* elektrische Heizung, *E* Erdung, *F* Funkeninduktor, *G* Glaswolle, *H* Katalysator, *I* Kugelvorgabe, *K* Aluminiumfolie, geerdet, *L* Abgase, *M* Temperaturmessung mit Thermoelement, *N* Metalldraht, möglichst starr. Der eine Pol des Funkeninduktors wird mit *N* verbunden, der andere wird geerdet.

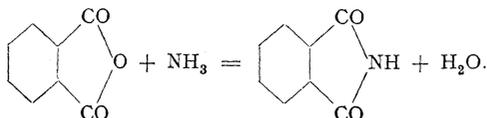
pumpe, wie das im Laboratorium üblich und allgemein bekannt ist (Wasserstrahlgebläse). Die Menge der durch die Apparatur getriebenen Luft mißt man mit den bekannten Laboratoriumsgeräten, die hier nicht weiter beschrieben zu werden brauchen. Der Luftdurchsatz soll so bemessen werden, daß in der Stunde 200 l Luft und 5 g Naphthalin durch die Apparatur getrieben werden. Wichtig ist es, daß das Verhältnis von Luft zu Naphthalin so bemessen wird, daß keine explosiven Gemenge entstehen, was einen Verlust an Phthalsäureanhydrid bewirken würde. Die so gemischten Gase (Luft und Naphthalindampf) strömen nun in das Katalysatorenrohr, das ungefähr 5 cm inneren Durchmesser haben soll und auf eine Länge von 10 cm mit dem Katalyten dicht beschickt ist. Durch Glaswolle hält man die Bimssteinstücke zusammen. Die Heizung erfolgt elektrisch, wie man das im technischen Laboratorium zu tun pflegt.

Die von dem Katalyten kommenden Gase werden zuerst in eine runde Vorlage, *J*, geleitet, und gehen dann durch die Entstaubungsanlage.

Diese bildet ein Glasrohr von ca. 8 cm lichter Weite. Die Innenwand wird mit einer glatten Aluminiumfolie belegt, die man leicht herausziehen kann. Sie wird mit einem Metalldraht gut geerdet (Wasserleitung!). In dieses Rohr ragt nun ein Metalldraht oder ein versilberter Glasstab, an den eine Spannung von 10000 Volt angelegt wird. Diese Spannung, die in diesem Falle ohne weiteres auch Wechselstrom sein kann, erzeugt man auf beliebige Art, am einfachsten mit einem Funkeninduktorium oder auch mit einem Transformator mit Stromunterbrecher. Wichtig ist es, daß die Funkenstrecke des Induktoriums mindestens 25 mm beträgt. Dabei muß die lichte Weite des Rohres, in welches die Entstaubungsanlage kommt, so groß sein, daß unter keinen Umständen von dem Metalldraht auf die Metallfolie Funken überspringen, weil sonst leicht Explosionen auftreten können. Gefährlich sind diese nicht, aber es verbrennt dabei leicht ein Teil des Reaktionsprodukts.

Sowie die Apparatur, der man größte Aufmerksamkeit schenken muß, richtig betriebsbereit ist, kann man mit der Oxydation beginnen. Zu diesem Zweck erhitzt man das Katalysatorenrohr auf 450° (Thermoelement). Dann läßt man Luft-Naphthalin-Dampfgemisch einströmen. Die Oxydation erfolgt in dem Maße, wie die Gase durch den Katalyten strömen, wobei sich ein Teil des Phthalsäureanhydrids in der Kugelvorlage niederschlägt, aber der größte Teil erst durch die Cottrelentstaubung abgeschieden wird. Das Phthalsäureanhydrid wird schon ganz am Anfang der elektrischen Entstaubungsanlage auf einem kleinen Raum abgeschieden, wobei es oft in schönen, bis 5 cm langen Nadeln erhalten wird. Man kann nach Belieben die Operation weiterführen, wobei der Katalyt wochenlang unverändert wirksam ist, vorausgesetzt, daß man reines Naphthalin verwendet. Die Ausbeute beträgt rund 90 bis 95% der theoretischen. Wenn die Oxydationstemperatur richtig bemessen wurde und der Durchsatz nicht zu hoch war, ist das erhaltene Phthalsäureanhydrid praktisch chemisch rein. Hat man zu viel Naphthalin in der Zeiteinheit durchgesetzt, dann wird das Produkt gelblich bis gelb durch beigemischtes 1.4-Naphthochinon. Von Zeit zu Zeit nimmt man das Reaktionsprodukt durch Herausziehen der Aluminiumfolie heraus, worauf man weiterarbeiten kann. In 5 Stunden kann man im Laboratorium leicht 20 g reines Phthalsäureanhydrid herstellen.

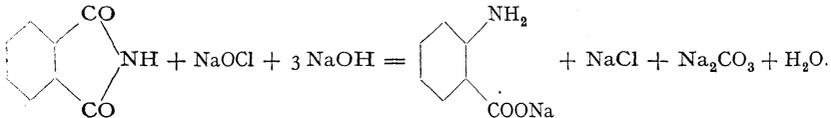
#### Phthalimid aus Phthalsäureanhydrid.



In einem mit Thermometer, Gaseinleitungsrohr und einem *weiten*, abwärts gerichteten Abzugsrohr versehenen Dreihalskolben bringt man

148 g (1 Mol) reines *Phthalsäureanhydrid* zum Schmelzen und erhitzt weiter auf etwa 170°. Bei dieser Temperatur beginnt man mit dem Einleiten eines lebhaften *Ammoniakstroms* in die geschmolzene Masse. Das Ammoniakgas wird restlos absorbiert und es entweicht Wasserdampf, das etwas sublimierendes Phthalsäureanhydrid mitnimmt. Das am Kolbenhals sich etwa ansetzende Sublimat wird von Zeit zu Zeit heruntergeschmolzen. Während des Ammoniakeinleitens erhöht man die Temperatur langsam weiter bis auf schließlich 240°, damit das entstehende Phthalimid, dessen Schmelzpunkt bei 230° liegt, nicht erstarrt. Wenn Ammoniak zu entweichen beginnt, ist die Reaktion annähernd zu Ende. Man setzt zur Sicherheit das Einleiten noch 10 Minuten lang fort und gießt dann die Schmelze sofort in eine Porzellanschale aus, wo man sie erstarren läßt. Man erhält etwa 130–135 g Phthalimid vom Schmelzpunkt 223° (unkorr.), das als Verunreinigung höchstens Spuren von unverändertem Phthalsäureanhydrid enthält.

#### Anthranilsäure aus Phthalimid.



73,5 g ( $\frac{1}{2}$  Mol) fein gepulvertes *Phthalimid* werden mit 250 cm<sup>3</sup> *Wasser* und 125 g *Eis* angerührt und durch Zusatz von 55 cm<sup>3</sup> *Natronlauge* von 40° Bé in Lösung gebracht. Sobald alles gelöst ist, fügt man weitere 250 g *Eis* und auf einmal die 37 g akt. Chlor entsprechende Menge einer chloratfreien, im Liter ca. 80–90 g akt. Chlor und auf 1 Mol NaOCl 2 Mol NaOH enthaltenden *Natriumhypochloritlösung*<sup>1</sup> hinzu, die man vorher noch mit 20 cm<sup>3</sup> *Natronlauge* von 40° Bé versetzt hat. Ein Tropfen des Reaktionsgemisches soll einige Tropfen Anilinwasser ganz schwach violett färben. Nach gutem Durchmischen läßt man die Lösung 3–4 Stunden in Eis stehen, dann gibt man einige Tropfen Natriumbisulfidlösung zu, um den kleinen Überschuß an Hypochlorit zu zerstören, und erwärmt auf 80°. Bei dieser Temperatur neutralisiert man vorsichtig (Schäumen!) mit konz. *Salzsäure*, bis Lackmuspapier eben nicht mehr gebläut wird (Verbrauch ca. 130 cm<sup>3</sup>), filtriert heiß von etwaigen anorganischen Verunreinigungen ab und säuert das Filtrat noch heiß mit 40 cm<sup>3</sup> konz. *Salzsäure* und 12 cm<sup>3</sup> *Eisessig* an. (Ein Überschuß an Salzsäure ist zu vermeiden, da sich Anthranilsäure darin wieder lösen würde.) Schon in der Wärme beginnt die

<sup>1</sup> Eine solche Lösung kann man sich leicht bereiten, indem man in ein Gemisch von 400 cm<sup>3</sup> *Natronlauge* 40° Bé und 400 g *Eis* unter Eiskühlung 71 g Chlor einleitet. Der Gehalt an aktivem Chlor ist jodometrisch zu bestimmen. Käufliche Hypochloritlösung, die länger gestanden hat, enthält reichliche Mengen von Chlorat und ist für vorliegenden Zweck unbrauchbar.

Abscheidung eines kristallinischen, hellbräunlichen Niederschlags, der sich beim Erkalten beträchtlich vermehrt. Nach Stehen über Nacht saugt man ihn ab, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet im Dampftrockenschrank.

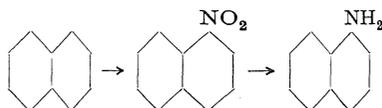
*Ausbeute:* 57—58 g = ca. 84% der Theorie. Schmp. 144—145°.

Die im Filtrat gelöst bleibende Anthranilsäure kann durch Zusatz von Kupferacetat in Form ihres fast unlöslichen Kupfersalzes abgeschieden werden, das man abfiltriert, dann in Wasser wieder suspendiert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Abfiltrieren vom Kupfersulfid engt man die Lösung auf ein kleines Volumen ein, worauf beim Erkalten noch einige Gramm Anthranilsäure auskristallisieren.

## B. Verbindungen der Naphthalinreihe.

Für die Darstellung aller Naphthalinderivate ist es zur Erzielung guter Ausbeuten unumgängliches Erfordernis, daß das als Ausgangsmaterial verwendete Naphthalin äußerst rein sei. Hat man kein gutes Naphthalin zur Hand, so empfiehlt es sich daher, dasselbe zuerst durch Destillation, eventuell durch Erwärmen mit 5% seines Gewichts an konz. Schwefelsäure, zu reinigen. Heute ist allerdings von den Teerdestillieren reines Naphthalin meist ohne weiteres erhältlich.

### 14. $\alpha$ -Nitronaphthalin und $\alpha$ -Naphthylamin.<sup>1</sup>



Naphthalin reagiert allgemein viel leichter als Benzol. Auch die Nitrierung verläuft sehr energisch, so daß man leicht mehrfach nitrierte Produkte erhält. Andererseits werden, da man unter dem Schmelzpunkt des Naphthalins arbeiten muß, größere Körner unter den anzugebenden Bedingungen von der Salpetersäure gar nicht angegriffen. Es ist daher nötig, das Naphthalin so fein zu pulverisieren, daß es durch ein Sieb von 400 Maschen pro Quadratcentimeter hindurchgeht.<sup>2</sup>

Man trägt in eine Mischung von 103 g Salpetersäure von 62% HNO<sub>3</sub> (40° Bé) und 300 g Schwefelsäure von 80% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 128 g Naphthalin ein. Man rührt ununterbrochen 6 Stunden lang bei 50° und steigert schließlich die Temperatur während 1 Stunde auf 60°. Dann kühlt man ab. Das Nitronaphthalin schwimmt als poröser Kuchen auf der

<sup>1</sup> Siehe auch O. N. WIRT: Chem. Ind. 215 (1887), und L. PAUL: Ztschr. angew. Chem. 10 145 (1897).

<sup>2</sup> In Blättchen kristallisiertes Naphthalin läßt sich sehr schwer pulverisieren. Muß man ein solches Material benutzen, so empfiehlt es sich, es zuerst zu schmelzen und zu einem zusammenhängenden Kristallkuchen erstarren zu lassen. Dieser läßt sich viel leichter pulvern als die blättrigen Kristalle.

Oberfläche der Säure. Es besteht aus ca. 90—92%  $\alpha$ -Nitroprodukt, ca. 4—5%  $\beta$ -Nitronaphthalin, 2—3% Dinitroderivat und ca. 0,5% 2,4-Dinitro-1-naphthol (Martiusgelb).

Man schmilzt nun das Rohprodukt mehrmals mit kochendem Wasser, wodurch die Säure vollständig entfernt und zugleich das Naphthalin von den Wasserdämpfen weggeführt wird. Dann gießt man das geschmolzene Produkt in kaltes, gut bewegtes Wasser, in welchem es sich in der Form von kleinen Kugeln ausscheidet.

Will man Nitronaphthalin vollständig rein erhalten, so trocknet man es durch Schmelzen bei 120° im Luftofen. Dann versetzt man es mit 10% seines Gewichtes an Ligroin vom Siedep. ca. 150° (auch Rohxylol oder Cumol kann verwendet werden). Darauf wird es durch ein glattes Filter warm filtriert und während einiger Zeit verschlossen stengelassen. Es entsteht ein Kristallkuchen, den man in einem Baumwolltuch kräftig auspreßt. Diese Reinigungsoperation soll wiederholt werden, bis das Nitronaphthalin den Schmelzpunkt von 61° zeigt. Wir erhalten es dann in Form von gelben glänzenden Kristallen. Ein beträchtlicher Teil des Nitronaphthalins bleibt immer in den Mutterlaugen zurück und kann durch Abtreiben des Lösungsmittels wieder gewonnen werden.

Rohes Nitronaphthalin reduziert man nach BÉCHAMP mit Eisen und wenig Salzsäure.

In den Reduzierbecher aus Eisen mit Ankerrührer (Abb. 11) bringt man 200 g *Eisenspäne* und gibt 100 g *Wasser* und 10 cm<sup>3</sup> *konz. Salzsäure* von 30% dazu. Man erwärmt im kochenden Wasserbad und fügt das Nitronaphthalin in kleinen Portionen zu, am besten in der S. 106 für die Reduktion des p-Chlor-o-nitrophenols beschriebenen Weise. Unter stetem Rühren reduziert man innert 4 Stunden 1 Mol = 173 g *Nitronaphthalin*, auf lufttrockene Substanz berechnet. Schneller vorzugehen ist nicht ratsam, da sonst unerwünschte Azoverbindungen entstehen können. Das Gemisch wird nun mit so viel Soda versetzt, daß deutlich alkalische Reaktion eintritt; dann kann der Inhalt des Reduziergefäßes in eine Schale geschöpft werden. Die Trennung des gebildeten  $\alpha$ -Naphthylamins erfolgt auch im Laboratorium am besten durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf. Zu diesem Zweck bringt man das Reduktionsprodukt samt Wasser, Eisen und Eisenoxyd in den auf Abb. 29 abgebildeten Kessel mit Ölbad. Das Wasser wird unter stetem Rühren durch Erhitzen des Ölbad auf ca. 200° vollständig abdestilliert und nachher

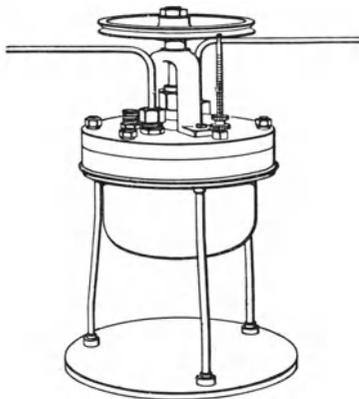


Abb. 29. Reaktionskessel aus Gußeisen mit Rührer für 1 Atm. Überdruck: Gewicht 12 kg; Ölbad aus Kupfer.

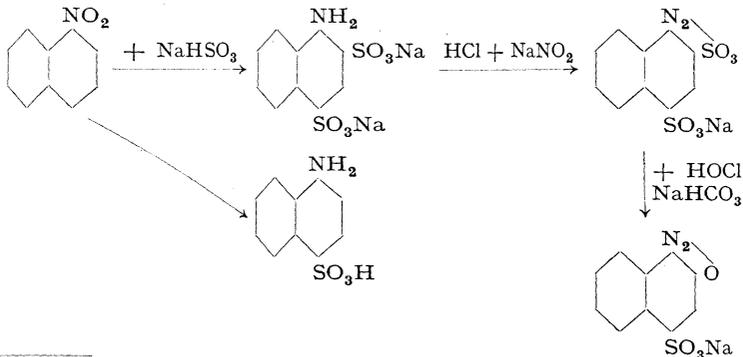
überhitzter Wasserdampf von gut  $250^{\circ}$  eingeblasen (Abb. 23 a).<sup>1</sup> Bei flotter Destillation gelingt es leicht, mit einem Teil Wasser einen halben bis einen Teil Naphthylamin überzutreiben. Mit der Base geht auch immer eine kleine Menge an sehr feinem Eisenpulver, Graphit aus dem Gußeisen und Eisenoxyd über. Wenn trotz einer gemessenen Wasserdampf-temperatur von  $260^{\circ}$  nichts mehr oder nur noch gefärbte Produkte übergehen, ist die Destillation beendet. Sie dauert je nach der Art des Erhitzens  $1-1\frac{1}{2}$  Stunden. In dem Kessel bleibt eine schwarze, sehr feine Masse zurück, welche pyrophor ist, also nicht einfach weggeworfen werden kann. Das Naphthylamin wird nach dem Erkalten von der Mutterlauge getrennt, geschmolzen und bei  $110^{\circ}$  im Luftofen getrocknet. Erst dann schreitet man zur Vakuumdestillation. Die Base wird als vollständig farbloses kristallisiertes Produkt erhalten.

Die *Ausbeute* aus einem Mol Naphthalin beträgt ca. 110 g reines  $\alpha$ -Naphthylamin, Schmp.  $50^{\circ}$ .

Die Aufarbeitung kann auch in nachfolgender Art erfolgen: Nach beendeter Reduktion neutralisiert man das Reaktionsgemisch mit Soda und verdampft alles Wasser im Vakuum. Darauf extrahiert man den Rückstand dreimal mit Benzol, destilliert dieses bei gewöhnlichem Druck ab und darauf das  $\alpha$ -Naphthylamin im Vakuum.

#### Technische Bemerkungen:

a) *Nitronaphthalin*. Die Abfallsäure der Nitrierung wird zum Teil immer wieder gebraucht. Sie wird mit starker Schwefelsäure einfach wieder auf 80% gestellt. Den verbleibenden Teil verwendet man zum Aussäuern von Alkalischmelzen u. a. m. Bei richtiger Mahlung (Desintegration bei  $60^{\circ}$ ) ist es möglich, die Nitrierung zu einer fast quantitativen zu gestalten. Das Nitronaphthalin wird auch zur Darstellung des 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalins verwendet. Ferner ist das Nitronaphthalin zuerst von der B. A. S. F. zur Darstellung des Diazokörpers der Aminonaphtholsulfosäure 1,2,4 gebraucht worden. Es gibt, mit Natriumbisulfid erhitzt, die Naphthylamin-disulfosäure 1,2,4 neben etwas Naphthionsäure. Erstere kann diazotiert und mit Natriumbikarbonat und Natriumhypochlorit in den Diazokörper obengenannter Sulfosäure verwandelt werden. Die Formeln geben schematisch diesen bemerkenswerten Reaktionsverlauf wieder (siehe D. R. P. 160 536, 157 325, 156 440, FRDL. VIII, 656/7).



<sup>1</sup> Die Abb. zeigt eine schematische Apparatur, ohne Rührer. Damit sich Eisenoxyd und Naphthylamin leicht trenne, empfiehlt es sich zu rühren.

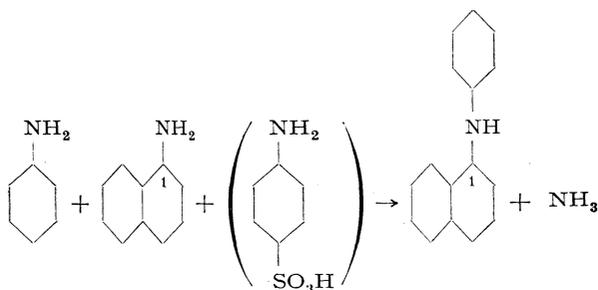
Durch das billigere Verfahren von SANDMEYER ist dieses ebenfalls gute Verfahren verdrängt worden (vgl. S. 192).

b)  $\alpha$ -Naphthylamin. Die Reduktion wird in ähnlichen Apparaten vorgenommen, wie sie schon wiederholt beschrieben wurden. Dagegen kann man wegen der breiigen Konsistenz der Reduktionsflüssigkeit keine Schaufel- oder Propellerrührer verwenden, sondern solche, welche Ankerform haben, wie z. B. einer in Abb. 31 wiedergegeben ist. Die Wasserdampfdestillation erfolgt in Apparaten, wie sie die Skizze auf Abb. 24 verdeutlicht. Der einströmende Dampf wird fast immer in einem Überhitzer besonders erwärmt. Derartige Apparate werden von verschiedenen Fabriken in guter Ausführung geliefert.

Im großen kann man einen großen Teil des  $\alpha$ -Naphthylamins direkt flüssig abziehen. Der verbleibende Rest von Eisen, Eisenoxyd und  $\alpha$ -Naphthylamin wird mit Holzsägemehl gemischt und mit Benzol einige Male extrahiert. Das Gemisch von Eisen, Eisenoxyd und Sägemehl wird mit Wasserdampf vom Benzol befreit; der Rückstand geht dann in die Eisengießereien, wo er als Bindemittel zur Brikettierung von Eisenspänen für den Kupolofen dient.

Das  $\alpha$ -Naphthylamin dient als Anfangs-, End- und besonders als Mittelkomponente bei vielen wichtigen Azofarbstoffen; auch zum Aufbau von Farbstoffen anderer Klassen wird es benutzt. Ferner bildet es das Ausgangsmaterial für eine Reihe weiterer Zwischenprodukte, von denen im folgenden einige beschrieben sind. Wie das Anilin hat es auch eine neue interessante Verwendung außerhalb des Farbstoffgebiets gefunden. Man braucht es, besonders in Nordamerika und Australien, zur Aufbereitung armer Erze nach dem Schwimmprozeß (englisch floating-process), der darin besteht, daß man die feingepochten Mineralien mit je  $\frac{1}{2}\%$  ihres Gewichts an Naphthylamin und rohem Xylol und viel Wasser energisch durcheinanderrührt (emulgiert). Dadurch wird das schwere Erz, trotz seines hohen spezifischen Gewichts, mit dem Schaum an die Oberfläche getragen und kann leicht abgeschöpft werden.

#### Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin.

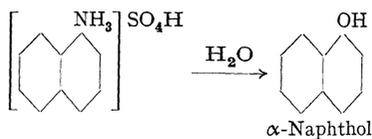


In einem mit Thermometer und Steigrohr versehenen Rundkolben erhitzt man 143 g (1 Mol)  $\alpha$ -Naphthylamin, 175 g Anilin und 3 g technische Sulfanilsäure 42 Stunden lang zu lebhaftem Sieden. Es entweicht Ammoniak und der Siedepunkt des Gemisches steigt von ca.  $195^\circ$  am Anfang bis auf  $215^\circ$  am Ende des Versuchs. Nachdem die Reaktion beendet ist, fraktioniert man das Reaktionsgemisch sorgfältig im Vakuum. Man erhält drei Fraktionen, nämlich: rund 80 g Anilin, ca. 10 g einer Zwischenfraktion, die neben etwas Anilin und ganz wenig  $\alpha$ -Naphthylamin hauptsächlich Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin enthält, und 190—200 g

Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin, welches bei ungefähr  $53^\circ$  erstarrt. Der Rückstand ist wertlos und wird verworfen. Diese Methode, die heute allgemein angewandt wird, gibt ein reineres Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin, als wenn man mit Salzsäure kondensiert. Man erhält kein oder nur ganz wenig Diphenylamin und kann im großen ohne weiteres in einem eisernen Gefäß arbeiten. Der Siedepunkt des Anilins ist bei 12 mm Druck ungefähr  $73^\circ$ , jener des Naphthylamins ungefähr  $160^\circ$ , derjenige des Phenyl- $\alpha$ -naphthylamins ungefähr  $224^\circ$ .

Das Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin dient, wie auch die Alkylderivate des  $\alpha$ -Naphthylamins, hauptsächlich zur Darstellung von basischen Diphenyl-naphthylmethanfarbstoffen (Victoriablau).

#### $\alpha$ -Naphthol aus $\alpha$ -Naphthylamin.



143 g  $\alpha$ -Naphthylamin werden mit 110 g Schwefelsäure von  $66^\circ$  Bé und 1 l Wasser bei 14 Atm. Druck auf  $200^\circ$  erhitzt. Das Naphthylamin soll zuerst in dem heißen Wasser geschmolzen und die Säure dann in dünnem Strahl unter gutem Rühren zugegeben werden. Der Autoklav soll entweder verbleit oder emailliert sein. Der Deckel kann aus Eisen bestehen, da die Schwefelsäure nicht flüchtig ist. Auch hier ist es nötig, daß der Autoklav in Öl stehe, damit jede Überhitzung vermieden werde, sonst schmilzt, besonders im Betrieb, mit Sicherheit das Blei.

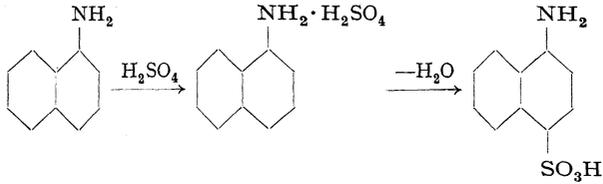
Nach 8 Stunden läßt man erkalten und trennt das Naphthol von der Mutterlauge, deren Ammoniumsulfat gewonnen wird. Das  $\alpha$ -Naphthol wird mit wenig Wasser geschmolzen und nach dem Erstarren von der Flüssigkeit getrennt. Es ist fast chemisch rein. Man kann es zur völligen Reinigung im Vakuum destillieren.

Ausbeute 94—95% der Theorie. Schmp.  $94^\circ$ .

Technische Bemerkungen: Das oben beschriebene Verfahren ist das beste und billigste. Es gibt jedoch noch ein anderes, bei welchem die Darstellung jener des  $\beta$ -Naphthols analog ist. Man schmilzt  $\alpha$ -naphthalinsulfosaures Natron mit Ätznatron bei  $290^\circ$  bis höchstens  $300^\circ$ . Die Sulfurierung wird bei  $80$ — $90^\circ$  und das Aussalzen möglichst konzentriert vorgenommen. Auch kann man hier mit Vorteil die überschüssige Säure mit Kalkmilch oder Kreide entfernen, mit Soda umsetzen, und das eingedampfte Natronsalz ohne weiteres verschmelzen. Das so entstandene  $\alpha$ -Naphthol ist aber unrein.

#### Naphthionsäure aus 1-Naphthylamin.

Die Naphthionsäure wird aus dem sauren Naphthylaminsulfat durch den sogenannten Backprozeß, d. h. durch längeres, trockenes Erhitzen — vorteilhaft im Vakuum — dargestellt.



## Darstellung des sauren Sulfats.

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und absteigendem Kühler erhitzt man 73,5 g 70%ige Schwefelsäure auf 120—125° und läßt dazu unter gutem Rühren innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stunde eine 50° warme Lösung von 75 g 1-Naphthylamin in ca. 15 g Benzol zutropfen. Auf diese Weise wird die Bildung von Klumpen ungelöster Base vollständig verhindert. Das Benzol destilliert dabei fortwährend ab. Die schwach rötlich gefärbte klare Flüssigkeit erstarrt bald. Man trocknet darauf den Rückstand im Vakuum während 18 Stunden bei 120°. Bei Verwendung von 70%iger Schwefelsäure und reinem 1-Naphthylamin erhält man ein sehr reines, saures Sulfat, was für den Backprozeß von größter Wichtigkeit ist.

## Backprozeß.

Die Überführung des 1-Naphthylaminsulfats in Naphthionsäure erfolgt vorteilhaft in einem Vakuumbackapparat nebenstehender Konstruktion (siehe Abb. 30). 75 g feinpulverisiertes Sulfat werden darin bei 10—15 mm Druck während 8 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten hinterbleibt ein hellgrauer Kuchen, den man in ca. 500 cm<sup>3</sup> Wasser unter Zusatz von 20 g wasserfreier Soda löst. Man kocht auf, filtriert und extrahiert die Lösung zur Entfernung unveränderten Naphthylamins mit Benzol, erhitzt nochmals zum Sieden, versetzt mit etwas Salzsäure bis zur beginnenden Trübung und filtriert nach dem Zusatz von Tierkohle heiß ab. Die erkaltete Lösung wird mit Salzsäure angesäuert. Die farblos abgeschiedene freie Naphthionsäure wird abfiltriert und bei 100° getrocknet. Man erhält 60—65 g, entsprechend einer Ausbeute von 85—95%.

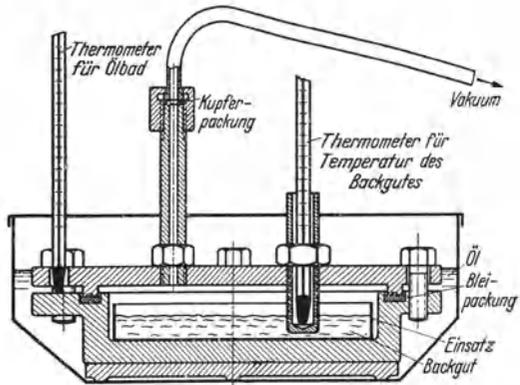
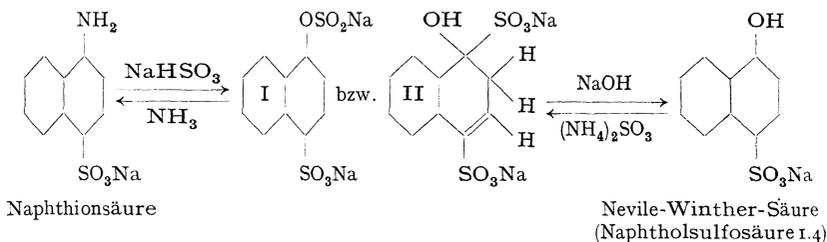


Abb. 30. Vakuumbackapparat.

zur beginnenden Trübung und filtriert nach dem Zusatz von Tierkohle heiß ab. Die erkaltete Lösung wird mit Salzsäure angesäuert. Die farblos abgeschiedene freie Naphthionsäure wird abfiltriert und bei 100° getrocknet. Man erhält 60—65 g, entsprechend einer Ausbeute von 85—95%.

Allgemeines über den Backprozeß siehe S. 122f.

1-Naphthol-4-sulfosäure (Nevile-Winther-Säure) aus Naphthionsäure  
(Bucherersche Reaktion).



100 g 100%iges *Naphthionat*, gelöst in 200 cm<sup>3</sup> *Wasser* und 600 g *Natriumbisulfittlösung* (25% SO<sub>2</sub>) werden 1 Tag lang unter Rückfluß gekocht. Dann versetzt man mit 30%igem *Ätznatron*, bis Thiazolpapier gerötet wird, und kocht, solange Ammoniak entweicht. Nun säuert man mit *Salzsäure* bleibend mineralsauer an und erhält nach dem Erkalten die kristallisierte Nevile-Winther-Säure. Von der restierenden Naphthionsäure wird diese durch Lösen in Wasser und Filtrieren getrennt.

*Ausbeute* bis 80% der Theorie.

Sowohl Naphthole als auch Naphthylamine gehen bei der Einwirkung von Sulfiten in labile Zwischenprodukte über, die von BUCHERER, dem Entdecker dieser Reaktion, als Schwefligsäureester der Naphthole (Formel I), von WOROSHTZOW als Additionsprodukte von Bisulfit an die Ketoform der Naphthole (Formel II) aufgefaßt werden. Diese Zwischenprodukte liefern mit Ammoniak die entsprechenden Naphthylamine, mit Ätzkalkien werden sie zu den Naphtholen verseift. Man ist daher imstande sowohl Naphthole in Naphthylamine (vgl. S. 191, 193) als auch umgekehrt Naphthylamine in Naphthole zu verwandeln (D.R.P. 109 102, FRDL. V 164, D. R. P. 115 335, 117 471, 126 136, FRDL. VI, 187—190).

Weiterhin kann das Ammoniak auch durch primäre oder sekundäre, aliphatische oder aromatische Amine ersetzt werden; man kann daher auf diese Weise auch alkylierte und arylierte Naphthylamine darstellen, und zwar ausgehend sowohl von primären Naphthylaminderivaten als auch von den entsprechenden Naphtholen (D.R.P. 121 683 und 122 570, FRDL. VI, 192—194).

Die BUCHERERSche Reaktion ist zwar auch auf einzelne Verbindungen der Benzolreihe anwendbar. Praktische Bedeutung hat sie aber nur für die Naphthalinreihe. Sie ist sowohl bei  $\alpha$ - als auch bei  $\beta$ -Naphthol- und Naphthylaminderivaten durchführbar, versagt aber, wenn bei ersteren in der o- oder m-Stellung, bei letzteren in o-Stellung zur Hydroxyl- bzw. Aminogruppe eine Sulfogruppe steht. Daher tritt z. B. bei der J- oder  $\gamma$ -Säure (Aminonaphtholsulfosäure 2.5.7 bzw. 2.8.6) nur die Aminogruppe in Reaktion, nicht aber das durch die m-ständige Sulfogruppe „geschützte“ Hydroxyl (vgl. Phenyl- $\gamma$ -säure, S. 199). Ebenso reagiert in der Dioxynaphthalinsulfosäure 2.8.6 nur die in 2 stehende Hydroxylgruppe (vgl. S. 199).

Auch Verbindungen, welche eine OH-Gruppe in 2-Stellung und dabei in 4-Stellung oder in 4- und 8-Stellung eine Sulfogruppe haben, können nicht nach BUCHERER amidiert werden.

Die 1.4-Naphtholsulfosäure kann auch durch Diazotieren von Naphthionsäure und Verkochen dargestellt werden. Sie findet hauptsächlich als Komponente für Azofarbstoffe Verwendung.

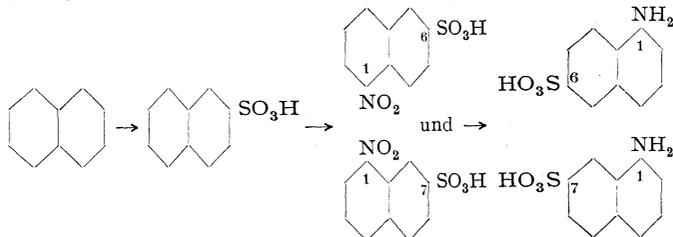
### 15. Die Sulfosäuren des Naphthalins

finden direkt nur eine ganz geringfügige Verwendung zum Aufbau von Farbstoffen. Sie sind aber von größter technischer Bedeutung als Durchgangsstufen zur Herstellung wichtigster weiterer Zwischenprodukte ( $\beta$ -Naphthol und  $\beta$ -Naphthylamin, Dioxynaphthaline und Aminonaphthole, zahlreiche Naphthylamin-, Naphthol- und Aminonaphtholsulfosäuren).

Es ist schon im Kapitel über Orientierungsregeln darauf hingewiesen worden, daß die Eintrittsstelle der Sulfogruppe ins Naphthalinmolekül wesentlich von der Sulfierungstemperatur bedingt wird, indem in der Kälte die  $\alpha$ -, in der Hitze die  $\beta$ -Stellung bevorzugt wird. Um zur  $\alpha$ -Sulfosäure zu gelangen, sulfiert man dementsprechend bei möglichst tiefer Temperatur, auf jeden Fall unter dem Schmelzpunkt des Naphthalins, und muß dieses daher in feinstgepulverter Form verwenden (Näheres siehe bei der Darstellung der Naphthylaminsulfosäuren 1,5 und 1,8, S. 205). Um die  $\beta$ -Sulfosäure zu erhalten, arbeitet man umgekehrt bei der höchsten Temperatur, bei der noch keine Zersetzungen zu befürchten sind, nämlich bei 160—170°. Auch unter diesen Verhältnissen entsteht immer eine gewisse Menge Naphthalin- $\alpha$ -sulfosäure, und zwar nach übereinstimmenden Resultaten verschiedener Forscher mindestens 15%. Die komplizierten Verhältnisse sind insbesondere durch die Untersuchungen von O. N. Wirt<sup>1</sup> einigermaßen aufgeklärt worden.

Die Arbeitsweise ist im übrigen verschieden, je nachdem, ob die Naphthalin- $\beta$ -sulfosäure ohne vorhergehende Abscheidung nitriert oder weitersulfuriert werden soll oder ob sie vor ihrer Weiterverarbeitung als solche isoliert werden muß. Im ersteren Fall, bei dem sowieso ein Überschuß an Schwefelsäure zugesetzt werden muß, benutzt man vorteilhaft das von Wirt<sup>1</sup> angegebene — in der Technik aber schon früher angewandte — Verfahren, das einen Überschuß an Schwefelsäure verwendet zum Zweck, die  $\alpha$ -Sulfosäure, die sich viel leichter als die isomere  $\beta$ -Säure weitersulfuriert, möglichst in Disulfosäuren überzuführen (vgl. Darstellung der Clevesäuren S. 130). Im zweiten Fall dagegen muß man aus Preisgründen mit dem möglichen Minimum an Schwefelsäure auskommen (siehe  $\beta$ -Naphthol, S. 179).

#### Naphthylaminsulfosäuren 1,6 und 1,7 (Clevesche Säuren).



Die Naphthylaminsulfosäuren 1,6 und 1,7 sind seit längerer Zeit als Azokomponenten, vor allem als Mittelkomponenten in Polyazofarbstoffen von großer Wichtigkeit. Sie dienen zur Fabrikation von bedeu-

<sup>1</sup> Berichte 48, S. 743 (1915).

tenden schwarzen Baumwollfarbstoffen vom Typus des Columbiaschwarz FF und ebenfalls zur Darstellung einer ganzen Reihe von Produkten vom Typus der Entwicklerfarben. Ich nenne nur das wichtige Naphthogenblau, ferner das Sambesischwarz V sowie analoge Produkte. Dann wird diese Art von Sulfosäuren häufig für die Farben vom Typus des Siriusblau von BAYER gebraucht (s. d.).

Die Sulfuration wird im vorliegenden Fall am besten nach den Angaben von O. N. WITT ausgeführt:

In dem S. 98 beschriebenen Sulfierungs- und Nitrierungsbecher (Abb. 19) erhitzt man 128 g *Naphthalin* bester Qualität über freier Flamme unter stetem Rühren auf 165°. Dann läßt man unter Aufrechthaltung dieser Temperatur 206 g *Schwefelsäure* von 94% = 66° Bé des Handels langsam einlaufen. Die Mischungszeit soll mindestens 1/2 Stunde betragen, da sonst zu viel  $\alpha$ -Säure entsteht, die für den Prozeß verlorengeht. Darauf erhitzt man noch 1/2 Stunde auf 165°, damit möglichst alle  $\alpha$ -Säure in Disulfosäure verwandelt und damit am Schlusse eine Mischung von 1.6- und 1.7-Säure erhalten wird, die praktisch frei von isomeren  $\alpha$ -Säuren ist. Darauf läßt man unter Rühren auf 60° erkalten ohne zu kühlen, um die Bildung eines an der Gefäßwand festsitzenden Niederschlags zu vermeiden. Sollte ein solcher doch entstehen, so muß man ihn mit einem scharfen Eisenspatel von der Gefäßwand und nötigenfalls auch vom Rührer loslösen und zerkleinern. Sobald die Temperatur auf 60° gesunken ist, verdünnt man die Masse mit 300 g *Schwefelsäure* von 90%. (In der Technik drückt man in diesem Stadium die Monosulfosäure mittels eines Steigrohres und Druckluft in das Nitriergefäß. In dieses legt man die Schwefelsäure, die zur Verdünnung dient, vor. Es ist vorsichtig, nicht zu stark abzukühlen, da sonst die  $\beta$ -Sulfosäure unter Umständen in den Leitungen erstarren und unangenehme Verstopfungen verursachen kann.) Man kühlt nun mit kaltem Wasser unter ständigem Rühren weiter und beginnt, sobald die Temperatur auf 25° gesunken ist, mit dem *sehr langsamen* Zutropfen von 103 g (1 Mol) *Salpetersäure* 62%ig (= 40° Bé). Da die entstehende Nitroverbindung in Schwefelsäure viel leichter löslich ist als die Naphthalinsulfosäure, ist nach begonnener Nitrierung ein Festwerden der Masse nicht mehr zu befürchten. Man kühlt daher, sobald einige Gramm der Salpetersäure zugesetzt sind, in Eis weiter ab, bis auf etwa 10°, und führt die Nitrierung bei dieser Temperatur zu Ende. Wenn etwa die Hälfte der Salpetersäure zugesetzt ist, überzeuge man sich nochmals, daß sich keine festen Ansätze an der Gefäßwand und am Rührer und auch keine größeren Klumpen gebildet haben; sonst müßten diese mit dem Spatel losgelöst und zerkleinert werden, da feste Krusten und dichte Klumpen von auskristallisierter Naphthalinsulfosäure sich der Nitrierung auch bei sehr langem Stehen entziehen würden. Auch im großen, wo man aus Ersparnisgründen weniger Schwefelsäure zum Ver-

dünnen anwendet und die Gefahr des Festwerdens um so größer ist, ist auf diesen Punkt das Augenmerk zu richten und wenn nötig durch Losbrechen der festen Teile der Fehler zu beheben. Wenn alle Salpetersäure in ca.  $2\frac{1}{2}$  Stunden zugetropft ist, läßt man noch mindestens 12 Stunden stehen und gießt dann die entstandene viskose, aber klare, bräunliche Lösung, die nach der Nitrometerprobe nicht mehr als etwa 2% der angewandten Salpetersäure enthalten darf, in 2 l Wasser. Es entweicht fast gar keine salpetrige Säure.

Die saure Lösung wird nun auf  $75^\circ$  erwärmt und so lange mit einer 20%igen *Ferrosulfatlösung* versetzt, als noch Stickoxyde entweichen. Darauf bläst oder saugt man so lange Luft durch die Flüssigkeit, bis ein Tropfen der mit Wasser stark verdünnten Lösung Jodkaliumstärkepapier nicht mehr *sofort* an der Tupfstelle bläut.<sup>1</sup> Es ist dies unbedingt nötig, weil sonst bei der nachfolgenden Reduktion Nebenprodukte entstehen.

Nun versetzt man das Gemisch mit 50 g *Magnesiumkarbonat* und darauf so lange mit fein pulverisierter *Kreide*, bis alle freie Schwefelsäure neutralisiert ist. Man braucht ungefähr 320 g davon. (Man kann auch mit gelöschtem Kalk neutralisieren, muß aber genau darauf achten, daß die Reaktion nicht stark alkalisch wird, weil freies Alkali oder Erdalkali die Nitrosulfosäuren zersetzt.) Den dicken Gipsbrei filtriert man nun auf einer großen Nutsche und drückt den Gips gut zusammen, worauf man ihn mit heißem Wasser gründlich auswäscht, bis die ablaufende Flüssigkeit nur noch schwach gelb ist. Ganz auszuwaschen hat keinen Sinn, weil man sonst zu viel Waschwasser braucht. Das Gesamtvolumen der filtrierten Flüssigkeit betrage ungefähr 2,8 l.

*Reduktion.* Man stellt die Lösung der Nitrosulfosäuren mit konz. Salzsäure schwach, aber deutlich kongosauer. In einem Reduktionsbecher, am besten aus Kupfer, von 2,5 l, gibt man 250 g feinpulverisiertes *graues Gußeisen* (siehe auch unter Anilin auf S. 74 und 76) und 250 cm<sup>3</sup> *Wasser*. Man erhitzt zum Kochen über direkter Flamme und ätzt das Eisenpulver mit 10 cm<sup>3</sup> *Eisessig* und 10 cm<sup>3</sup> konz. *Salzsäure* an. Nach einigem Kochen tropft man die schwachsaure Lösung der Nitrosulfosäuren unter starkem Kochen und sehr gutem Rühren (das Eisen muß herumgewirbelt werden!) im Laufe einer Stunde hinzu. Ein großer Teil der Lösung verdampft fortlaufend, und das Gesamtvolumen darf nicht unter 1 l gehen. Nachdem alles zugegeben ist, kocht man noch

<sup>1</sup> Das aus dem Ferrosulfat entstehende Ferrisalz reagiert zwar auch mit Jodkaliumstärkepapier, aber erst nach 1—2 Sekunden, wobei die Bläuung *am Rand* der Tupfprobe beginnt. Der Geübte wird die beiden Reaktionen nicht verwechseln; für den Anfänger ist es aber sicherer, statt Jodkaliumstärkepapier das sogenannte „Sulfonreagens“ (4,4'-Diaminodiphenylmethan-2,2'-sulfon) zu verwenden, das mit Ferrisalzen nicht reagiert und bei dem auch die starke Säure nicht stört. Näheres darüber siehe im Kapitel über Azofarbstoffe bei der Diazotierung des Anilins (S. 232, Fußnote 2).

20 Minuten und prüft durch Tupfproben auf Filterpapier, ob die Lösung nahezu entfärbt ist. Völlig farblos wird sie zwar nicht; sie darf aber keinesfalls intensiv braun oder gelb sein. Darauf neutralisiert man die immer kochende Lösung mit ungefähr 20 g gebrannter *Magnesia*, bis ein Tropfen auf Filterpapier einen gut filtrierbaren Eisenoxydniederschlag gibt und rotes Lackmus schwach, aber deutlich blau wird. Ferner prüft man durch Tupfproben auf Filterpapier mit Schwefelnatrium oder Schwefelammon, ob alles Eisen ausgefällt ist. Sollte das nicht der Fall sein, dann fällt man den Rest des Eisens mit wenig Schwefelammon. Es ist unbedingt nötig, die letzten Reste der Eisensalze auszufällen, weil sich sonst die Clevesäuren bei der weiteren Verarbeitung rasch oxydieren.

Man filtriert die Lösung der Magnesiumsalze der Clevesäuren auf einer Nutsche und dampft die Lösung, wenn nötig, auf 1 l ein (Porzellanschale, über freier Flamme, mit Holzpropeller über der Schale).

Die konz. Lösung wird nun mit ungefähr 100 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure stark kongosauer gemacht und unter stetem Rühren in einem Glasstutzen während eines Tages der Kristallisation überlassen. Die beiden Clevesäuren (1.6 und 1.7) fallen langsam aus, sind aber, wenn sie einmal ausgeschieden sind, in Wasser sozusagen unlöslich. Man filtriert den Niederschlag nach 24 Stunden ab und wäscht ihn mit viel Wasser gründlich aus.

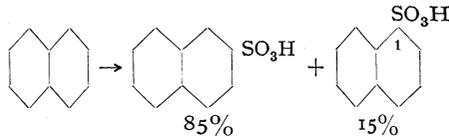
Trennung der Rohsäuren. Man löst den Niederschlag in 800 cm<sup>3</sup> heißem Wasser und so viel *Ammoniak* (auch Sodalösung), daß die Reaktion deutlich alkalisch ist. Die heiße Lösung versetzt man mit so viel *Kochsalz*, daß eine 10%ige Kochsalzlösung entsteht. Das schwerlösliche Natriumsalz der 1.7-Clevesäure fällt im Laufe eines Tages in der Form von fettglänzenden gelblichen Blättchen aus und wird abfiltriert und mit 10%iger Kochsalzlösung, dann mit ganz wenig kaltem Wasser etwas ausgewaschen. Das Filtrat versetzt man mit so viel *Salzsäure*, daß die Reaktion deutlich kongosauer ist und läßt 2 Tage unter zeitweiligem Umrühren stehen. Die filtrierte und mit Wasser ausgewaschene 1.6-Clevesäure wird bei 100° getrocknet.

*Ausbeute:* Clevesäure 1.6 ca. 80 g freie Säure Mol 223. Clevesäure 1.7 ca. 75 g Natronsalz Mol 245.

Die Mutterlaugen enthalten noch beträchtliche Mengen an unreiner Substanz, die man verwirft, oder im großen durch Eindampfen gewinnt.

Technische Bemerkungen: Reine 1.6- und reine 1.7-Naphthylaminsulfosäure geben praktisch identische Farbstoffe. Oft ist es günstig, das Gemisch zu verwenden, weil besonders schwarze Polyazofarbstoffe, die daraus hergestellt werden, kräftigere Färbungen ergeben (z. B. Columbiaschwarz oder Sambesischwarz V, siehe darüber in der Literatur).

Die 1.7-Clevesäure ist gewöhnlich etwas reiner als die 1.6-Clevesäure, so daß man für komplizierte Farbstoffe meist die 1.7-Säure verwendet. Einen Gehalt an 1.8-Naphthylaminsulfosäure in der 1.7-Clevesäure erkennt man leicht durch Diazotieren und Verkochen des Diazokörpers. Die 1.8-Naphthylaminsulfosäure gibt dabei das *Naphthosulton*, welches als unlöslicher Niederschlag abfiltriert und gewogen werden kann (vgl. S. 207).

$\beta$ -Naphthalinmonosulfosäure und  $\beta$ -Naphthol.

Will man zur Gewinnung von  $\beta$ -Naphthol Naphthalin- $\beta$ -sulfosäure herstellen, so muß die Schwefelsäure bis zum äußersten ausgenutzt werden, denn dieses Produkt ist so billig, daß nur das sparsamste Verfahren bestehen kann.

In der S. 98 beschriebenen Apparatur erwärmt man 256 g (2 Mol) *Naphthalin* über freier Flamme unter stetem Rühren auf  $165^\circ$ . Sowie diese Temperatur erreicht ist, läßt man innert  $1/2$  Stunde 280 g *Schwefelsäure*  $66^\circ \text{Bé}$  (= 94%) zutropfen. Durch Regulieren der Gasflamme sorgt man dafür, daß die Temperatur immer zwischen  $163$  und  $168^\circ$  bleibt. Der Tropftrichter wird nun entfernt und an seiner Stelle eine gebogene Glasröhre angebracht, die gut an den Deckel gedichtet wird (Kork oder Asbestpapier). Durch diese Röhre destilliert im Verlauf der Sulfurierung Wasser und Naphthalin ab. Nun wird die Mischung von Naphthalin und Schwefelsäure unter fortwährendem Rühren eine Stunde lang auf  $165^\circ$  erhitzt, dann eine Stunde lang auf  $167^\circ$ , eine Stunde auf  $170^\circ$  und zum Schluß eine Stunde auf  $173^\circ$ . Während dieser Operation kann man in einer Vorlage im ganzen leicht 30 g Wasser und ca. 25 g Naphthalin gewinnen. Auch an dem Deckel setzt sich mit der Zeit eine ziemliche Menge Naphthalin ab, die aber vernachlässigt wird. Die Flamme wird nun entfernt und der Apparat auseinandergenommen. Die entstandene Mischung enthält neben Naphthalinsulfosäure noch gewisse Mengen von Sulfonen, etwas freie Schwefelsäure und Disulfosäure nebst Harzen. Die Mischung soll fast farblos sein. Man gießt sie noch heiß in 1,8 l Wasser.

Die Lösung der freien Sulfosäure wird nun teilweise neutralisiert, indem man vorsichtig und unter gutem Rühren 60 g *Soda* einstreut. Dann gibt man langsam 360 g *Kochsalz* zu. Die Lösung erstarrt in kurzer Zeit zu einer Menge von großen Klumpen, die das weitere Rühren sehr erschweren. Trotzdem muß weiter gerührt werden, bis die Flüssigkeit wieder vollständig homogen erscheint, denn nur auf diese Weise erhält man einen gut filtrierbaren Niederschlag und völlige Lösung des Salzes. Die Dauer des Rührens hängt von der Raschheit der Umdrehungen ab, jedoch darf man nicht unter 6 Stunden gehen, da sonst die Ausscheidung nicht vollkommen ist. Der Niederschlag wird nun auf eine große Nutsche mit Baumwollfilter gegossen und gut abgesaugt. Darauf bringt man ihn nach Herausblasen aus der Nutsche auf ein angefeuchtetes, starkes Baumwolltuch und preßt erst vorsichtig, dann möglichst kräftig unter der Spindelpresse aus. Die Dauer des Auspressens beträgt mindestens 2 Stun-

den, sonst verbleibt zuviel Mutterlauge im Niederschlag. Die steinharte Masse wird nun zerkleinert und bei 100—120° vollständig getrocknet.

Die *Ausbeute* an „ $\beta$ -Salz“ beträgt ca. 165% auf Naphthalin berechnet, d. h. in unserem Fall 400—420 g. Die Mutterlauge kann auf Glaubersalz verarbeitet werden, sie enthält etwas  $\alpha$ -Säure neben Harzen und Spuren von  $\beta$ -Säure.

Einfluß von NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf die Löslichkeit von  $\beta$ -naphthalinsulfosaurem Natrium (nach amerikanischen Angaben).

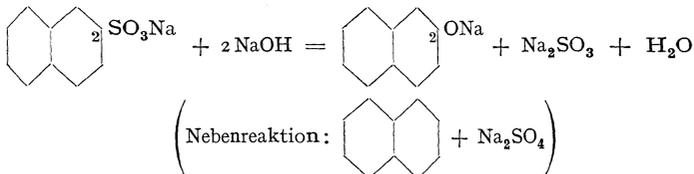
$\beta$ -Salz und NaCl (Gramm in 100 g Lösung).

25° C		30° C		40° C		50° C		65° C	
$\beta$ -Salz	NaCl	$\beta$ -Salz	NaCl	$\beta$ -Salz	NaCl	$\beta$ -Salz	NaCl	$\beta$ -Salz	NaCl
5,58	0	6,24	0	7,98	0	9,75	0	14,6	0
3,46	2,38	1,21	4,84	1,46	5,62	4,15	2,9	8,47	2,93
0,31	9,19	0,16	13,08	0,65	8,47	2,17	5,42	6,12	3,81
0,15	13,16	0	26,5	0	26,70	1,05	8,39	1,96	7,19
0	16,81					0	26,8	1,26	10,83
0	26,43							0	27,2

$\beta$ -Salz und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Gramm in 100 g Lösung).

25° C		30° C		40° C		50° C		65° C	
$\beta$ -Salz	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>								
3,42	1,97	1,97	4,81	4,3	2,85	5,72	2,87	11,75	1,68
2,41	3,06	0,26	13,23	2,18	5,83	3,49	5,35	7,37	5,28
1,78	4,34	0	29,1	1,2	8,48	1,93	8,24	6,7	5,45
0,93	7,4			0,77	10,92	1,42	10,01	1,90	12,0
0,62	9,25			0	32,5	0	31,9	3,14	10,86
0,52	10,52							0,25	26,96
0,10	13,15							0	31,0
0	21,9								

Die *Schmelze* des naphthalinsulfosauren Natrons ist eine der wichtigsten organisch-technischen Operationen. Bei dem niedrigen Preis des Naphthols ist es nicht erstaunlich, daß sich nur ganz wenige Fabriken mit der Fabrikation des Produkts befassen. Grundbedingungen sind billige Materialien, wie Kohle, Soda und Schwefelsäure.



Damit das Natronsalz sich mit dem Ätznatron glatt verschmelze, ist es nötig, daß es aufs beste zerkleinert sei. Man erreicht das im Labora-

torium am einfachsten, indem man das grobe Salz in einer kräftigen Kaffeemühle mahlt.

Nun wird der S. 85 beschriebene Schmelzapparat (Abb. 14) direkt auf einen kleinen FLETCHER-Ofen gestellt und mit 200 g festem chloratfreiem *Ätznatron* in groben Stücken und 60 cm<sup>3</sup> *Wasser* beschickt (Schmelzen mit chlorathaltigem Natron erniedrigt die Ausbeute und ist zudem sehr gefährlich; Explosionen!). Man schmilzt das Natron mit großer Flamme, die Schmelze wird wasserhell, und unter Aufschäumen der Flüssigkeit steigt die Temperatur nach und nach bis auf 270°, worauf das Schäumen aufhört. Nun trägt man unter fortwährendem Rühren teelöffelweise das pulverisierte Natronsalz ein. Die Temperatur soll nun langsam auf 290° steigen. Man beobachtet, wie das trockene Natronsalz allmählich verschwindet und dem dunkeln, dünnflüssigen, glänzenden Naphtholnatrium Platz macht. Die Dünnflüssigkeit des Naphtholates ermöglicht es nun, viel mehr Natronsalz einzutragen als die meisten Vorschriften angeben. Im Laboratorium gelingt es mit Leichtigkeit, auf 1 Teil Natron 1½ Teile, hier also 300 g Natronsalz einzutragen. (In der Technik gelingt es sogar bei richtig gebauter Apparatur und richtiger Feuerung [Generatorgasfeuerung], auf 1 Teil Ätznatron 2,8 Teile Salz einzutragen, ohne daß ein Verbrennen stattfindet, und ohne daß die Masse zu dick wird.) Wenn die Temperatur von 290° erreicht ist, soll ungefähr die Hälfte (150 g) des Natronsalzes eingetragen sein. Man steigert die Temperatur sehr vorsichtig auf 300° und, wenn drei Viertel des Salzes (225 g) eingetragen sind, auf 305° und schließlich, wenn alles eingetragen ist, auf 318°. Diese höchste Grenze darf nicht überschritten werden. Die Schmelze wird durch ausgedehntes Natriumsulfit grießig, und das Naphtholat verdrängt nach und nach das Natronsalz, das langsam verschwindet. Die Gesamtschmelze beläßt man während genau 15 Minuten auf 318° unter sorgfältiger Vermeidung von Überhitzung. Das Rührwerk muß ununterbrochen gehen. Die Dauer der ganzen Schmelze vom Momente des Eintragens an beträgt ca. 1 Stunde, zu rasches Eintragen bewirkt Anbrennen und damit Verringerung der Ausbeute.

Nun wird der ganze Inhalt des Schmelzkessels auf ein Blech mit niedrigem Rand gegossen. Nach dem Abkühlen gibt man die zerschlagene Schmelze in den Kessel zurück und überschichtet das Ganze mit ½ l Wasser. Durch vorsichtiges Erwärmen gelingt es leicht, einen großen Teil zu lösen, es bleibt aber immer eine Kruste von Natriumsulfit zurück. Daher gießt man den ersten Teil der Lösung ab und gibt so lange frisches Wasser zu, bis die ganze Schmelze gelöst ist. Mehr als 2 l Wasser sollten nicht benötigt werden. Nun wird die Gesamtlösung in einer Porzellanschale auf offenem FLETCHER-Ofen zum Kochen erhitzt und mit 50%iger *Schwefelsäure* so lange versetzt, bis die Reaktion auf Thiazolpapier fast verschwunden ist. Die etwas abgekühlte Lösung wird durch eine große

Nutsche in einen vorgewärmten Kolben gesaugt. Das Volumen der neutralisierten und fertig filtrierte Lösung ist ca. 3 l, sie ist farblos bis schwach gelb.

Diese geklärte Lösung wird nun zum Kochen erhitzt und unter Rühren kochend mit so viel 50%iger Schwefelsäure<sup>1</sup> versetzt, bis Lackmuspapier stark gerötet wird. Es tritt kein Geruch nach schwefliger Säure auf, das  $\beta$ -Naphthol ist in neutralem Natriumsulfit in Gegenwart von etwas Bisulfit unlöslich. Das Naphthol scheidet sich in den ersten Augenblicken ölig aus, wird aber sofort fest. Nach 1 Stunde schon kann man die gefällte Substanz filtrieren, ohne mehr als Spuren von Naphthol zu verlieren. Der Niederschlag wird auf einer Nutsche mit Baumwollfilter gesammelt und mit kaltem Wasser gründlich ausgewaschen. Vor der Destillation trocknet man das Naphthol bei niedriger Temperatur, sei es im Vakuumtrockenschrank oder in der Wärmekammer. Wird die Temperatur zu hoch, so schmilzt das Produkt und sublimiert.

Die *Ausbeute* an trockenem Rohnaphthol aus 300 g  $\beta$ -Salz beträgt ca. 150 g (93%ig), destilliert 135 g, Schmp. 122°.

Für bescheidene Ansprüche genügt das Rohprodukt, aber zur Darstellung der Handelsware, an welche geradezu peinliche Anforderungen gestellt werden, muß eine gründliche Reinigung vorangehen. Heute wird nur noch die Vakuumdestillation angewandt.

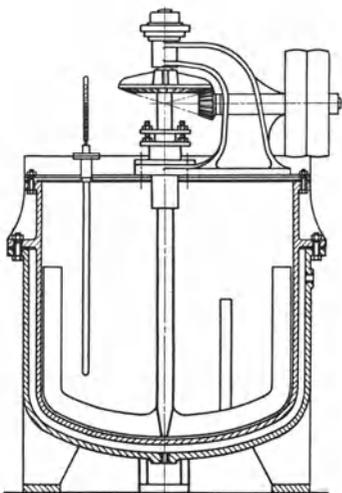


Abb. 31. Sulfurations- und Nitrierkessel mit Dampfmantel (Doublefond).

Technische Bemerkungen: Die Sulfurierung des Naphthalins erfolgt im großen immer in gußeisernen Gefäßen von beträchtlichen Dimensionen (1000—3000 l). Man heizt sie entweder direkt mit Generatorgas oder mit einem Dampfmantel (Doublefond), Abb. 31, der einen Druck von mindestens 6 Atm. aushalten muß, damit die erforderliche Temperatur von 174° überhaupt erreicht werde.

Statt die  $\alpha$ -Naphthalinsulfosäure durch langes Erhitzen in die  $\beta$ -Säure überzuführen, bedient man sich in der Technik auch eines kleinen Kunstgriffs. Man bläst nach mehrstündigem Erhitzen einfach Dampf in die Sulfurationsmasse, wodurch die  $\alpha$ -Säure glatt in Naphthalin und Schwefelsäure gespalten wird, während die  $\beta$ -Säure unverändert bleibt. Man erhält so ein Gemisch von  $\beta$ -Säure und Schwefelsäure, das sozusagen keine Isomeren enthält.

Die Arbeitsbedingungen der Technik unterscheiden sich ferner wesentlich von jenen des Laboratoriums. Man fällt das  $\beta$ -naphthalinsulfosaure Natrium nicht mit Kochsalz, da das viel zu teuer wäre,

<sup>1</sup> Hat man keine Zeit, das rohe  $\beta$ -Naphthol innert 1 Stunde abzufiltrieren, dann benutzt man besser konz. Salzsäure, weil sonst Glaubersalz ausfällt.

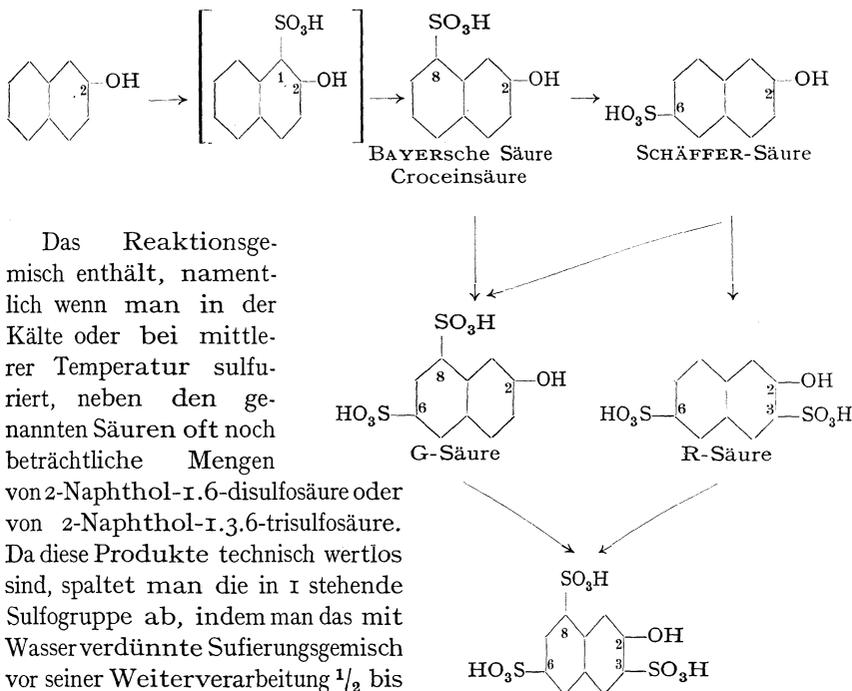
sondern man benutzt einen interessanten technischen Kniff. Statt Kochsalz zu der verdünnten Sulfurationsmasse zu geben, versetzt man sie mit der *Abfallauge* des Naphthols, welche Natriumsulfit enthält. Dabei entweicht schweflige Säure, die ihrerseits ohne weiteres in die mit Wasser verdünnte  $\beta$ -Naphtholschmelze geleitet wird (Ventilator aus Holz!). Dadurch fällt das  $\beta$ -Naphthol aus, während, wie erwähnt, die Mutterlauge zur Fällung des  $\beta$ -Naphthalinsalzes dient. Nur auf diese Weise ist es überhaupt möglich,  $\beta$ -Naphthol billig zu fabrizieren. Ferner kann man leicht durch vorsichtige Extraktion des rohen  $\beta$ -Naphthols mit verdünnter Natronlauge etwa vorhandenes  $\alpha$ -Naphthol herauslösen, da es in Lauge leichter löslich ist. Über die Bestimmung des  $\beta$ -Naphthols neben dem  $\alpha$ -Naphthol informiere man sich im analytischen Teil. Einige  $\beta$ -Naphtholfabriken schmelzen das gewaschene rohe Naphthol in einem geschlossenen Eisenkessel (die wässrige Mutterlauge wird abgelassen) und trocknen es zuerst im Vakuum. Darauf wird es durch eine kleine Filterpresse heiß filtriert. Dadurch bleibt sozusagen alles Salz, das im Rohnapthol war, in der Filterpresse zurück, ebenso anorganische Verunreinigungen, worauf die Destillation im Vakuum sehr glatt ohne starke Pechbildung erfolgt. Technisches  $\beta$ -Naphthol ist bis zu 99,9% rein. Es wird in den letzten Jahren in der Form von *Schuppen* gehandelt, da es so leichter zu verarbeiten ist und nicht stäubt.

### Sulfurierung von $\beta$ -Naphthol.

Die Sulfurierung des  $\beta$ -Naphthols führt je nach der Konzentration und der Temperatur der verwendeten Schwefelsäure zu einer ganzen Reihe von Mono- und Polysulfosäuren. Hier sollen davon nur wenige typische Fälle näher beschrieben werden, damit sich der Anfänger ein Bild von diesem Zweig der Zwischenproduktfabrikation machen kann.

Das erste Einwirkungsprodukt von konz. Schwefelsäure auf  $\beta$ -Naphthol ist die Naphtholsulfosäure 2.1 (vgl. auch S. 190). Diese ist jedoch sehr unbeständig und lagert sich in Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure schon in der Kälte in die 2-Naphthol-8-sulfosäure (BAYERSche Säure, Croceinsäure) um, die ihrerseits weiter in die 2.6-Säure (SCHÄFFER-Säure) übergeht, in der Kälte nur teilweise, in der Wärme vollständig.

Daneben entsteht, wenn ein Überschuß von Säure angewendet wird, immer etwas 2.3.6- und 2.6.8-Naphtholdisulfosäure, die wegen ihrer Eigenschaft, mit Diazoniumsalzen rot- bzw. gelbstichige Farbstoffe zu liefern, meistens mit den Gebrauchsnamen R-Säure und G-Säure benannt werden. Je nachdem man wärmer oder kälter sulfuriert, entsteht mehr R- oder G-Säure. Bei genügendem Überschuß an Schwefelsäure werden diese Disulfosäuren zum Hauptprodukt. Bei sehr energischen Sulfurierungsbedingungen (mit Oleum in der Wärme) gehen schließlich beide in die 2-Naphthol-3.6.8-trisulfosäure über. Alle genannten Säuren sind wichtige Ausgangsmaterialien vor allem für die Azofarbenindustrie. Bei den meisten von ihnen ist es praktisch unmöglich, sie einzeln zu erhalten; man ist daher in der Regel genötigt, sie aus ihrem Gemisch auf das sorgfältigste abzuscheiden.



Das Reaktionsgemisch enthält, namentlich wenn man in der Kälte oder bei mittlerer Temperatur sulfuriert, neben den genannten Säuren oft noch beträchtliche Mengen von 2-Naphthol-1,6-disulfosäure oder von 2-Naphthol-1,3,6-trisulfosäure. Da diese Produkte technisch wertlos sind, spaltet man die in 1 stehende Sulfogruppe ab, indem man das mit Wasser verdünnte Sulfierungsgemisch vor seiner Weiterverarbeitung  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde auf 90—100° erwärmt.

Die Trennung der einzelnen Sulfosäuren erfolgt auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Alkalisalze. Von den drei technisch wichtigsten und meist gleichzeitig entstehenden Säuren, der Monosulfosäure 2,6 (SCHÄFFER-Säure) und den Disulfosäuren 2,3,6 (R-Säure) und 2,6,8 (G-Säure), gibt die erstgenannte das in kaltem Wasser am schwersten lösliche Natriumsalz. Seine an sich verhältnismäßig geringe Löslichkeit wird durch die Gegenwart von Kochsalz nicht mehr sehr stark herabgesetzt. Im Gegensatz hierzu löst sich das Natriumsalz der R-Säure in reinem Wasser viel leichter, wird aber schon durch verhältnismäßig wenig Kochsalz weitgehend gefällt. Das Natriumsalz der G-Säure ist selbst in stark salzhaltiger Lösung noch leicht löslich; dagegen ist ihr Kaliumsalz in kaltem Wasser nur mäßig, in Chlorkaliumlösung noch weniger löslich. Sämtliche vorstehende Angaben beziehen sich auf die neutralen Salze, in denen alle vorhandenen Sulfogruppen an Alkalimetall gebunden, die Hydroxylgruppe aber frei ist. Aus neutraler und aus saurer Lösung scheiden sich — entgegen anderslautenden Literaturangaben — immer diese Salze aus, niemals saure Salze, in denen von zwei Sulfogruppen nur die eine abgesättigt wäre. Dagegen entstehen in alkalischer Lösung basische Salze, in denen auch die Hydroxylgruppe an Alkalimetall gebunden ist. Diese sind durchwegs viel leichter löslich als die

neutralen Salze und für die Abscheidung ungeeignet. Man führt die Trennung daher immer in neutraler oder saurer Lösung aus.

Man verfährt praktisch so, daß man die annähernd salzfreie, neutrale oder schwach saure Lösung der Natriumsalze auf ein bestimmtes Volumen eindampft, das von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches abhängt und derart zu wählen ist, daß beim Erkalten nur das vorhandene 2-naphthol-6-sulfosaure Natrium, dieses aber so vollständig als möglich auskristallisiert. Das vom Niederschlag abgetrennte Filtrat wird, eventuell nach weiterem Eindampfen, mit so viel Kochsalz versetzt, daß die Flüssigkeit 18—20% davon enthält. Beim Erkalten fällt dann im wesentlichen R-Salz aus. Nach Filtration gibt man zur Mutterlauge Chlorkalium, wodurch das Kaliumsalz der G-Säure zur Abscheidung gebracht wird.

Um wirklich reine Produkte zu erhalten, ist nicht nur die genaue Einhaltung der für jeden einzelnen Fall günstigsten Konzentrationen und Salzmengen nötig, es muß auch das Absaugen und Waschen der einzelnen Kristallisationen mit der peinlichsten Sorgfalt durchgeführt werden, um die möglichst vollständige Entfernung der Mutterlauge unter Verwendung eines Minimums an Waschflüssigkeit sicherzustellen.

Immer, und das ist zu betonen, muß man das zur Verwendung kommende  $\beta$ -Naphthol pulverisieren. Unterläßt man diese elementare Vorsichtsmaßregel, so sulfuriert sich der Teil des Naphthols, der zuerst in Reaktion tritt, auf Kosten der groben Klumpen, die in der Reaktionsmasse herumschwimmen, und man erhält keine nur einigermaßen gleichmäßigen Resultate. Das gleiche ist der Fall, wenn man das Reaktionsgemisch einfach stehenläßt und nicht fortwährend rührt. Die Apparatur ist die gleiche wie für  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure (siehe S. 98, Abb. 19).

#### Naphtholsulfosäure 2.6 (Schäffer-Säure) neben Disulfosäure 2.3.6 (R-Säure) und 2.6.8 (G-Säure).

In 250 g konz. *Schwefelsäure* (66° Bé) trägt man unter Rühren 144 g (1 Mol) feingepulvertes, reines  $\beta$ -Naphthol ein. Die Temperatur steigt dabei höchstens auf 30°. Man wärmt dann im Wasserbad auf und rührt 8 Stunden im kochenden Wasserbad. Dann gießt man das Reaktionsgemisch, am besten noch warm, in 1 l Wasser und hält unter Rühren etwa 1 Stunde auf 95—100°, wobei man nötigenfalls durch Zusatz von Wasser dafür sorgt, daß das Gesamtvolumen nicht unter 1 l zurückgeht. Nun gibt man noch  $\frac{1}{2}$  l Wasser und 100 g kalz. (oder die entsprechende Menge kristallisiertes) *Glaubersalz* zu und neutralisiert bei ca. 90° unter Rühren mit *Kreide* (Verbrauch etwa 190 g). Diese muß, namentlich gegen den Schluß, in ganz kleinen Portionen sehr vorsichtig eingetragen werden, um ein Übersäumen zu vermeiden. Man kocht schließlich auf, saugt den abgeschiedenen Gips heiß ab und wäscht ihn unter sorgfältigem Verstreichen mit heißem Wasser aus, bis eine mit

Soda versetzte Probe des Filtrats mit Diazobenzol nur noch eine ganz schwache Färbung gibt. Das Filtrat samt Waschwasser wird wieder aufgekocht und zur Entfernung der noch vorhandenen Kalziumverbindungen<sup>1</sup> mit *kalz. Soda* (ca. 30 g) versetzt, bis Phenolphthaleinpapier eben spurenweise gerötet wird und eine filtrierte Probe auf weiteren Sodazusatz keine Fällung mehr gibt. Der Kalziumkarbonatniederschlag wird abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen, das Filtrat mit *konz. Salzsäure* (ca. 40 cm<sup>3</sup>) eben angesäuert und auf 1 l eingedampft. Man läßt unter Rühren erkalten, wobei das Volumen durch weitere Wasserverdunstung noch merklich zurückgeht; es soll nach dem Erkalten 800 cm<sup>3</sup> betragen.

Nach Stehen über Nacht saugt man den entstandenen dicken Brei auf der Nutsche möglichst scharf ab, wobei man durch sorgfältiges Verstreichen mit dem Spatel und durch kräftiges Ausdrücken mit dem Pistill oder mit der breiten Fläche eines Glasstopfens dafür sorgt, daß sich im Saugkuchen keine Risse oder Löcher bilden und daß die Mutterlauge so vollständig als möglich entfernt wird. Wenn trotz Ausdrücken nichts mehr abtropft, stellt man das Vakuum ab und gießt 50 cm<sup>3</sup> kaltes Wasser auf. Man achtet auch jetzt streng darauf, daß keine Kanäle entstehen, durch welche das Waschwasser wirkungslos ablaufen würde und läßt dieses gleichmäßig in den Niederschlag einsickern. Erst wenn dies geschehen ist, stellt man das Vakuum wieder an, anfangs nur schwach, zum Schluß so kräftig als möglich, wobei man wiederum durch Ausdrücken und Verstreichen die Saugwirkung unterstützt. Dieses Decken mit je 50 cm<sup>3</sup> Wasser wiederholt man in der gleichen Weise noch zweimal. Bei richtigem Arbeiten enthält der Niederschlag alsdann nur noch so wenig Flüssigkeit, daß auf ein Auspressen unter der Spindelpresse verzichtet werden kann; bei Verarbeitung größerer Mengen ist diese Maßnahme aber zu empfehlen. Nach dem Trocknen im Dampftrockenschrank erhält man 150—155 g technisch reines *2-naphthol-6-sulfosaures Natrium*, wovon 1 g 36,5—37 cm<sup>3</sup> einer n/10-Diazolösung verbraucht.

*Ausbeute:* ca. 56% der Theorie. Das Produkt ist für die meisten Zwecke ohne weiteres verwendbar. Die letzten Spuren von Disulfosäuren lassen sich gewünschtenfalls durch Umkristallisieren aus der 3—4fachen Menge heißen Wassers entfernen.

Das Filtrat samt Waschwasser wird weiter eingedampft auf ein Volumen von 300 cm<sup>3</sup> und noch heiß mit 40 g festem *Kochsalz* versetzt. Nach Stehen über Nacht saugt man den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn dreimal mit je 20 cm<sup>3</sup> halbgesättigter Kochsalzlösung (Gemisch gleicher Volumina gesättigter Lösung und Wasser) aus, wobei man genau so verfährt wie beim ersten Niederschlag. Nach dem Trocknen

---

<sup>1</sup> Die völlige Entfernung des Kalziums ist nur nötig, wenn auf klare Löslichkeit der Produkte auch in Gegenwart von Soda Wert gelegt wird.

im Dampftrockenschrank erhält man 50—55 g rohes *R-Salz*, wovon 1 g 23—26 cm<sup>3</sup> n/10-Diazolösung verbraucht.

*Ausbeute:* 12,5—13%. Reinigung siehe weiter unten.

Das Filtrat wird wieder aufgekocht und mit 60 g *Chlorkalium* versetzt. Beim Erkalten und Stehen über Nacht tritt reichliche Kristallisation ein. Man saugt den Niederschlag in der vorstehend beschriebenen Weise ab und wäscht ihn mit 10%iger Chlorkaliumlösung. Das im Dampftrockenschrank getrocknete Produkt wiegt 40—45 g. Es besteht zur Hauptsache aus *G-Salz* und verbraucht pro Gramm 23—25 cm<sup>3</sup> n/10-p-Nitrodiazobenzollösung.

*Ausbeute:* ca. 10% der Theorie.

Die zuletzt verbleibende Mutterlauge enthält noch etwa 12% des Ausgangsmaterials in Form von mit p-Nitrodiazobenzol titrierbaren Sulfosäuren, die nicht mehr isoliert werden können. Neben Resten von Schäffer-Salz, R- und G-Salz sind noch weitere, nicht näher untersuchte Isomere vorhanden.

Das wie vorstehend erhaltene rohe *R-Salz* enthält immer etwas SCHÄFFER-Salz. Bei sorgfältiger Arbeitsweise sollte diese Beimischung nicht mehr als 5% ausmachen. Für viele Zwecke ist ein solches Produkt direkt verwendbar. Völlig reines *R-Salz* kann man daraus wie folgt gewinnen:

50 g des *Rohprodukts* werden in 250 cm<sup>3</sup> *Wasser* kochend gelöst, mit 25 g *Kochsalz* versetzt und heiß von einer geringen Trübung abfiltriert. Man läßt über Nacht im Eisschrank stehen, saugt dann ab und wäscht in der vorstehend näher beschriebenen Weise in drei Malen mit insgesamt 50 cm<sup>3</sup> eines Gemisches von 1 Teil gesättigter Kochsalzlösung und 3 Teilen *Wasser*. Man erhält so 65—70% des *Rohprodukts* in Form von ganz reinem *R-Salz*, wenn das Ausgangsmaterial nicht mehr als 5% andere Sulfosäuren enthielt. Andernfalls müßte die Reinigung wiederholt werden.

Das Filtrat dampft man auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens (also auf 125 cm<sup>3</sup>) ein. Beim Erkalten kristallisieren etwa 25% des Ausgangsmaterials aus. In dieser zweiten Fraktion ist das SCHÄFFER-Salz so stark angereichert, daß man durch Umkristallisation aus der vierfachen Menge *Wasser* die Hauptmenge in reiner Form isolieren kann. Aus der Mutterlauge fällt Kochsalz wieder ein Gemisch von Schäffer- und *R-Salz*, das durch Wiederholung der geschilderten Operationen noch weiter in seine Bestandteile zerlegt werden kann.

Die bei der Aufarbeitung durch Fällung mit Chlorkalium erhaltene Fraktion stellt *G-Salz* dar, das mit höchstens 5% *R-Salz* verunreinigt ist. Im Laboratorium kann das Produkt durch Umkristallisieren aus *Wasser* gereinigt werden. In der Technik benutzt man zur Reinigung meist die Eigenschaft des *G-Salzes*, mit Diazoverbindungen viel schwerer zu kuppeln als *R-Salz* und SCHÄFFER-Salz. Man bestimmt in einer Probe den Gehalt an leichtkuppelnden Sulfosäuren durch Titration mit Diazobenzol oder Diazoxylol in stark verdünnter Lösung. Dann bringt man eine dem so ermittelten Gehalt entsprechende Menge einer wenig energisch kuppelnden Diazoverbindung, meist Diazoxylol, zur Einwirkung auf das rohe *G-Salz*. Die Verunreinigungen kuppeln unter diesen Verhältnissen allein, und nach Abscheidung des gebildeten Farbstoffs, der als Ponceaumarke verkauft wird, bleibt eine Lösung von reinem *G-Salz* zurück, die z. B. zur Herstellung von Azofarbstoffen direkt benutzt werden kann.

Zur Prüfung der erhaltenen Produkte auf Reinheit kann ihre Fluoreszenz und ihr Verhalten zu diazotiertem Acet-p-phenylendiamin herangezogen werden. Reines

SCHÄFFER-Salz zeigt in neutraler Lösung keine merkliche Fluoreszenz; in alkalischer Lösung fluoresziert es nicht sehr intensiv *violett*blau. R-Salz und G-Salz fluoreszieren beide *grünstichig*blau, schwach schon in neutraler, sehr stark in alkalischer Lösung. Eine geringe Beimischung eines dieser Salze zu SCHÄFFER-Salz genügt, um die Fluoreszenz des letzteren zu verdecken. Bei farblosen Produkten kann schon eine geringfügige Verunreinigung des SCHÄFFER-Salzes auf diese Weise erkannt und durch Vergleich mit Mischungen bekannter Zusammensetzung auch der Menge nach annähernd bestimmt werden. Bei stärker gefärbten Rohprodukten wird die Empfindlichkeit und Sicherheit dieses Nachweises allerdings stark beeinträchtigt.

Mit diazotiertem Acet-p-phenylendiamin (p-Aminoacetanilid) gibt SCHÄFFER-Salz einen leichtlöslichen und erst durch sehr viel Kochsalz fällbaren, orangeroten Farbstoff. Die Kombination mit R-Salz dagegen wird schon durch ganz wenig Kochsalz praktisch vollständig abgeschieden in Form bronzeglänzender, in der Durchsicht stark blautichigrot erscheinender Kriställchen; das Filtrat davon ist nur ganz schwach blautichig rosa gefärbt. Stärkere und gelbstichigere Färbung des Filtrats zeigt die Gegenwart von SCHÄFFER-Salz an. G-Salz kuppelt in verdünnter, schwach sodaalkalischer Lösung überhaupt nicht oder nur sehr langsam mit der genannten Diazoverbindung. Das sofortige Auftreten einer intensiven Rotfärbung zeigt die Anwesenheit einer Beimengung (meist SCHÄFFER-Salz oder R-Salz) an. Die Gegenwart von G-Salz in Produkten, die zur Hauptsache aus den beiden anderen Sulfosäuren bestehen, verrät sich dadurch, daß nach Aussalzen und Abfiltrieren des Farbstoffs das nicht mehr kuppelnde Filtrat die intensive Fluoreszenz des G-Salzes zeigt und mit energisch kuppelnden Diazoverbindungen, z. B. derjenigen des p-Nitranilins, noch Farbstoff bildet.

Zur Titration von SCHÄFFER-Salz und R-Salz benutzt man mit Vorteil diazotiertes Acet-p-phenylendiamin in schwach sodaalkalischer Lösung, zur Bestimmung von G-Salz diazotiertes p-Nitranilin in Gegenwart von Bikarbonat. Bei Gemischen ergibt die Differenz zwischen beiden Titrationen ein Maß für das anwesende G-Salz.

Über die Bestimmung von SCHÄFFER-Salz und R-Salz nebeneinander siehe den analytischen Teil.

### Naphtholdisulfosäure 2.6.8 (G-Säure) neben Disulfosäure 2.3.6 (R-Säure).

Will man als Hauptprodukt G-Salz erhalten, so ist die Menge und Stärke der Schwefelsäure zu erhöhen, die Temperatur dagegen mäßig, jedenfalls nicht über 60° zu halten.

72 g ( $\frac{1}{2}$  Mol) reines, feingepulvertes  *$\beta$ -Naphthol* werden unter gutem Rühren und Kühlen mit fließendem Wasser in 200 g *Monohydrat* derart eingetragen, daß die Temperatur nicht über 20° steigt. Nach einstündigem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur soll eine Probe in Wasser klar löslich sein, und diese Lösung soll sich auch beim Kochen nicht trüben. Man läßt nun, wiederum unter Wasserkühlung, 100 g 20%iges *Oleum* derart zutropfen, daß die Temperatur nicht wesentlich über 20° steigt. Dann wärmt man im Wasserbad auf 55–60° auf und rührt bei dieser Temperatur etwa 40 Stunden, bis eine mit Wasser verdünnte und mit Soda schwach alkalisierte Probe mit der Diazoverbindung des Acet-p-phenylendiamins ausschließlich den leicht aussalzbaren blau-roten R-Salzfarbstoff und nicht mehr den schwer fällbaren, orangeroten SCHÄFFER-Salz-Farbstoff gibt (vgl. S. 188, 2. Abs.). Gegen Ende der Sulfurierung

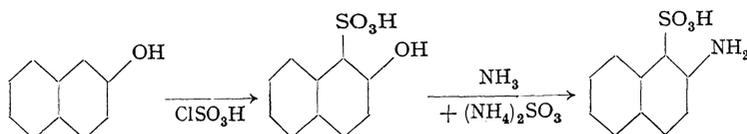
scheidet sich meist ein kristallinischer Niederschlag ab, so daß ein dicker, aber noch gut rührbarer Brei entsteht. Man gießt nun das Sulfierungsgemisch in 1 l Wasser, gibt 75 g kalz. (oder die entsprechende Menge kristallisiertes) *Glaubersalz* zu und rührt 1 Stunde bei  $95^\circ$  unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Dadurch werden etwa entstandene 2-Naphthol-1,6-di- und 1,3,6-trisulfosäure in SCHÄFFER-Säure bzw. R-Säure übergeführt. Dann wird heiß unter Rühren mit etwa 300 g *Kreide* neutralisiert, was hier ziemlich rasch geschehen kann, ohne daß die Flüssigkeit überschäumt. Absaugen und Auswaschen des Gipsniederschlags, Entfernen des Rests von Kalziumverbindungen durch Fällung mit *Soda* (ca. 25 g), Wiederansäuern des Filtrats mit *konz. Salzsäure* (ca. 30 cm<sup>3</sup>) erfolgt genau wie bei der Darstellung der SCHÄFFER-Säure. Schließlich wird auf 400 cm<sup>3</sup> eingedampft und heiß mit 60 g festem *Kochsalz* versetzt. Man läßt unter Rühren erkalten, wobei die Hauptmenge des entstandenen R-Salzes und etwa vorhandenes SCHÄFFER-Salz auskristallisieren. Nach Stehen über Nacht saugt man ab und wäscht mit halbgesättigter Kochsalzlösung, wobei man genau so verfährt, wie bei der Isolierung des SCHÄFFER-Salzes, S. 186, eingehend geschildert wurde. Das getrocknete Produkt wiegt etwa 65—70 g. Es entspricht nach der Titration mit diazotiertem Acet-p-phenylendiamin etwa 120, mit diazotiertem p-Nitranilin etwa 150 cm<sup>3</sup> n-Diazolösung, enthält also ca. 30% des angewandten  $\beta$ -Naphthols und besteht zu etwa vier Fünftel aus R-Salz mit ganz wenig SCHÄFFER-Salz und zu einem Fünftel aus G-Salz. Man kann daraus nach der S. 187 angegebenen Methode reines R-Salz gewinnen.

Das Filtrat wird wieder aufgekocht, mit 100 g *Chlorkalium* versetzt und unter Rühren erkalten lassen. Nach Stehen über Nacht saugt man ab, deckt unter möglichst gutem Ausdrücken und scharfem Absaugen dreimal mit je 50 cm<sup>3</sup> 10%iger Chlorkaliumlösung und trocknet im Dampftrockenschrank.

*Ausbeute:* 140—150 g, die nach der Titration mit p-Nitrodiazobenzol etwa 300 cm<sup>3</sup> n-Diazolösung oder ca. 60% der Theorie entsprechen. Bei sorgfältiger Arbeitsweise ist das völlig farblose Produkt reines G-Salz; es gibt in schwachalkalischer, verdünnter Lösung mit Diazobenzol keine sofortige Farbstoffbildung.

Die Mutterlauge enthält noch etwa 10% des angewandten  $\beta$ -Naphthols in Form eines komplizierten Gemisches verschiedener Sulfosäuren, die nicht mehr in technisch durchführbarer Weise getrennt werden können.

### 2-Naphthylamin-1-sulfosäure (Tobias-Säure) aus $\beta$ -Naphthol.



a) 2-Naphthol-1-sulfosäure aus  $\beta$ -Naphthol.

In einem einlitrigen Fünfhalskolben, der im mittleren Hals einen mit Quecksilberverschluß eingesetzten, zweckmäßig schaufelförmigen Rührer und in den äußeren Hälsen Tropftrichter, Thermometer, Gasein- und -ableitungsrohr trägt, übergießt man 72 g ( $\frac{1}{2}$  Mol) trockenes  $\beta$ -Naphthol mit 280 g auf etwa 100° erwärmtem, völlig wasserfreiem<sup>1</sup> Nitrobenzol und läßt unter Rühren erkalten, wobei ein Teil des in der Wärme klar gelösten Naphthols wieder auskristallisiert. Unter fortgesetztem Rühren und unter Eiskühlung läßt man alsdann 35 cm<sup>3</sup> (= 62 g) schwefelsäurefreie<sup>2</sup> Chlorsulfonsäure langsam zutropfen, wobei die Temperatur nicht über 5° steigen darf. Es entwickelt sich HCl-Gas, das durch ein Chlorcalciumrohr hindurch in eine geeignete Absorptionsvorrichtung geleitet wird, und das abgeschiedene  $\beta$ -Naphthol geht rasch in Lösung; gegen Ende der Reaktion beginnt die gebildete Naphtholsulfosäure teilweise auszufallen. Nach beendetem Zutropfen der Chlorsulfonsäure verjagt man den noch gelösten Chlorwasserstoff durch Einleiten eines trockenen Luftstroms.

Man schüttelt alsdann die Nitrobenzollösung samt dem darin suspendierten Niederschlag zuerst mit einem Gemisch von 300 cm<sup>3</sup> Wasser und 100 g Eis, dann noch zweimal mit je 100 cm<sup>3</sup> kaltem Wasser aus. Die vereinigten wässrigen Auszüge filtriert man durch ein genetztes Filter und sättigt sie dann unter Rühren mit 200 g Kochsalz, wodurch das 2-naphthol-1-sulfosaure Natrium in farblosen Blättchen gefällt wird. Man rührt, bis das Kochsalz vollständig gelöst ist, läßt zweckmäßig über Nacht stehen, saugt dann unter gutem Ausdrücken ab und deckt zweimal mit gesättigter Kochsalzlösung. Der Saugkuchen wird direkt auf 2-Naphthylamin-1-sulfosäure verarbeitet, nachdem man sich davon überzeugt hat, daß er in sodaalkalischer Lösung nicht fluoresziert und mit Diazobenzol keinen wasserlöslichen orangeroten Azofarbstoff liefert, also keine isomeren Naphtholsulfosäuren enthält.

Soll das 2-naphthol-1-sulfosaure Natrium als solches rein gewonnen werden, so löst man den Saugkuchen in wenig kaltem Wasser wieder auf, neutralisiert nötigenfalls mit Soda, schüttelt zur Entfernung von mitgelöstem Nitrobenzol wiederholt mit Benzol aus, filtriert und fällt wiederum mit Kochsalz, saugt ab, wäscht mit gesättigter Kochsalzlösung, preßt und trocknet. Das Produkt ist bis auf den Gehalt an Kochsalz rein. Frei von anorganischen Salzen kann man es erhalten durch Umkristallisieren aus Alkohol.

<sup>1</sup> Man trocknet das Nitrobenzol am einfachsten durch Destillation unter Verwerfung der das Wasser mitnehmenden ersten Fraktion.

<sup>2</sup> Chlorsulfonsäure zieht begierig Wasser an und zerfällt dabei in  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ . Sie muß daher in absolut luftdicht schließenden Gefäßen aufbewahrt werden, was bei den üblichen Glasflaschen mit eingeschlifften Stopfen nur selten zutrifft. Ist die zur Verfügung stehende Chlorsulfonsäure nicht mit Sicherheit einwandfrei, so muß sie vor dem Gebrauch unter strengstem Ausschluß von Feuchtigkeit destilliert werden.

Zur Gehaltsbestimmung kocht man eine abgewogene Probe mit der zehnfachen Menge 20%iger Schwefelsäure 2 Stunden am Rückflußkühler, wodurch die Sulfo-Gruppe wieder abgespalten wird, bringt das ausgeschiedene  $\beta$ -Naphthol durch verdünnte Natronlauge in Lösung und titriert mit  $n/10$ -Diazobenzollösung.

b) 2-Naphthylamin-1-sulfosäure aus 2-Naphthol-1-sulfosäure.

Den gemäß a erhaltenen Saugkuchen von 2-naphthol-1-sulfosaurem Natrium bringt man in einen emaillierten Autoklaven von etwa einem Liter Inhalt, übergießt ihn mit 250 cm<sup>3</sup> 20%igem Ammoniak, fügt eine Ammoniumbisulfatlösung hinzu, die man durch Sättigen von 60 cm<sup>3</sup> 20%igem Ammoniak mit SO<sub>2</sub>-Gas unter Kühlung hergestellt hat und erhitzt 8 Stunden auf 145—150° (Innentemperatur). Im großen wird alsdann das Ammoniak abdestilliert und für eine neue Operation verwendet. Im Laboratorium ist es bequemer, den Autoklaveninhalt nach dem Erkalten unter Rühren mit festem Kochsalz zu sättigen. Das Na-Salz der gebildeten 2-Naphthylamin-1-sulfosäure scheidet sich dabei praktisch vollständig ab. Nach Stehen über Nacht saugt man ab, wäscht zur Entfernung von Ammoniak und Ammonsalzen mit gesättigter Salzlösung gut aus, löst den Saugkuchen in heißem Wasser wieder auf, filtriert und versetzt das Filtrat noch heiß mit konz. Salzsäure bis zur deutlichen Bläuung von Kongopapier. Nach völligem Erkalten saugt man die in Nadelchen abgeschiedene freie 2-Naphthylamin-1-sulfosäure ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und trocknet.

Ausbeute: 93 g = ca. 83% der Theorie (vom  $\beta$ -Naphthol aus gerechnet).

Wie schon auf S. 183 erwähnt wurde, bildet die 2-Naphthol-1-sulfosäure das erste Einwirkungsprodukt von konz. Schwefelsäure auf  $\beta$ -Naphthol. Sie wird aber durch den unvermeidlichen Überschuß an Schwefelsäure so rasch umgelagert, daß sich diese Methode zu ihrer Gewinnung nicht eignet.

Vorstehend beschriebenes Verfahren, welches die Sulfierung in Abwesenheit freier Schwefelsäure, bei tiefer Temperatur und unter Vermeidung eines erheblichen Überschusses an Sulfierungsmittel durchführt, erlaubt allgemein die einheitliche Gewinnung von Sulfosäuren, die nach den sonst üblichen Sulfierungsmethoden gar nicht oder jedenfalls nicht für sich allein erhältlich sind, weil sie durch konz. Schwefelsäure leicht isomerisiert oder weitersulfiert werden. Es lassen sich auf diesem Weg auch Verbindungen, die sonst sofort Disulfosäuren liefern, wie z. B. Carbazol, 4,4'-Dioxydiphenylmethan usw., glatt in einheitliche Monosulfosäuren überführen.

Die Naphtholsulfosäure-2.1 kuppelt unter üblichen Bedingungen nicht mehr mit Diazoverbindungen, weil die einzige kupplungsfähige Stelle des  $\beta$ -Naphthols besetzt ist. In der Wärme und in saurem Medium wird jedoch die Sulfo-Gruppe durch den Azorest verdrängt; es entstehen dann die gleichen Farbstoffe wie aus  $\beta$ -Naphthol. Man hat von diesem Verhalten schon zur Erzeugung von Paranitranilinrot auf der Faser Gebrauch gemacht (D.R.P. 204702, FRDL. IX, 408).

Ihre Hauptverwendung findet die Naphtholsulfosäure-2.1 als Zwischenprodukt zur Herstellung der 2-Naphthylamin-1-sulfosäure, die ihrerseits durch Diazotierung und Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol den in großen Mengen gebrauchten, wertvollen Lackfarbstoff *Litholrot R* liefert.

Die Überführung der Naphtholsulfosäure-2.1 in die entsprechende Naphthyl-

aminsulfosäure bildet ein weiteres Beispiel der BUCHERERSchen Reaktion, die bei der 1-Naphthol-4-sulfosäure (S. 174) eingehender besprochen wurde.

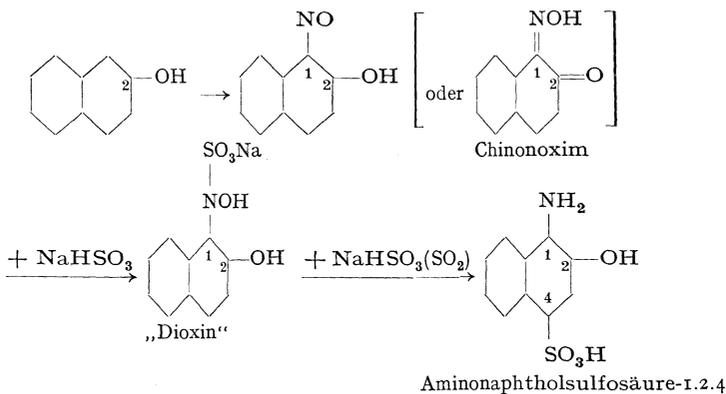
Darstellung einer Aminonaphtholsulfosäure aus der Oxynitrosoverbindung (Chinonmonoxim):

1.2.4-Aminonaphtholsulfosäure aus  $\beta$ -Naphthol.

1. *Nitroso- $\beta$ -naphthol*. In einem Glasstutzen von 3 l Inhalt löst man 72 g ( $\frac{1}{2}$  Mol)<sup>1</sup>  $\beta$ -Naphthol in 65 g Natronlauge von 35% und  $\frac{3}{4}$  l Wasser bei 50°. Zu dieser Lösung, welche deutlich, aber schwach auf Thiazolpapier reagieren soll, gibt man 36 g Natriumnitrit 100%<sup>ig</sup> und stellt das Gemisch mit Wasser und Eis auf 1,5 l und 0°. Innert 3 Stunden läßt man unter sehr gutem Rühren ca. 160 g Schwefelsäure von 40% zulaufen. Die Lösung soll zum Schluß deutlich kongosauer sein und auf Nitritpapier reagieren. Nach mindestens 1 Stunde filtriert man auf einer großen Nutsche ab und wäscht das Nitrosonaphthol gründlich aus. Es ist chemisch rein, vorausgesetzt, daß das  $\beta$ -Naphthol es auch war.

2. *Reduktion und Umlagerung zur Aminonaphtholsulfosäure*. Das feuchte (also nicht getrocknete) Nitrosonaphthol wird in einem Glasstutzen mit wenig Wasser angerührt und mit Eis auf 5° abgekühlt. Zu dem homogenen Teig gibt man auf einmal 320 g Natriumbisulfidlösung (ca. 25% SO<sub>2</sub>).<sup>2</sup> Das Nitrosonaphthol geht in kurzer Zeit in Lösung, eventuell gibt man noch vorsichtig etwas verdünnte Natronlauge hinzu.

Die Lösung enthält noch harzige Bestandteile, sie wird daher filtriert. (Durch Aussalzen der gebildeten Hydroxylaminsulfosäure erhält man das Elsässergrün N oder Dioxin N des Handels, einen Farbstoff, der im Kattendruck eine gewisse Rolle spielt; der Eisenlack ist sehr lichtecht.)



<sup>1</sup> Wir setzen hier kein ganzes Molekül an, da dies zu große Volumina bedingen würde.

<sup>2</sup> Der SO<sub>2</sub>-Gehalt der Bisulfidlösung muß unbedingt titrimetrisch bestimmt werden. Auf 1 Mol  $\beta$ -Naphthol sollen 2,5 Mol SO<sub>2</sub> zur Anwendung kommen.

Das Volumen der filtrierten Lösung beträgt ca. 1 l. Man bringt sie in einen Stutzen und versetzt bei 25° mit 100 g Schwefelsäure von 66° Bé, die mit 200 g Wasser verdünnt wurde. Die Lösung soll zum Schluß stark mineralisauer reagieren (siehe S. 204). Nach 1 Stunde erwärmt man sie vorsichtig auf 50° und läßt über Nacht stehen. Der Inhalt des Bechers erstarrt zu einem festen Kuchen von freier Aminonaphtholsulfosäure. Diese wird abfiltriert und mit Wasser gründlich ausgewaschen.

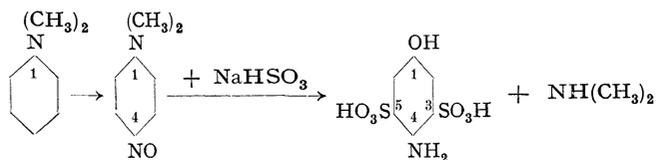
Die *Ausbeute* beträgt, auf das angewendete  $\beta$ -Naphthol berechnet, ca. 90%.

Über die Diazotierung der 1.2.4-Aminonaphtholsulfosäure siehe unter Azofarbstoffen S. 231 und 237; über die Darstellung der gleichen Diazoverbindung auf anderem Weg vgl. S. 170. Durch Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol erhält man das zuerst von der B. A. S. F., fast gleichzeitig und unabhängig auch von Geigy (SANDMEYER) und von Kalle (ELBEL) entdeckte Palatinchromschwarz 6B (D. R. P. 156440, FRDL. VIII, 656) = Eriochromblauschwarz R = Salicinschwarz U, mit  $\alpha$ -Naphthol das von Geigy aufgefundene Eriochromblauschwarz B (D. R. P. 181326, FRDL. VIII, 668), beides sehr echte blauschwarze Chromierfarbstoffe. Interessant ist, daß die Kupplung mit  $\alpha$ -Naphthol in stark alkalischer Lösung einheitlich in o-Stellung zur Hydroxylgruppe erfolgt.

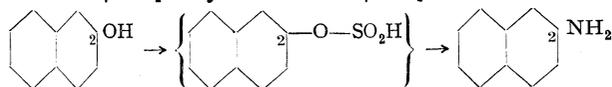
Der Diazokörper ist so beständig, daß er ohne Gefahr getrocknet und in konzentriert schwefelsaurer Lösung mit Mischsäure nitriert werden kann (SANDMEYER-HAGENBACH, D. R. P. 164655, FRDL. VIII, 647). Die nitrierte Diazoverbindung gibt mit den beiden Naphtholen die billigsten und an Echtheit kaum übertroffenen Wollchromschwarze des Handels (Eriochromschwarz T und A, D. R. P. 169683, FRDL. VIII, 673).

Die eben erwähnte Methode der Sulfurierung mit schwefliger Säure findet ferner Anwendung bei der Darstellung der p-Aminophenoldisulfosäure aus Nitrosodimethylanilin und Natriumbisulfit. Bei der Umlagerung zu der Disulfosäure wird gleichzeitig die Dimethylaminogruppe abgespalten, unter Bildung des p-Aminophenolderivats.

Dabei entsteht also reines Dimethylamin, ein Handelsprodukt.



#### $\beta$ -Naphthylamin aus $\beta$ -Naphthol.



In einem Autoklaven mit Rührwerk und Ölbad werden 144 g (1 Mol) 100%iges  $\beta$ -Naphthol und 600 g Ammoniumsulfittlösung<sup>1</sup> erhitzt. Dazu

<sup>1</sup> Ammoniumsulfittlösung erhält man, indem man 250 g 20%iges Ammoniak mit SO<sub>2</sub> sättigt und das erhaltene Ammoniumbisulfid wieder mit 250 g Ammoniak mischt.

kommen noch 125 g 20%iges *Ammoniak*. Man erhitzt das Gemisch 8 Stunden lang auf 150° Innentemperatur bei einem Druck von rund 6 Atm. (Stahlrohrmanometer!). Dann läßt man erkalten und zerkleinert den entstandenen Kuchen von  $\beta$ -Naphthylamin in einer Reibschale. Der Pulverbrei wird auf einer Nutsche gründlich mit Wasser gewaschen. Die Ammoniumsulfidlösung kann verschiedene Male gebraucht werden. Die gewaschene Base wird in 1½ l *Wasser* und 110 g *Salzsäure*, die keine Schwefelsäure enthalten darf, gelöst und warm filtriert. Es bleibt etwas Naphthol zurück. Das Filtrat versetzt man mit einer Lösung von 100 g *Glaubersalz* (kalz.), gelöst in 250 cm<sup>3</sup> *Wasser*, wodurch das Naphthylaminsulfat gefällt wird. Man läßt über Nacht stehen, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn gut mit kaltem *Wasser* aus. Für viele Zwecke verwendet man direkt das getrocknete Sulfat (siehe S. 195).

Um die freie Base darzustellen, teigt man das feuchte Sulfat mit 1 l *Wasser* an und versetzt mit 60 g *kalz. Soda*, die man in wenig *Wasser* löst. Die Umsetzung dauert wegen der Schwerlöslichkeit des Sulfats mehrere Stunden, kann aber durch fortwährendes Rühren und Erwärmen auf 80° beschleunigt werden. Dann filtriert man ab, wäscht aus, trocknet bei 80° und erhält eine *Ausbeute* von ca. 130 g trockener Base oder 85—95% der Theorie.

**Technische Bemerkungen:** Es ist absolut nötig, für derartige Reaktionen Autoklaven mit Ölbad oder Dampfmantel zu verwenden. Das Naphthylamin scheidet sich im unteren Teil des Reaktionsgefäßes als Ölschicht ab; daher treten trotz des Rührens, wenn man ohne Ölbad arbeitet, sofort derartige Überhitzungen auf, daß ein großer Teil in Dinaphthylamin und Zersetzungsprodukte verwandelt wird. Genau das gleiche gilt für die Darstellung des  $\alpha$ -Naphthols (siehe S. 172).

Das  $\beta$ -Naphthylamin wird in der Technik meistens im Vakuum destilliert. Da es sich leicht zersetzt, muß sehr vorsichtig gearbeitet werden. Wenn man die Base nicht isoliert, trägt man zur Sulfierung das scharf getrocknete, fein pulverisierte Sulfat, gemischt mit 1% *Soda* (siehe auch *Primulin*), in die Schwefelsäure bzw. das *Oleum* ein.

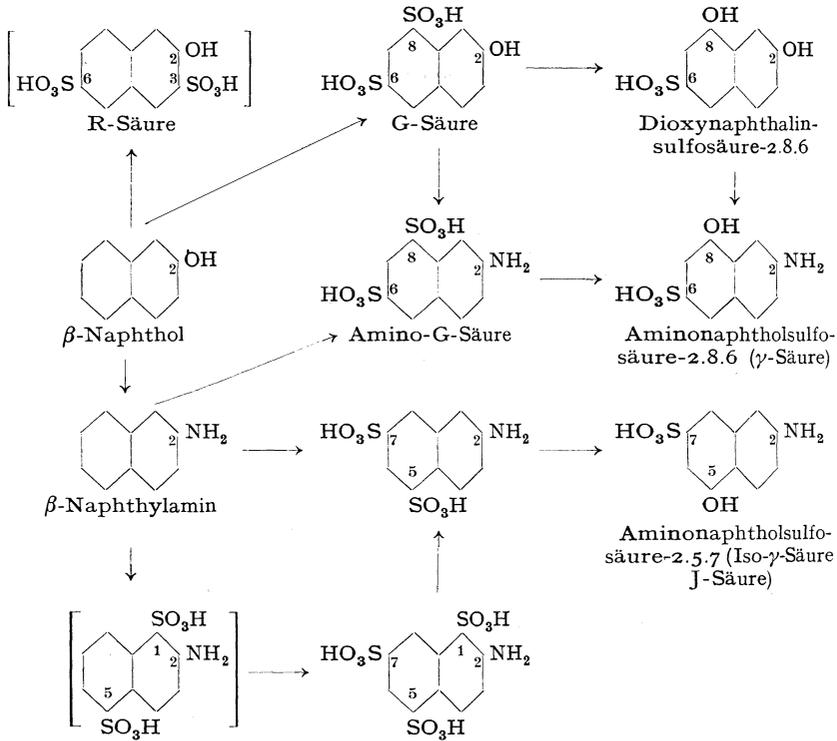
Die Methode von *BUCHERER* hat die alte Arbeitsweise, Naphthol mit *Ammoniak* zu erhitzen, vollkommen verdrängt, da man nach derselben nur ca. 70% *Ausbeute* bei Drucken von 50—60 Atm. erhielt.

Näheres über die *BUCHERERSCHE* Reaktion siehe S. 174.

### Aminonaphtholsulfosäure 2.8.6 und 2.5.7 ( $\gamma$ -Säure und J-Säure) aus $\beta$ -Naphthylamin.

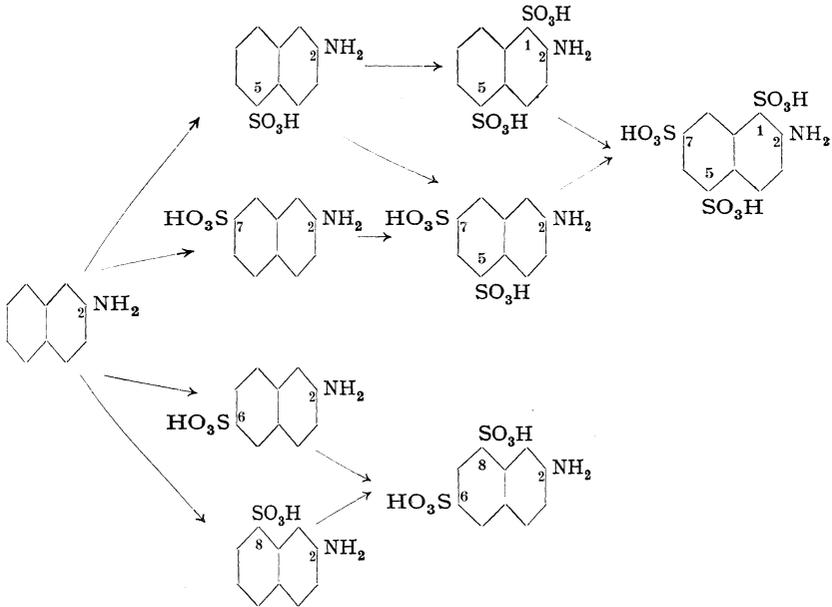
Man kann diese beiden wichtigen Sulfosäuren auf verschiedenem Weg erhalten, und zwar stellt man die  $\gamma$ -Säure nach drei Methoden dar, wogegen die J-Säure meines Wissens nur über das Naphthylamin, allerdings auch nach zwei Varianten gewonnen wird. Ausgangsmaterial ist immer  $\beta$ -Naphthol. Dieses wird nach dem nachstehenden Schema in die beiden Aminonaphtholsulfosäuren verwandelt, wobei die Formelbilder das Nötige erläutern. Es soll hier nur die Darstellung über das  $\beta$ -Naphthyl-

amin beschrieben werden. In der technischen Besprechung findet man dagegen einige Notizen über die beiden Methoden, welche vom β-Naphthol aus über dessen Sulfosäuren führen.



a) Naphthylamindisulfosäuren 2.6.8 und 2.5.7 aus β-Naphthylamin.

Man trägt innert 10 Minuten 1 Mol (192 g) feingepulvertes β-Naphthylaminsulfat, das man mit 1 g kalz. Soda innig verreibt, in 800 g 15%iges Oleum ein. Dabei soll die Temperatur 50° nicht übersteigen. Nun nimmt man kleine Proben, die man in wenig Wasser gießt und mit Soda auf Löslichkeit untersucht. Die Monosulfuration ist meist in 15 Minuten erreicht. Darauf kühlt man auf 40° und gibt innert 15 Minuten 350 g Oleum von 66% SO<sub>3</sub> hinzu, wobei natürlich ununterbrochen zu rühren ist. Man sulfuriert einen Tag bei 55° und geht am zweiten Tag auf 85°, wobei sich die zuerst entstandenen Naphthylaminsulfosäuren 2.5.7 und 2.1.5 glatt in die Naphthylamintrisulfosäure 2.1.5.7 verwandeln:



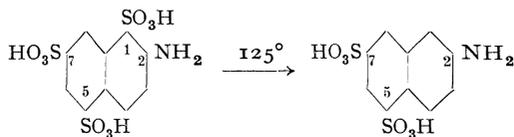
Nach beendeter Sulfuration (welche von vielen Betriebschemikern rascher oder auch langsamer ausgeübt wird) läßt man auf  $50^\circ$  abkühlen und gießt unter stetem Rühren in eine Mischung von 800 g *Eiswasser* und 1100 g *Eis*. Die Temperatur soll zum Schluß  $60^\circ$  betragen. Die Naphthylamindisulfosäure 2.6.8 fällt rein aus und wird nach 6 Stunden bei  $20^\circ$  abfiltriert und gepreßt. *Der Kuchen wiegt rund 210 g* (entsprechend 30 g  $\text{NaNO}_2$ ).<sup>1</sup>

Das Filtrat, das rund  $2300 \text{ cm}^3$  beträgt, wird nun in einer Schale zum Kochen erhitzt, wobei die Temperatur auf  $125^\circ$  steigt. Nach 4 Stunden bei  $125^\circ$  (das verdampfende Wasser ist zu ersetzen) ist die 1-Sulfogruppe abgespalten:<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Man drückt sich in der Technik in folgender Weise aus. Da ein Gramm-Mol irgendeines Amins immer bei der Diazotierung 69 g  $\text{NaNO}_2$  (= 1 Mol salpetrige Säure) verbraucht, so sagt man allgemein, daß die Ausbeute einer Nitritmenge von X% oder X g entspreche. Verbraucht also eine gegebene Menge Naphthylaminsulfosäure 17 g  $\text{NaNO}_2$ , so sagt man: es liegen 17 g Nitrit Naphthylaminsulfosäure vor. Auch heißt es in technischen Rezepten: „Man nehme 7 Nitrit Anilin“, d. h. also, man nehme eine Anilinmenge, die 7 Nitrit verbraucht, oder ein Zehntelgramm-Mol. Mit anderen Worten, die technischen Angaben schreiben fast immer vor, daß man ein Gramm-Mol oder ein Kilogramm-Mol irgendeines Amins nehme, da dann immer die gleiche Nitrit-, Säure- und Alkalimenge zur Darstellung irgendeines Azofarbstoffes zu nehmen ist.

Der Techniker weiß auch sofort, daß der Ausdruck: „Die Ausbeute entspricht 35 g Nitrit“ heißt, daß die wirkliche Ausbeute 50% beträgt.

<sup>2</sup> Man kann auch unter Rückfluß kochen.

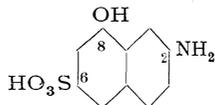


und die 2.5.7-Säure scheidet sich innert 2 Tagen bei  $0^\circ$  aus. Sie wiegt nach dem Filtrieren und Pressen rund 170 g, die verbleibende Schwefelsäure ist ca. 40%ig und enthält pro Liter gegen 22 g Sulfosäuren, die man verlorengibt. Die 2.5.7-Naphthylamin-disulfosäure titriert gegen 26  $\text{NaNO}_2$ .

Den Preßkuchen von 2.6.8-Säure löst man in  $700 \text{ cm}^3$  kochendem Wasser und versetzt mit 70 g Kochsalz. Das Mononatriumsalz der reinen Naphthylamin-disulfosäure 2.6.8 scheidet sich so massenhaft aus, daß der Inhalt des Fällungsgefäßes fest wird. Man zerdrückt den Kuchen, filtriert nach 12 Stunden und preßt kräftig ab. Andererseits löst man den Kuchen von 2.5.7-Säure in  $850 \text{ cm}^3$  heißem Wasser und fällt in gleicher Weise mit 85 g Kochsalz.

Die reinen Sulfosäuren zeichnen sich durch eine sehr charakteristische Fluoreszenz aus, die bei der 2.6.8-Säure blau, bei der 2.5.7-Säure grün ist. Letztere tritt allerdings nur bei sehr reinen Produkten scharf auf, schon durch eine geringe Beimengung von 2.6.8-Säure wird sie verdeckt. Ferner zeigen die 2.6.8- und die 2.5.7-Säure gegen eine essigsäure Lösung von diazotiertem p-Nitranilin ein verschiedenes Verhalten. Die 2.6.8-Säure gibt damit in verdünnter Lösung nur eine ganz schwache Gelbfärbung, herrührend von einer Diazoaminoverbindung; die 2.5.7-Säure bildet dagegen sofort einen richtigen roten Azofarbstoff. Es ist also möglich, aus der Intensität der Färbungen einen Schluß auf die Reinheit der Produkte zu ziehen. Auch kuppelt die diazotierte 2.6.8-Säure mit R-Salz rot und gibt einen sehr schwer löslichen Azofarbstoff, der selbst in sehr großer Verdünnung sofort ausfällt und sich beim Kochen mit roter Farbe löst. Die 2.5.7-Säure gibt einen orangeroten Farbstoff, der sehr leicht löslich ist.

#### b) Aminonaphtholsulfosäure 2.8.6. ( $\gamma$ -Säure) Mol 239.



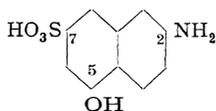
Die Schmelze der reinen Naphthylamin-disulfosäuren bietet gar keine Schwierigkeiten, Bedingung ist nur, daß sie möglichst salzfrei zur Verarbeitung kommen. Man erhitzt 35 g Nitrit reine trockene Naphthylamin-disulfosäure 2.6.8 (oder die entsprechende Menge feuchte Ware) mit 220 g Natriumhydroxyd (chloratfrei) und 120 g Wasser im Rührautoklaven während 7 Stunden auf  $205\text{--}210^\circ$ . Der Druck steigt auf 14 Atm. Nach dem Erkalten und Ablassen des Überdrucks verdünnt man den Autoklaveninhalt mit Wasser auf 1 l (die Schmelze soll nicht stark nach Ammoniak riechen) und säuert mit konz. Schwefelsäure deutlich mineral-sauer an. Verbrauch ca. 250 g konz. Schwefelsäure. Nach einigen Stunden

filtriert man ab und wäscht gut mit kaltem Wasser aus. Die  $\gamma$ -Säure ist sehr schwer löslich in Wasser. Man preßt und trocknet bei  $100^\circ$ .

*Ausbeute:* Aus 35 Nitrit ca. 105 g (= 95 g 100%ige) reine  $\gamma$ -Säure = rund 80% der Theorie.

Die Bestimmung der  $\gamma$ -Säure erfolgt durch Kuppeln der verdünnten, stark alkalischen Lösung mit Normal-Diazoniumphenyl, und parallel dazu durch Diazotieren in sehr verdünnter mineralsaurer Lösung (siehe auch allgemeine Angaben über derartige Bestimmungen im Analytischen Teil). Die Zahl, die man mit Anilin und mit Nitrit erhält, soll, wie bei der H-Säure, auf ein Prozent genau übereinstimmen. Hat man zu niedrig geschmolzen, dann ist die Nitritzahl höher als die Kuppelzahl. Die  $\gamma$ -Säure soll mindestens 91%ig sein.

c) Aminonaphtholsulfosäure 2.5.7.  
(J-Säure, iso- $\gamma$ -Säure). Mol 239.



Man verfährt genau gleich, wie bei der  $\gamma$ -Säure angegeben, nur nimmt man vorteilhaft etwas mehr Wasser zur Schmelze, nämlich statt 120 g deren 160. Die Schmelztemperatur ist ein wenig tiefer, nämlich  $200-205^\circ$  während 7 Stunden. *Die Ausbeute entspricht derjenigen der  $\gamma$ -Säure, also rund 95 g 100%iger Aminonaphtholsulfosäure 2.5.7 (= ca. 105 g 92%ig = rund 82% der Theorie).* Die Ausbeute an 2.5.7-Säure ist eher besser als jene der  $\gamma$ -Säure.

Die Alkalischemelze verläuft bei beiden Säuren einheitlich, da die  $\alpha$ -ständige Sulfogruppe viel reaktionsfähiger ist als die  $\beta$ -ständige.

Technische Bemerkungen: Der Zusatz von Soda zu der zu sulfierenden Substanz erfolgt einzig zu dem Zweck, zu verhindern, daß sich bei der Mischung mit Schwefelsäure Klumpen bilden. Durch die entweichende Kohlensäure wird das Gemisch aufgelockert. Es genügen sehr kleine Mengen an Soda. Man verfährt in der Technik ferner häufig etwas anders, als oben angegeben. Meistens wird das Sulfat oder auch die freie  $\beta$ -Naphthylaminbase direkt in Oleum von 40% eingetragen. Die Trennung der verschiedenen Sulfo Säuren ist bei richtig geleitetem Betriebe verhältnismäßig leicht, da sich bei großen Mengen die einzelnen Säuren besser trennen als im Laboratorium. Man filtriert meistens durch hölzerne Filterpressen, die sogenannte Nitrofilter haben (s. d.). Die gereinigten Säuren, bzw. deren saure Salze können vorteilhaft zentrifugiert werden. Die verschiedenen Mutterlaugen, die ein für Laboratoriumsverhältnisse unentwirrbares Gemisch darstellen, werden je nach dem Reinheitsgrad getrennt oder zusammen verarbeitet. Sie werden zu diesem Ende mit Soda vollkommen neutralisiert und auf Salz verkocht. Das heißt, man verdampft so lange im Mehrfachverdampfer im Vakuum, bis das schwerlösliche Kochsalz als Bodenkörper ausfällt. Dieses wird immer zentrifugiert und die Mutterlaugen gehen in den Betrieb zurück. Es zeigt sich auch, daß bei der Disulfierung immer ein gewisser Teil an mit Nitrit bestimmbarer Substanz verschwindet. Teils ist dies auf direkte Verbrennung der Substanz

zurückzuführen, teils bilden sich sehr leicht lösliche Sulfone oder auch Sulfamide, die sich durch ihre gelbe Farbe leicht bemerkbar machen.

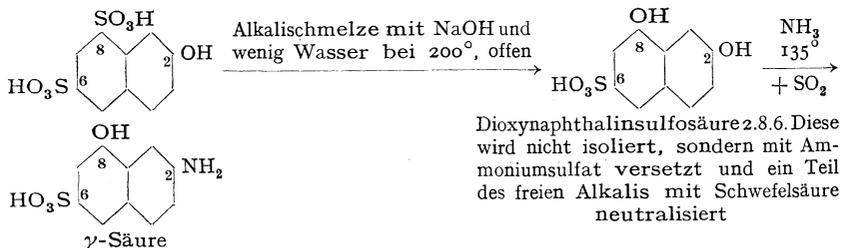
Die  $\gamma$ -Säure und die J-Säure sind neben der H-Säure die wichtigsten Aminonaphtholderivate der Azofarbenindustrie. Sie werden in großen Mengen zur Darstellung von Woll- und Baumwollfarbstoffen gebraucht. Die  $\gamma$ -Säure wird heute noch in größerer Menge verwendet, weshalb man genötigt ist, sie sowohl aus dem  $\beta$ -Naphthylamin als auch aus der  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure G zu fabrizieren. Die J-Säure ist in neuerer Zeit immer wichtiger geworden und dürfte die Bedeutung der  $\gamma$ -Säure bald erreicht haben, da die aus ihr und ihren zahlreichen Derivaten (vgl. Tabellen 13 und 14) erhältlichen Azofarbstoffe sich durch besonders gute Affinität zur Baumwolle, durch reine Nuance und zum Teil durch sehr große Lichtechtheit auszeichnen (siehe Benzolichtblau 2 GL, S. 264 ff.).

Die beiden anderen Methoden zur Darstellung der  $\gamma$ -Säure sollen hier nur kurz schematisch beschrieben werden:

### 1. Über die Naphtholdisulfosäure 2.6.8.

Man verwandelt das Naphthol-G-Salz durch Erhitzen mit 25%igem Ammoniak und Ammoniumsulfid bei 140° (Druck 20 Atm.) in die Amino-G-Säure. Die Aufarbeitung bietet nichts Interessantes. (Abblasen des  $\text{NH}_3$  in die Kondensationsanlage.) Es gelingt leicht bis zu 92% der theoretischen Umsetzung zu erreichen, worauf man die ganze Reaktionsmasse mit Ätznatron verschmilzt.

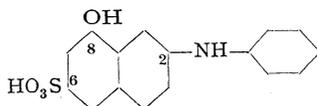
### 2. Über die Naphtholdisulfosäure G und die Dioxynaphthalinmonosulfosäure 2.8.6.



Man erhält so eine sehr befriedigende  $\gamma$ -Säure und hat den Vorteil, daß die Drucke 15 Atm. nicht übersteigen. Bemerkenswert ist, daß sich die  $\beta$ -Hydroxylgruppe und nicht die  $\alpha$ -Hydroxylgruppe amidiert (vgl. S. 174).

Man kann also überraschenderweise die Reihenfolge der oben beschriebenen Reaktionen umkehren, d. h. man kann zuerst mit Alkali schmelzen und darauf nach BUCHERER amidieren. Dabei braucht man nicht einmal wässriges Ammoniak, sondern man verwendet das billige schwefelsaure Ammoniak, das durch das Alkali der Schmelze in Sulfat und Ammoniak zerlegt wird. Ferner genügt die durch die Alkalischemelze gebildete Sulfitmenge, um die Reaktion nach BUCHERER zu bewirken.

### Phenyl- $\gamma$ -Säure.

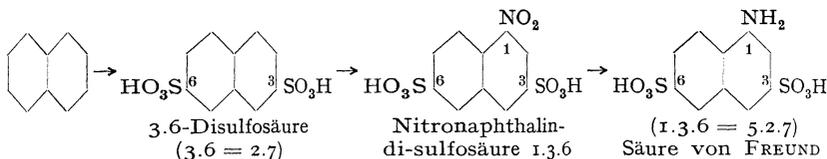


239 g 100%ige  $\gamma$ -Säure, 750 g Natriumbisulfatlösung von 25%  $\text{SO}_2$ , 750  $\text{cm}^3$  Wasser und 200 g Anilin werden 24 Stunden lang unter Rückfluß

erhitzt. Dann versetzt man mit so viel konz. *Sodalösung*, daß sehr deutliche alkalische Reaktion entsteht, und treibt das Anilin mit Wasserdampf ab. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt die Phenyl- $\gamma$ -Säure rein aus.

*Ausbeute:* 75—80% = ca. 270 g 90%ige Säure.

### 16. Naphthylamin-di-sulfosäure 1.3.6 (Freundsche Säure).



In der S. 98 beschriebenen Apparatur erhitzt man unter stetem Rühren 128 g reines *Naphthalin* auf 165° C. Dazu tropft man innert 15 Minuten 400 g *Schwefelsäure* von 100% (Monohydrat). Man erwärmt 1 Stunde auf 165°, wodurch die Disulfuration vollkommen wird.<sup>1</sup> Höher als 165° zu erhitzen, ist nicht ratsam, da sonst bis gegen 30% an 2.6-Di-sulfosäure entsteht, die jedoch ein ganz ähnliches Produkt wie das 2.7-Isomere gibt.

Nun kühlt man auf 15° ab und nitriert durch Zutropfen von 103 g *Salpetersäure* von 62% (40° Bé) innert 1 Stunde, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen soll, da sonst leicht Dinitrokörper entstehen kann. Man läßt das Gemisch mindestens 10 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt dann unter Rühren in 1 l kaltes Wasser. Man erwärmt auf 70° unter Durchleiten von Luft, bis keine Stickoxyde mehr entweichen; alsdann zersetzt man die überschüssige Salpetersäure durch Zugabe von *Ferrosulfat*, genau wie dies bei der Darstellung der CLEVE-Säuren (S. 177) beschrieben ist. Man versetzt dann zur Bildung des Na-Salzes mit 150 g wasserfreiem (oder der entsprechenden Menge kristallisiertem) *Glaubersalz*. Die Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure erfolgt durch *Kreide* (ca. 400 g) und die Reduktion der vom Gips abgesaugten Lösung in der gleichen Weise wie bei den CLEVE-Säuren (S. 177), mit dem einzigen Unterschied, daß das Eisen statt mit Eisessig und Salzsäure hier mit *Salzsäure* allein (20 cm<sup>3</sup> konz. Säure) angeätzt wird.

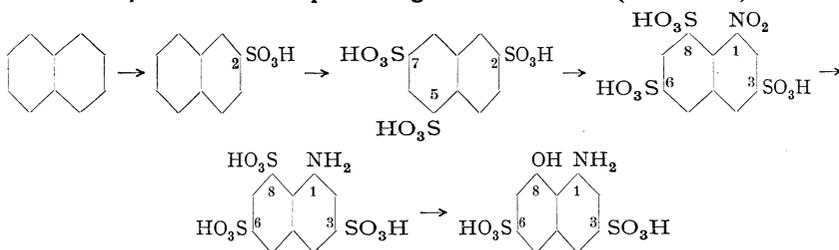
Die Reduktionslösung wird nach dem Neutralisieren mit *Soda* (Prüfung mit Ammoniumsulfid, ob alles Eisen ausgefällt ist!) und Filtrieren

<sup>1</sup> Man kann sich verhältnismäßig leicht davon überzeugen, wie weit eine Sulfuration fortgeschritten ist, indem man eine Sulfurationsmasse mit Bariumcarbonat neutralisiert, mit der nötigen Menge Soda die Natronsalze herstellt und aus dem Verbrauch an Soda die vorhandenen Sulfogruppen berechnet. 53 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 1 SO<sub>3</sub>H. Kreide kann man nicht brauchen, da Gips in Sulfosäuren der Naphthalinreihe löslich ist.

auf 800 cm<sup>3</sup> eingedampft und kochend mit 100 g *Chlorkalium* versetzt. Wenn dieses gelöst ist, säuert man bei 100° mit 100 cm<sup>3</sup> *Salzsäure* von 30% an und läßt erkalten. Das saure Kaliumsalz scheidet sich innert 12 Stunden so massenhaft aus, daß der Gefäßinhalt erstarrt. Nun filtriert man den Brei auf einer großen Nutsche durch ein doppeltes Papierfilter und spült den Rest mit der Mutterlauge nach. Zum Schluß deckt man den Niederschlag mit 200 cm<sup>3</sup> gesättigter Kochsalzlösung und preßt unter der Spindelpresse möglichst kräftig ab. *Der feuchte Preßkuchen wiegt 300—320 g, trocken gegen 270 g, und entspricht rund 35 g Natriumnitrit.*<sup>1</sup>

Die Mutterlauge ist, ganz besonders bei unrichtiger Reduktion, dunkel und verbraucht gegen 22 g Natriumnitrit. Sie enthält Hydroxylaminverbindungen, die bei der Diazotierung eine violette Lösung geben. Man kann statt des Kaliumsalzes auch das Natriumsalz herstellen, indem man statt der 100 g KCl 100 g NaCl zur Fällung verwendet. Der Niederschlag filtriert aber viel schlechter, und das Endprodukt ist daher nicht ganz so rein wie bei Verwendung des Kaliumsalzes. Durch Lösen des Preßkuchens im vierfachen Gewicht an Wasser bei 100° und Auskristallisieren erhält man die *FREUNDSche Säure* sehr rein, wodurch sie sich besonders zur Herstellung von komplizierten Polyazofarbstoffen eignet.

### 17. 1.8-Aminonaphthol-3.6-disulfosäure (H-Säure).



#### a) 1-Naphthylamin-3.6.8-trisulfosäure (KOCH-Säure).

In einem eisernen Gefäß (oder einem Glaskolben, Porzellanbecher mit gut schließendem Bleideckel) von ca. 1 l Inhalt erhitzt man 128 g reines *Naphthalin* auf 150° und tropft dazu unter gutem Rühren 140 g *Schwefelsäuremonohydrat*, wobei man die Temperatur auf 160—165° hält. Wenn alles gemischt ist, was ca. 10—15 Minuten dauert, rührt man noch 1/2 Stunde bei 160—165°, dann kühlt man die Sulfurationsmasse auf 100° ab und gibt noch 260 g *Schwefelsäuremonohydrat* hinzu, was rasch geschehen darf. Darauf kühlt man weiter auf 30° ab und tropft langsam, ohne diese Temperatur zu überschreiten, im Lauf von 30 Minuten 400 g *Oleum* von 60% SO<sub>3</sub>-Gehalt hinzu. Man rührt noch 3 Stunden bei 25° und erhitzt dann während 7 Stunden auf 165°. Die Trisulfuration (neben der unvermeidlichen Tetrasulfuration) ist nun beendet. Jetzt kühlt man

<sup>1</sup> Vgl. Fußnote 1, S. 196.

durch Einstellen des Sulfurationsgefäßes in Eiswasser auf  $10^{\circ}$  ab, gibt 15 g *Eis* hinzu und läßt nun 103 g *Salpetersäure* von  $40^{\circ}$  Bé (62%ig) zutropfen. Die Temperatur soll nicht über  $10^{\circ}$  steigen, da sonst starke Oxydation eintritt. Das Zutropfen der Salpetersäure kann in ungefähr 1 Stunde erfolgen. Nachdem alle Salpetersäure zugegeben ist, läßt man über Nacht stehen. Darauf gießt man die Masse in 2 l kaltes Wasser. Es entweichen Stickoxyde. Die Temperatur darf unbedenklich auf  $70^{\circ}$  steigen. Die Stickoxyde treibt man durch Einblasen von Luft aus, was ungefähr 1 Stunde bei  $70^{\circ}$  dauert. Darauf gibt man bei  $75$ — $80^{\circ}$  so lange eine 20%ige *Ferrosulfatlösung* zu, bis sich kein Stickoxyd mehr nachweisen läßt (Prüfung einer mit Wasser verdünnten Probe mit Nitritpapier oder Sulfonreagens; vgl. S. 177, Fußnote).

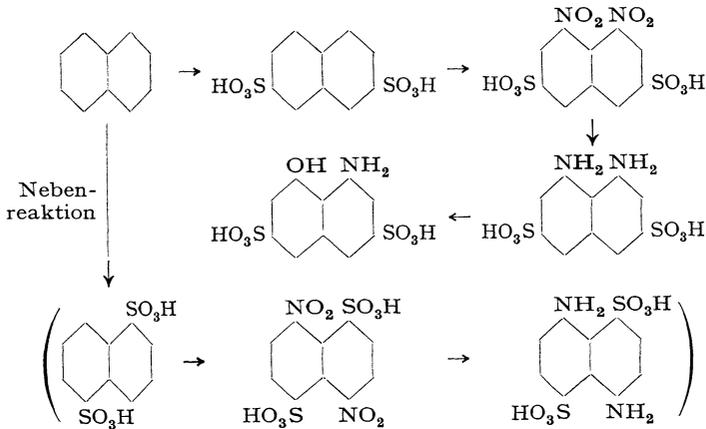
Die Reduktion erfolgt nun in folgender Weise: Man kühlt die schwefelsaure Lösung auf  $30^{\circ}$  und gibt nach und nach 180 g *Eisennägel* in kleinen Portionen hinzu, wobei man ununterbrochen rührt. Die Temperatur steigt im Lauf von 2 Stunden auf ca.  $60^{\circ}$ . Man rührt 4 Stunden und erwärmt nun die Lösung im Lauf 1 Stunde auf  $70^{\circ}$ . Das Eisen geht zum Teil in Lösung, und man läßt über Nacht stehen. Das Eisensalz der 1.3.6.8-Naphthylamintrisulfosäure (Koch-Säure) scheidet sich aus. Nun erwärmt man auf  $90^{\circ}$ , wobei alles bis auf unverbrauchtes Eisen in Lösung geht. Man gießt vom Eisen ab und fällt unter gutem Rühren das saure Natronsalz der Koch-Säure durch Zusatz von festem Kochsalz aus. Man braucht so viel *Kochsalz*, daß eine 18%ige Kochsalzlösung entsteht. Das Ferrosulfat wird auf diese Weise nicht gefällt. Unter stetem Rühren läßt man die Masse auf  $25^{\circ}$  erkalten und filtriert, ohne zu lange stehen zu lassen (wegen der Gefahr des Auskristallisierens des Eisenvitriols) durch ein dreifaches Filter auf einer großen Nutsche. Der Niederschlag wird mit 20%iger Kochsalzlösung gut ausgewaschen, um die Eisensalze und die Schwefelsäure zu entfernen. Darauf wird der Niederschlag in 1 l Wasser und der nötigen Menge *Soda* heiß gelöst und die Lösung durch eine Nutsche filtriert. Man erwärmt die Lösung auf  $80^{\circ}$  und fällt die Koch-Säure mit 18% Kochsalz (auf das Volumen berechnet) und Salzsäure bis zur stark kongosauren Reaktion. Die 1.3.6.8-Naphthylamintrisulfosäure fällt als saures Natriumsalz schneeweiß aus. Sie wird nach 12 Stunden filtriert und darauf unter der Spindelpresse gut abgepreßt. Man erhält ca. 350 g feuchten Preßkuchen, der ungefähr 38—42 g Nitrit verbraucht, was einer Ausbeute von rund 55—60% der Theorie entspricht.

**Technische Bemerkungen:** Die Fabrikation der Koch-Säure ist eine der wichtigsten Operationen der ganzen Farbenchemie, weil die daraus erhaltliche 1.8-Aminonaphthol-3.6-disulfosäure, sowie die analoge Chromotropsäure (1.8-Dioxy-naphthalin-3.6-disulfosäure) zu den meistverwendeten Zwischenprodukten der Farbenindustrie gehören. Man sulfuriert im großen meist 2 Mol (256 kg) Naphthalin und setzt zur Erleichterung einer glatten Sulfurierung  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu.

Die Innehaltung der nötigen Temperaturen ist ziemlich schwierig. Meist erhitzt man mit gespanntem Wasserdampf (Doublefond, Abb. 31), was ein rasches Erhitzen, aber auch ein rasches Kühlen ermöglicht. Besonders schwierig ist die Nitrierung, weil sich die gebildete Naphthalintrisulfosäure 1.3.6 im großen leicht ausscheidet, was zur Folge hat, daß der gelöste Rest von der Salpetersäure weitgehend oxydiert wird. Man geht daher oft so vor, daß man mit der Nitrierung schon bei 80° beginnt, was allerdings viel zu hoch ist, dagegen den Vorteil hat, daß die Kristallisation verhindert wird. Man kann darauf schon nach Zulauf von wenig Salpetersäure leicht auf 20° abkühlen, ohne eine Ausscheidung der Trisulfosäure befürchten zu müssen. Die übrigen Operationen schließen sich jenen des Laboratoriums enge an, so daß keine weiteren Bemerkungen zu machen sind.

Diese Operation ist in allen Varianten studiert worden. Es seien die folgenden genannt. Man kann statt sauer zu reduzieren, die ganze Nitrationsmasse kalkan und dann mit ganz wenig Säure reduzieren, genau wie es bei der Clevesäure (1.7- und 1.6-Naphthylaminsulfosäuren) angegeben ist (s. d. S. 177). Ferner kann man die Nitrotrisulfosäure leicht aussalzen und abfiltrieren. Dies bietet aber technisch bedeutende Schwierigkeiten, da die Verarbeitung so stark saurer Massen unangenehm ist. Man kann auch die Sulfierung so durchführen, daß als Zwischenprodukt (statt der 1.6-Disulfosäure wie bei obiger Arbeitsweise) im wesentlichen die 2.7-Naphthalindisulfosäure entsteht.

Von letzterer Säure ausgehend, kann man auch auf einem prinzipiell anderen Weg zur H-Säure gelangen, der durch untenstehende Formeln erläutert wird. Man bekommt dabei fast die gleichen Ausbeuten wie beim beschriebenen Verfahren. Dagegen ist die H-Säure nicht ganz so rein, die man erhält.



b) Alkalischemelze der Naphthylamintrisulfosäure 1.3.6.8 zur Aminonaphthol-di-sulfosäure 1.8.3.6 (H-Säure).

Durch die Alkalischemelze der beschriebenen Aminosäure entsteht nun die sogenannte H-Säure (Aminonaphtholdisulfosäure 1.8.3.6), das wichtigste dieser Art von Zwischenprodukten der Farbenindustrie und ein typisches Beispiel einer derartigen Operation.

Um H-Säure in guter Ausbeute zu erhalten, darf die Temperatur 190°

nicht übersteigen und muß das Ätznatron mindestens 30%ig sein. Für das Laboratorium empfiehlt sich folgender Ansatz für die Schmelze:

28 Nitrit *Naphthylamintrisulfosäure* = ca. 280 g feuchter Preßkuchen,  
130 g Ätznatron,  
130 g Wasser.

Die Operation wird in einem Autoklaven vorgenommen, einem Apparat, der im Laboratorium und in der Technik eine so große Rolle spielt, daß ich ihm ein besonderes Kapitel gewidmet habe (s. d.). Man beschickt ihn mit den angegebenen Substanzmengen und beläßt die Schmelze bei 178—180° während 8 Stunden unter stetem Rühren, der Druck beträgt ca. 7 Atm. Nach dem Erkalten kann man den Autoklaven öffnen, nachdem man einen eventuellen Überdruck zuvor durch das Ventil abgelassen hat. Wenn richtig verschmolzen wurde, hat die Schmelze der H-Säure eine schmutzige, stumpfgelbe Farbe. Ist sie zu hell, dann war das Schmelzen zu kurz, ist sie braun und riecht sie sehr stark nach Ammoniak, dann wurde überschmolzen. Es wird aber auch bei vorsichtigem Schmelzen immer etwas Ammoniak abgespalten.

Wir haben eine sirupdicke Masse erhalten, die mit körnigen Kristallen von wasserfreiem Natriumsulfit vermischt ist. Diese bringen wir in einen Steinguttopf von 2 l Inhalt, verdünnen mit 1 l Wasser und säuern mit so viel 50%iger Schwefelsäure an, daß die Reaktion stark und bleibend mineralisauer auf Kongopapier wird. Man lasse sich dabei nicht durch die Reaktion der freien schwefligen Säure täuschen, die sich rasch verflüchtigt (Abzug!). Die Aminonaphtholdisulfosäure fällt als saures Na-Salz in feinen weißen Kristallen aus, sie ist in konz. Glaubersalzlösung sehr schwer löslich.<sup>1</sup> Trotzdem ist es vorsichtig, die Fällung einige Stunden stehenzulassen, damit die Ausscheidung vollkommen sei. Dann filtriert man ab und wäscht den Niederschlag mit 10%igem Salzwasser, dem man 1% Salzsäure zusetzt, gut aus. Zu lange soll man nicht waschen, da sonst H-Säure verlorengeht. Zum Schluß preßt man unter der Spindelpresse kräftig ab und trocknet bei 100°.

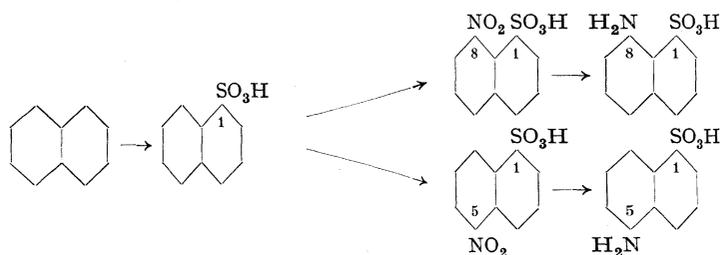
Die *Ausbeute* beträgt an 100%iger H-Säure rund 100 g oder ca. 110 g H-Säure von 86% Reingehalt.

Analytische Bestimmung siehe im Analytischen Teil, S. 367.

<sup>1</sup> Löslichkeit der H-Säure:

bei 18° in Wasser .....	0,93%
„ 18° „ 10%ig. NaCl .....	0,053%
„ 18° „ 10%ig. NaCl + 0,8% HCl .....	0,023%
„ 100° „ Wasser .....	8%

## 18. Naphthylaminsulfosäuren 1.5 und 1.8.



Die Herstellung der Naphthylaminsulfosäuren 1.5 und 1.8 schließt sich eng an jene der Clevesäuren an. Sie gehören zu den am meisten gebrauchten Zwischenprodukten.

Um zur Naphthalin- $\alpha$ -sulfosäure zu gelangen, ist es am günstigsten, die Sulfuration bei einer Temperatur vorzunehmen, die unter dem Schmelzpunkt des Naphthalins liegt (unter 80°). 128 g feinst gemahlene Naphthalin<sup>1</sup> werden bei 0° in 260 g Schwefelsäuremonohydrat rasch eingetragen. Die Sulfuration beginnt momentan, und wenn man die Masse nach dem Eintragen sich selbst überläßt, erstarrt sie plötzlich nach der Ausscheidung der ersten Naphthalinsulfosäurekristalle zementartig. Der Rührer des Laboratoriums ist nicht mehr imstande, das harte Gemisch weiter zu bearbeiten, das Rührwerk steht still. Daher ist es ein guter Trick, die Masse, sowie man das Naphthalin eingetragen hat, mit einer kleinen Menge von fester  $\alpha$ -Säure zu impfen. Man stellt diesen Impfstoff dar, indem man eine Probe von Naphthalin mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt und die Mischung nachher abkühlt. Dieses Impfen veranlaßt, daß sich die schon gebildete Sulfosäure sofort ausscheidet und nicht erst aus einer übersättigten Lösung auskristallisiert. Die Sulfurationsmischung wird also langsam dicker, und ein plötzliches Festwerden ist nicht mehr zu befürchten.

Die Temperatur steigt selten über 35°, daher ist es nötig, reines Monohydrat zu verwenden, weil sonst ein Teil des Naphthalins nicht angegriffen wird. Trotzdem kommt es vor, daß ein kleiner Teil der Sulfuration entgeht. Man heizt in diesem Fall im Wasserbad auf 60° und rührt so lange, bis das Naphthalin verschwunden ist. Es ist aber nicht leicht, die Sulfuration im kleinen glatt durchzuführen, und es braucht ziemliche Übung für derartige Operationen. Wenn man prüfen will, wieviel Naphthalin sich im Sulfurationsgemisch befinde, löst man eine kleine Probe davon im Wasser auf. Das unangegriffene Naphthalin scheidet sich sofort auf dem Boden des Reagenzglases aus. Im großen verursacht diese Sulfurierung keinerlei Schwierigkeiten.

<sup>1</sup> 96% der gemahlene Substanz sollen durch ein Sieb von 400 Maschen pro Quadratcentimeter hindurchgehen. Vgl. S. 168, Fußnote 2.

Für die Nitrierung gilt genau das gleiche wie für die Darstellung der Clevesäuren. Dagegen ist es unnötig, hier noch einmal Schwefelsäure zuzusetzen, da die ganze Menge schon anfangs eingefüllt wurde. Auch die Reduktion und die Trennung der beiden isomeren Naphthylaminsulfosäuren erfolgt genau wie dort beschrieben. Das Natronsalz der 1.8-Säure ist aber noch schwerer löslich als jenes der 1.7-Säure, so daß die Trennung noch leichter erfolgt. Man erhält auf diese Weise eine 1.8-Säure, die praktisch frei ist von Clevesäuren, abgesehen von kleinen Mengen, welche sich trotz der niedrigen Sulfurierungstemperatur immer bilden.

Die *Ausbeute* an 1.8-Säure beträgt 100 g 100%ig, Mol 223; jene an 1.5-Säure, welche man auch durch Fällen mit Schwefelsäure erhält, 40 g 100%ig, Mol 223.

*Variante:* Die Naphthylaminsulfosäuren 1.5 und 1.8 zeichnen sich vor anderen Säuren dadurch aus, daß man sie auch in Gegenwart von viel Eisensalzen isolieren kann. Statt zu kalkan und die Magnesiumsalze zu reduzieren, kann man auch die mit Wasser verdünnten Nitrosäuren unter gutem Rühren auf Eisenspäne laufen lassen. Bedingung ist nur, daß die Lösung immer kongeneutral bleibe. Sie erhitzt sich dabei auf ca. 80°, es scheidet sich aber keine Sulfosäure aus. Erst wenn man die fertig gemischte Reduktionsmasse längere Zeit zum Kochen erwärmt, beobachtet man, daß die violette Färbung allmählich einer grünlichen Platz macht. Unter vorsichtigem Einstreuen von 40 g Eisenpulver erhitzt man so lange zum Kochen, daß sich die Ferrosalze der 1.5- und 1.8-Säuren als weißgraue Kristalle ausscheiden. Diese zersetzt man nach dem Erkalten mit Schwefelsäure so, daß die Reaktion deutlich mineralsauer wird. Man filtriert die freien Sulfosäuren, wäscht das Eisenvitriol gründlich aus und löst den Rückstand in 40 g Magnesit und 1 l Wasser. Die filtrierten Magnesiumsalze geben beim Aussalzen mit 4% Kochsalz (auf die Flüssigkeitsmenge berechnet) eine außerordentlich reine 1.8-Säure, die vollkommen frei ist von Clevesäure. Das Filtrat des Natronsalzes der 1.8-Säure ergibt beim Ansäuern ebenfalls eine sehr reine 1.5-Säure, da die Clevesäuren hier nur bis zur Hydroxylaminstufe reduziert und mit dem Eisenvitriol weg-gewaschen werden.

*Technische Bemerkungen:* Die Sulfuration des feingemahlenden Naphthalin muß im großen etwas anders ausgeführt werden, als im Laboratorium. Erstens ist es nötig, frisch geschleudertes Naphthalin zu verwenden, da die Masse rasch zusammenbackt. Am besten ist es, das Naphthalin am Vorabend einmal durch den Desintegrator zu lassen und dann unmittelbar vor der Sulfuration ein zweites, wenn nötig ein drittes Mal. Das Eintragen in die Schwefelsäure muß möglichst rasch erfolgen. Praktisch ist es, zu diesem Zwecke alles Naphthalin auf einen offenen Kasten aufzuhäufen und dann von diesem aus mit Holzkrücken den Kohlenwasserstoff in das Füllloch einzutragen. Damit keine Klumpen der schneeeigen Masse in den Kessel gelangen, legt man ein grobmaschiges Sieb mit Trichteraufsatz auf die Öffnung. Sowie alles Naphthalin eingefüllt ist, wird geimpft und mittels eines Eisenspatels Naphthalin und Schwefelsäure sofort gemischt. Das Rührwerk ist ein Ankerrührer, wie er in

Abb. 31 abgebildet ist. Trotz der besten Kühlung steigt die Temperatur der breiigen Masse langsam auf 18°, um dann plötzlich, infolge der Kristallisationswärme, auf ca. 58° zu steigen. Daher wirkt im großen die Schwefelsäure viel energischer als im Laboratorium, und es ist nötig, das Monohydrat mit Eis auf ca. 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu verdünnen. Das Naphthalin verschwindet in 1½ Stunden vollständig, wenn es fein genug gemahlen war.

Wenn man nach der Variante arbeitet, so kann man keine eisernen Reduktionsgefäße verwenden, sondern es ist am einfachsten, *Holzkufern* zu benutzen, die sehr lange halten.

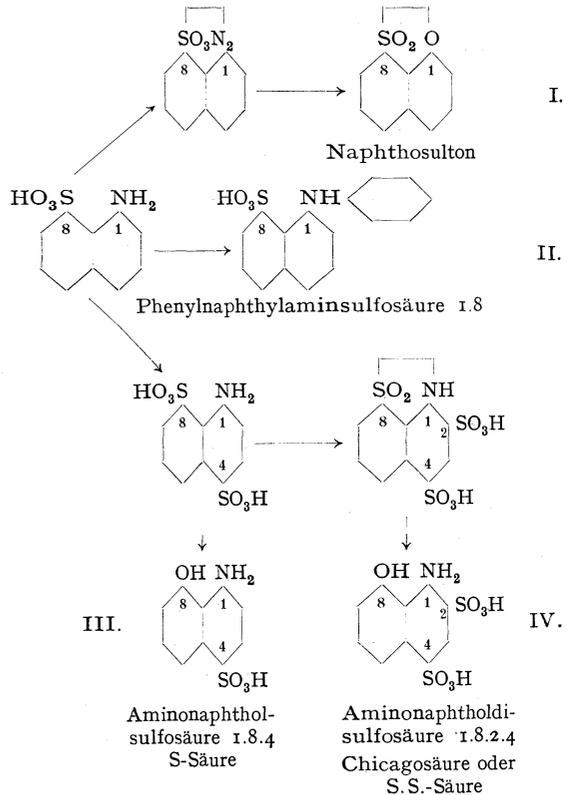
Die Filtration der freien, mit Schwefelsäure gefällten Sulfosäuren wird in der Filterpresse mit Filzfiltern vorgenommen. Je besser man auswäscht, desto leichter erfolgt die Extraktion mittels Magnesia. Gut ist es aber, den Rückstand mit Wasser noch zweimal auszukochen, da sonst in dem Magnesia-Eisenschlamm beträchtliche Mengen an Säuren verlorengehen.

Beim Ausfällen der 1.8-Säure als Natronsalz darf man im großen nicht einfach Kochsalz einstreuen, sondern man läßt eine Kochsalzlösung innerhalb einer Stunde zufließen, da sonst 1.5-Säure niedergedrückt wird. Ich halte beide Verfahren für gleichwertig.

Die Naphthylaminsulfosäure 1.8 wird nicht direkt als solche auf Farbstoffe verarbeitet, sondern zuerst noch in andere Verbindungen übergeführt. Die wichtigsten davon sind das *Naphthosulton*, die *Phenyl-naphthylaminsulfosäure 1.8* und die *Aminonaphtholsulfosäuren 1.8.4* und *1.8.2.4*.

Die Bildungsweise wird durch nebenstehendes Schema erläutert.

Die Naphthylaminsulfosäure 1.8 kann in mineral-saurer Lösung mittels salpetriger Säure (Natriumnitrit) bei 25° in die Diazoverbindung übergeführt werden. Diese gibt in wässriger Lösung beim Erhitzen auf 55° in quantitativer Ausbeute das *Naphthosulton* (I). Die erhaltene Menge an Sulton ist ein direkter Gradmesser für die Reinheit der Ausgangssäure. Das *Naphthosulton* seinerseits wird fast immer in die *Naphthosulton-sulfosäure* verwandelt, die mit Diazoverbindungen sehr reine und lichtechte Farbstoffe gibt. In den letzten Jahren ist die Bedeutung dieser Farbstoffe stark zurückgegangen.

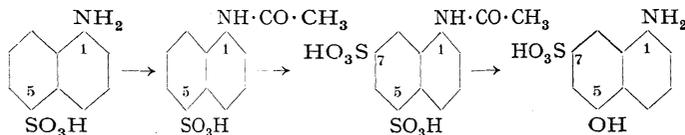


Ferner kann die Naphthylaminsulfosäure 1.8 in die arylierten Produkte verwandelt werden. Man erhält durch Erhitzen der freien Naphthylaminsulfosäure 1.8 mit Anilin und Anilinchlorhydrat die technisch wichtige *Phenyl-naphthylaminsulfosäure 1.8* (II).

Man erhitzt einen Teil reine freie Sulfosäure mit der dreifachen Menge Anilin (p-Toluidin) unter Zusatz von Anilin- bzw. p-Toluidinchlorhydrat auf 160° im Emailkessel im Ölbad. Das Wasser, das in der Substanz immer vorhanden ist, wird im Vakuum abdestilliert; nachher erwärmt man 24 Stunden unter stetem Rühren. Darauf destilliert man das überschüssige Anilin im Vakuum vorsichtig ab, zersetzt das Anilinsalz der entstandenen phenylierten Säure mittels der genau berechneten Menge an Natronlauge, destilliert dann das verbleibende Anilin mit Wasserdampf ab und erhält so eine Lösung der gewünschten Phenyl-naphthylaminsulfosäure, die direkt mit diazotierter H-Säure essigsauer gekuppelt wird. Eine Isolierung ist bei richtiger Arbeit gar nicht nötig. Man erhält das lichtechte *Sulfonsäureblau R* von BAYER.

Wenn man aber die Naphthylaminsulfosäure unter geeigneten Bedingungen mit Oleum sulfuriert, entsteht je nach der Stärke der Einwirkung die Di- bzw. die Trisulfosäure des Naphthylamins (bzw. deren Anhydrid, die *Naphthylsulfamidisulfosäure*).<sup>1</sup> Diese beiden Produkte geben durch Alkalischmelze die entsprechenden Aminonaphtholsulfosäuren III und IV. Beide sind Ausgangsmaterialien für Woll- und Baumwollfarben.

Die *Naphthylaminsulfosäure 1.5* ist weniger wichtig, so daß ich nur kurz folgendes erwähnen kann. Sie wird entweder diazotiert und mit Aminen und Naphtholen kombiniert oder auf die *Aminonaphtholsulfosäure 1.5.7* (M-Säure) verarbeitet.



Wie aus dem Formelbilde hervorgeht, ist es nötig, die Naphthylaminsulfosäure 1.5, im Gegensatz zu der 1.8-Säure, vorerst zu acetylieren, da sie sonst von dem Schwefelsäureanhydrid zerstört wird. Derartige *Acetylierungen* spielen in der Farbentechnik eine ziemlich große Rolle (siehe *Amidonaphtholrot G*).

### 19. 1-Aminonaphthalin-4.8-disulfosäure, 2-Aminonaphthalin-4.8-disulfosäure und 1-Aminonaphthalin-3.8-disulfosäure.

900 g *Schwefelsäuremonohydrat* werden in einem Rührkessel auf 5° abgekühlt und unter gutem Rühren im Laufe einer Viertelstunde 384 g pulverisiertes reines *Naphthalin* in kleinen Portionen eingetragen. Nachdem alles eingetragen ist, rührt man noch 30 Minuten und tropft nun 900 g *Oleum* von 64% SO<sub>3</sub>-Gehalt hinzu, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen soll. Wenn alles *Oleum* zugegeben ist, erwärmt man die Masse langsam auf 40° und beläßt während 8 Stunden auf dieser Temperatur.

Nun gibt man 10 g *Wasser* hinzu und nitriert tropfenweise mit 305 g *Salpetersäure* von 62% (40° Bé). Die Nitrierungstemperatur betrage

<sup>1</sup> Vgl. WIELOPOLSKI: Diss. Zürich-Linz 1936.

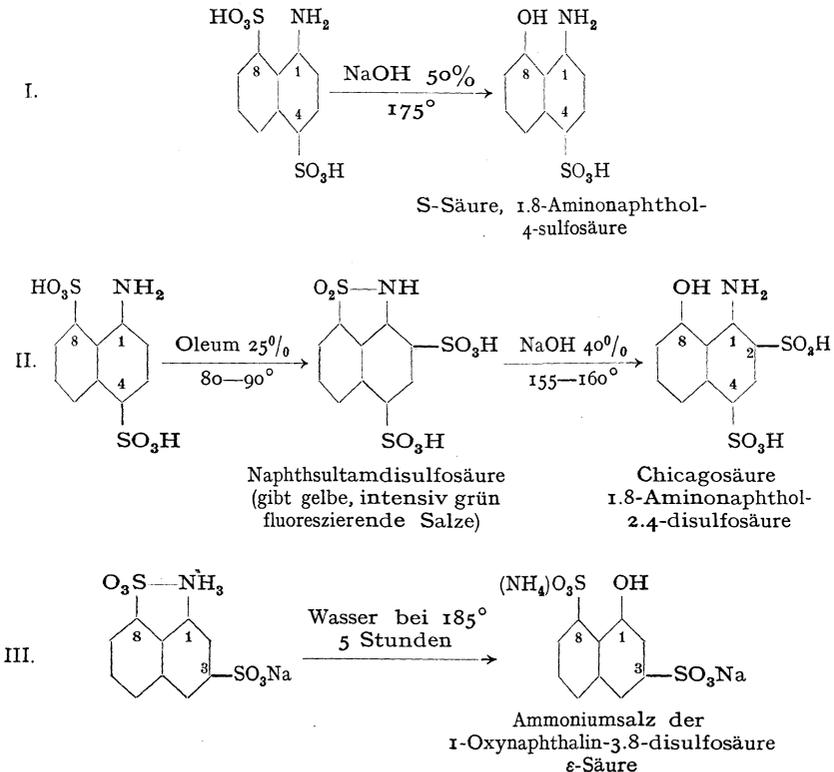


2.4.7-Naphthylamindisulfosäure, die aber schwer von der 2.4.8-Disulfosäure zu trennen sind (siehe R. F. EDELMANN: Diss. Zürich 1925).

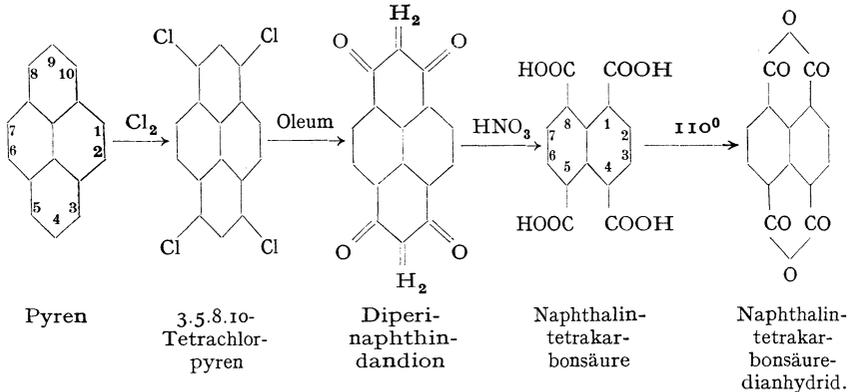
Auffallend ist es, daß man auch bei sorgfältiger Arbeit nie mehr als ungefähr 70% mit Nitrit titrierbare Substanz erhält, obschon die Salpetersäure aufgebraucht wird (Nitrometerbestimmung). Der Schluß liegt nahe, daß bei der Reduktion, wie auch in analogen Fällen, das Amin zerstört wird. Immer muß man, wie bei der H-Säure und den anderen Naphthylaminsulfosäuren vor der Reduktion die Salpetersäure austreiben und zerstören (siehe S. 177).

Die oben beschriebenen Sulfosäuren sind wichtige Ausgangsmaterialien der Azofarbstoffindustrie und auch anderer Farbstoffe (Wollechtblau BL, siehe FIERZ-DAVID: Künstliche Organische Farbstoffe, S. 332).

Die 1-Naphthylamin-4.8-disulfosäure kann durch Alkalischmelze in die 1-Amino-8-oxy-4-sulfosäure des Naphthalins übergeführt werden (S-Säure). Sie kann auch weiter sulfuriert werden und das entstandene Sultam in die wertvolle Chicagosäure übergeführt werden. Ferner kann die 1-Aminonaphthalin-3.8-disulfosäure durch Erhitzen ihres sauren Natriumsalzes mit Wasser auf 180—200° in die 1-Oxynaphthalin-3.8-disulfosäure verwandelt werden. Die 2-Aminonaphthalin-4.8-disulfosäure endlich dient zur Darstellung von Direktfarbstoffen, wie z. B. des Naphthogenblau RR (siehe FIERZ-DAVID: Künstliche Organische Farbstoffe, S. 160). Die untenstehenden Formelbilder geben den Gang der Reaktionen an, sowie die Tabelle 11.



## 20. Naphthalintetrakarbonsäure-(1.4.5.8) aus Pyren.



## a) Tetrachlorpyren.

In einem gegen den Zutritt von Feuchtigkeit geschützten, mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben werden 101 g ( $\frac{1}{2}$  Mol) *Pyren* in 1500 g trockenem *Trichlorbenzol* (oder *o*-Dichlorbenzol) unter Erwärmen auf  $130^\circ$  gelöst. Unter kräftigem Rühren wird nun ein trockener *Chlorstrom* eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 65 g beträgt. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich das Tetrachlorpyren aus unter Bildung eines dicken Breies. Der Endpunkt der Chlorierung läßt sich statt durch Gewichtskontrolle auch durch Verfolgen des Schmelzpunkts des ausgeschiedenen Chlorpyrens erkennen: die Chlorierung wird in diesem Fall abgebrochen, wenn das Produkt einen Schmelzpunkt von  $355^\circ$  (korr.) aufweist. Man läßt dann erkalten, saugt den Kristallbrei auf einer Nutsche ab, wäscht mit etwas Benzol nach und trocknet im Dampftrockenschrank.

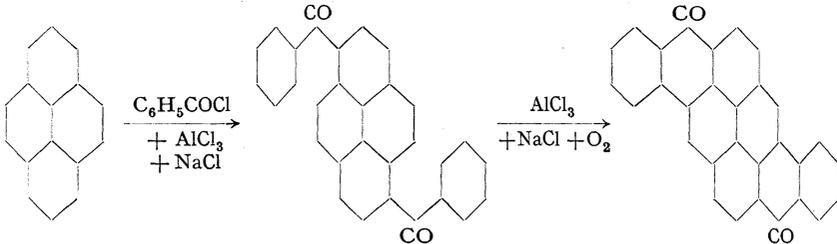
*Ausbeute:* 130 g rohes Chlorpyren. Durch Umkristallisieren aus viel Nitrobenzol kann man daraus reines 3,5,8,10-Tetrachlorpyren erhalten in Form farbloser Nadeln vom Schmp.  $368^\circ$ .

## b) Naphthalintetrakarbonsäure.

In einem mit Chlorkalziumrohr verschlossenen, mit Tropftrichter und Thermometer versehenen Dreihalskolben werden die erhaltenen 130 g Halogenierungsprodukt mit 2400 g 20%igem *Oleum* verrührt und 1 Stunde lang auf  $100^\circ$  erwärmt. Darauf läßt man auf  $70^\circ$  erkalten und fügt bei dieser Temperatur 1300 g konz. *Schwefelsäure* zu. Nun erwärmt man auf  $120^\circ$  und hält  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dieser Temperatur. Die rotbraune Lösung läßt man wieder auf  $70^\circ$  abkühlen und tropft dann 260 g *Salpetersäure* vom spez. Gew. 1,52 inert 1 Stunde hinzu. Die Temperatur steigt dabei von  $70$  auf  $130^\circ$ , und es entweichen Stickoxyde. Nach beendeter Reaktion



einigen Jahren in technischem Maßstabe aus den höchstsiedenden Fraktionen des Steinkohlenteers (und auch aus Produkten der Steinkohlenhydrierung) isoliert werden.<sup>1</sup> Dieses neue Ausgangsmaterial hat sehr rasch eine weitgehende Bearbeitung erfahren<sup>2</sup> und eignet sich besonders zur Synthese von Küpenfarbstoffen. So gibt das 3.8-Dibenzoylpyren beim Verbacken mit Aluminiumchlorid<sup>3</sup> das zuerst aus  $\beta$ -Methylanthrachinon dargestellte Pyranthron:

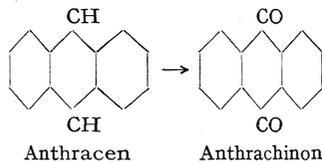


Die ebenfalls den Pyrenkern enthaltenden, als Küpenfarbstoffe wertvollen Benzpyrenchinone werden nicht aus Pyren, sondern aus Benzanthron oder aus Naphthalin dargestellt.

## C. Verbindungen der Anthrachinonreihe.

### 21. Anthrachinon.

#### i. Methode: durch Oxydation von Anthracen.<sup>4</sup>



Zur Darstellung von Anthrachinon soll nicht zu unreines Anthracen verwendet werden, weil sonst zu viel Chromsäure verbraucht wird. Die Teerdestillieren liefern heute ein Produkt von 80—92% Reingehalt, der nach bekannten Methoden ermittelt wird (siehe *Lunge*, „Untersuchungsmethoden“). Die Handelsware wird immer aus Pyridinbasen kristallisiert.

Vor der Oxydation muß das Anthracen mit überhitztem Wasserdampf von ungefähr 200° sublimiert werden, weil nur auf diese Art eine genügend feine Verteilung erreicht wird.

300 g sublimiertes, noch feuchtes *Anthracen* (auf 100%ige Ware be-

<sup>1</sup> Vgl. O. KRUBER: Ber. 64, 84 (1931), sowie D.R.P. 639240 und 640580.

<sup>2</sup> Vgl. H. VOLLMANN, H. BECKER, M. CORELL und H. STREECK: Ann. 531, 1—159 (1937).

<sup>3</sup> PAUL KRÄNZLEIN: Fortschritte der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion und ihre technische Verwertung: Z. f. Angew. Chem. 51, 373 (1938).

<sup>4</sup> Siehe auch R. GNEHM: Die Anthracenfarbstoffe. Braunschweig: Vieweg & Sohn. 1897.

rechnet) werden in einem großen verbleiten Eisengefaß mit 6 l Wasser verrührt und zugleich 600 g *Natriumbichromat* darin aufgelöst. Man erhitzt auf einem FLETCHER-Ofen auf 80° und tropft innert 10 Stunden 1800 g 50%ige *Schwefelsäure* zu. Es soll immer deutlich Chromsäure vorhanden sein, und das Gemisch muß mit einem Holz- oder Glasrührer gerührt werden. Zum Schluß kocht man 2 Stunden, wobei das verdampfende Wasser ersetzt wird. Man filtriert ab und wäscht gründlich aus. Die Mutterlauge kann auf Chromalaun oder Chromsulfat verarbeitet werden.

Das scharf getrocknete Rohanthrachinon enthält noch etwas unverändertes Anthracen neben anderen Verunreinigungen. Es wird zur weiteren Verarbeitung weitgehend gereinigt. Zuerst entfernt man durch teilweise Sulfuration die meisten Verunreinigungen und destilliert zum Schluß noch einmal mit überhitztem Wasserdampf.

Das pulverisierte, trockene Rohanthrachinon wird mit dem 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Gewicht an *Schwefelsäure* von 66° Bé auf 120° so lange erwärmt, als sich schweflige Säure entwickelt. Wenn die Entwicklung der schwefligen Säure aufgehört hat, was ca. 3 Stunden dauert, läßt man auf 80° erkalten und gibt bei dieser Temperatur tropfenweise innert 1 Stunde so viel Wasser zu, daß eine Schwefelsäure von 30% entsteht. Durch diese Arbeitsweise scheidet sich das Anthrachinon in leicht filtrierbarer Form aus, wogegen beim Eingießen in Wasser es vorkommen kann, daß so schleimige Niederschläge entstehen, daß es unmöglich ist zu filtrieren. Nach dem Erkalten filtriert man ab und wäscht gründlich mit Wasser aus. Dann sublimiert man das gereinigte Anthrachinon mit Wasserdampf von 240—260°, oder wiederholt die Reinigungsoperation, wobei die Schwefelsäure sich nur noch schwach färben darf. Man erhält das gereinigte Anthrachinon als ganz schwach gelbgrünes feines Pulver.

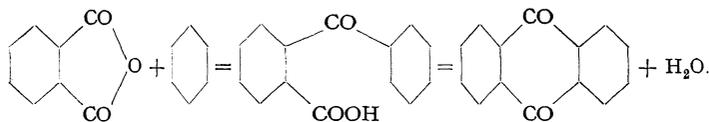
Die *Ausbeute* kann, auf 100 g Reinanthracen berechnet, bis 106 Teile 100%iges Anthrachinon betragen. (Apparatur siehe Abb. 23 und 24.)

Technische Bemerkungen: Die Oxydation des Anthracens wird in der Technik in verbleiten Holz- oder homogen verbleiten Eisengefaßen von sehr großen Dimensionen vorgenommen. Kufen von 15000—25000 l Inhalt sind keine Seltenheit. Das Chromsulfat, das als Nebenprodukt abfällt, spielt in der Berechnung eine wichtige Rolle, da es in der Chromledergerberei in großen Mengen Verwendung findet und auf andere Weise nicht so billig erhalten werden kann. Diesem Umstand ist es zuzuschreiben, daß die Oxydation mit Chromsäure immer noch in großem Maßstab durchgeführt wird, obwohl sich das Anthracen auch mit anderen Mitteln in technisch vorteilhafter Weise zu Anthrachinon oxydieren läßt, z. B. mit salpetrigen Gasen und Luft oder noch einfacher mit Luft allein in Gegenwart von Vanadinverbindungen als Katalysator. Nach letzterer Methode wird heute schon ein bedeutender Teil des Weltbedarfs an Anthrachinon hergestellt. Sollte die Chromledergerberei durch neue künstliche Gerbstoffe zurückgedrängt werden, dann ist mit Sicherheit darauf zu rechnen, daß die gute Chromsäuremethode mit der Zeit verschwinden wird.

Die Destillation des Anthracens und Anthrachinons wird in Apparaten vorgenommen, die denen für Diphenylamin sehr ähnlich sind (siehe S. 137). Dagegen kondensiert man den Dampf in großen Kammern von ca. 3 × 3 × 5 m, indem man

kaltes Wasser mit einer Brause einspritzt. Der Boden der Kammer ist mit feinem Kaliko überzogen, durch den das Wasser abläuft und auf dem das Sublimat liegen bleibt.

## 2. Methode: aus Phthalsäureanhydrid und Benzol.



### a) o-Benzoylbenzoesäure.

148 g (1 Mol) *Phthalsäureanhydrid*, das völlig frei von Phthalsäure sein muß,<sup>1</sup> werden mit 520 g ganz trockenem *Benzol* verrührt. Dann gibt man auf einmal 267 g (2 Mol)<sup>2</sup> wasserfreies *Aluminiumchlorid* in erbsengroßen Stücken zu. Unter ständigem Rühren erwärmt man langsam auf 70° und hält so lange auf dieser Temperatur, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Man gießt dann das Reaktionsgemisch unter Rühren vorsichtig (Schäumen!) in eine Lösung von 400 g calc. Soda in ca. 2½ l Wasser und destilliert das überschüssige Benzol mit Wasserdampf ab. Nachdem alles Benzol entfernt ist, überzeugt man sich, ob das Gemisch noch alkalisch reagiert; wenn dies nicht der Fall sein sollte, gibt man noch etwas Soda zu. Darauf wird der Niederschlag von Aluminiumhydroxyd noch heiß abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen, nochmals mit etwa 1 l Wasser ausgekocht, wiederum heiß abgesaugt und gewaschen, bis eine Probe des Filtrats beim Ansäuern keine Fällung mehr gibt. Die vereinigten Filtrate versetzt man noch heiß mit konz. *Salzsäure* bis zur kräftig kongosauen Reaktion. Nach dem Erkalten saugt man die gefällte Benzoylbenzoesäure ab, wäscht mit Wasser und trocknet.

*Ausbeute*: 215—220 g = 95—97% der Theorie.

### b) Anthrachinon.

Man löst die wie vorstehend erhaltene, trockne *Benzoylbenzoesäure* im sechsfachen Gewicht *Schwefelsäure* von 66° Bé und erwärmt 1 bis 2 Stunden auf 150°. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser, filtriert das abgeschiedene Anthrachinon ab und wäscht es mit heißem Wasser gründlich aus. Zur Entfernung etwa noch vorhandener Benzoylbenzoesäure kann man den Niederschlag noch mit etwas Soda enthaltendem Wasser auskochen, worauf man wiederum filtriert, auswäscht und trocknet.

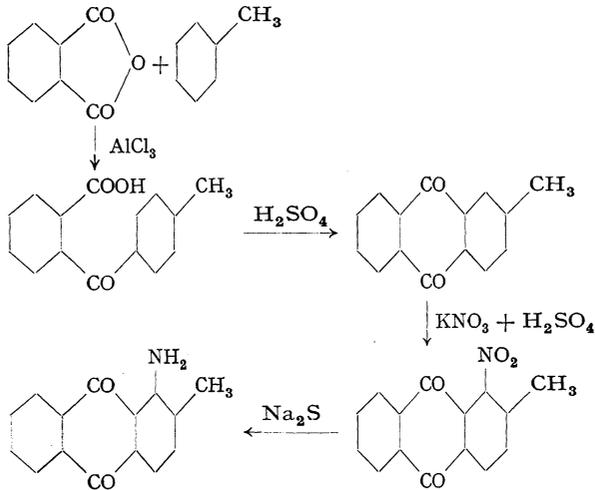
<sup>1</sup> Man überzeuge sich, daß eine Probe beim Erhitzen im Reagenzglas sofort ohne irgendwelche Gasentwicklung eine klare Schmelze gibt. Ist dies nicht der Fall, so muß man das Phthalsäureanhydrid entwässern, indem man es in einer Porzellanschale vorsichtig erhitzt, bis eine völlig klare, nicht mehr schäumende Schmelze entstanden ist, die man dann im Exsikkator erkalten läßt.

<sup>2</sup> Diese Menge AlCl<sub>3</sub> ist notwendig, um die Bildung von Diphenylphthalid zu vermeiden.

Die *Ausbeute* ist fast quantitativ.

In ganz analoger Weise erhält man das  $\beta$ -Methyl- und das  $\beta$ -Chloranthrachinon, wenn man in obiger Vorschrift das Benzol durch Toluol, bzw. durch Chlorbenzol ersetzt (vgl. nächstes Präparat und S. 59). Bei Verwendung von Chlorbenzol empfiehlt es sich, das Aluminiumchlorid bei 40—50° allmählich unter Rühren einzutragen und dann bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung auf 80° zu erwärmen. Vgl. A. P. 1746736.

## 22. 1-Amino-2-methylanthrachinon.<sup>1</sup>



### a) 2-Methylanthrachinon.

Die Kondensation von *Toluol* mit *Phthalsäureanhydrid* erfolgt in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  schon bei gewöhnlicher Temperatur und ist nach etwa 12—15stündigem Rühren beendet. Zum Ringschluß verwendet man zweckmäßig 5%iges *Oleum* (10 Teile auf 1 Teil Toluylbenzoesäure), das man 2 Stunden bei Wasserbadtemperatur einwirken läßt. Im übrigen verfährt man genau wie bei der Darstellung des Anthrachinons aus Phthalsäureanhydrid und Benzol (S. 215). Die Ausbeute an 2-Methylanthrachinon vom Schmp. 170—174° beträgt 85—88% der Theorie, auf Phthalsäureanhydrid bezogen.

### b) 1-Nitro-2-methylanthrachinon.

In einem mit Rührer versehenen Rundkolben löst man 100 g *2-Methylanthrachinon* in 900 g *Schwefelsäure* von 66° Bé. Man kühlt die Lösung mittels Kältemischung auf 0° ab und trägt unter kräftigem Rühren langsam 50 g feinpulverisiertes *Kaliumnitrat* ein. Die Temperatur wird dabei möglichst auf 0° gehalten und darf jedenfalls nicht über 5° steigen;

<sup>1</sup> Vgl. LOCHER und FIERZ: Helv. chim. Acta 10, 642.

sonst bilden sich erhebliche Mengen von höhernitrierten Verbindungen und von Oxydationsprodukten. Das Nitroderivat scheidet sich allmählich in Form mikroskopischer Nadelchen aus. Nach 15stündigem Rühren bei 0° gießt man das Gemisch auf 5 kg *Eis*, saugt das ausgeschiedene, schwach gelb gefärbte Produkt ab und wäscht mit Wasser neutral.

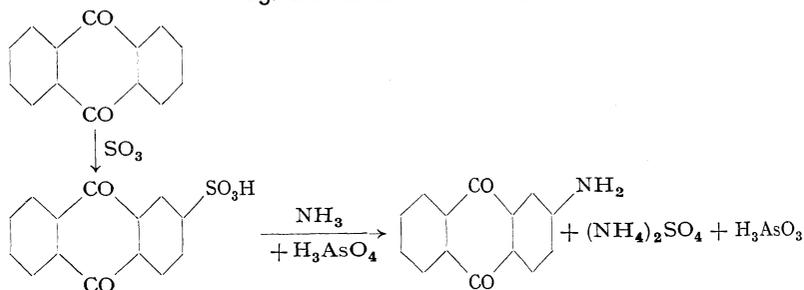
Zur Reinigung wird das so erhaltene Rohprodukt ohne vorheriges Trocknen mit einer Lösung von 100 g *Natriumsulfit* in 1 l Wasser 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dabei bleibt das 1-Nitro-2-methylantrachinon unverändert, während seine Isomeren in Lösung gehen, indem sie ihre Nitrogruppe gegen eine Sulfogruppe austauschen. Man saugt heiß ab und wäscht mit heißem Wasser aus, bis das anfangs dunkelbraune Filtrat farblos abläuft. Nach dem Trocknen hat man etwa 98 g = 82% der Theorie 1-Nitro-2-methylantrachinon in Form feiner, schwach grau gefärbter Kriställchen vom Schmp. 265—267°, die frei von Isomeren und für die meisten Verwendungszwecke genügend rein sind. Sie enthalten nur geringfügige Mengen von unverändertem Methylantrachinon, die sich durch Extraktion mit Alkohol leicht entfernen lassen. Nach dieser Behandlung ist das Präparat chemisch rein und schmilzt bei 269—270°.

### c) 1-Amino-2-methylantrachinon.

Zur Reduktion benutzt man zweckmäßig den nach der Reinigung mit Sulfit erhaltenen, noch feuchten Saugkuchen von *Nitromethylantrachinon*, den man mit einer Lösung von 200 g kristallisiertem *Schwefelnatrium* in 2 l Wasser 2 Stunden lang unter Rückfluß kocht. Man filtriert auf der Nutsche heiß ab und wäscht mit heißem Wasser nach, bis das Waschwasser farblos abläuft. Zum Schluß saugt man möglichst scharf ab und trocknet bei nicht zu hoher Temperatur (ca. 80°), um Verluste durch Sublimation zu vermeiden.

*Ausbeute* ca. 85 g = 97% der Theorie; Schmp. 198—200°. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Toluol kann man chemisch reines 1-Amino-2-methylantrachinon vom Schmp. 201—202° gewinnen.

## 23. 2-Aminoanthrachinon.



### a) Anthrachinon-2-sulfosaures Natrium („Silbersalz“).

100 g möglichst reines *Anthrachinon* werden unter Rühren in 125 g *Oleum* von 18%  $\text{SO}_3$  eingetragen. Nach dem vollkommenen Mischen erwärmt man unter langsamem Rühren allmählich auf 135° und hält 3 Stunden auf dieser Temperatur. Nun läßt man auf 50° abkühlen und tropft bei dieser Temperatur innert 5 Minuten noch 80 g 66%iges *Oleum*

hinzu, worauf man noch 4 Stunden auf 110° erwärmt. Nach dem Erkalten gießt man in 1,5 l Wasser, heizt auf 80° auf, filtriert das unveränderte Anthrachinon ab und wäscht es mit wenig heißem Wasser. Das Filtrat versetzt man in der Hitze mit 150 g Kochsalz und läßt unter Rühren erkalten. Nach mindestens 10-stündigem Stehen filtriert man das in Blättchen ausgeschiedene anthrachinon-2-sulfosaure Natrium ab, deckt mit wenig 10%iger Kochsalzlösung, preßt und trocknet. Die Ausbeute beträgt ungefähr 73 g, bei ca. 37 g zurückgewonnenem Anthrachinon.

Das anthrachinon-2-sulfosaure Natrium, das wegen seines Aussehens in der Technik den Namen „Silbersalz“ erhalten hat, läßt sich aus Wasser umkristallisieren; es ist dann fast chemisch rein und enthält lufttrocken 1 Mol Kristallwasser.

#### b) 2-Aminoanthrachinon.

Man füllt in den auf S. 338 beschriebenen Rotierautoklaven 50 g *anthrachinon-2-sulfosaures Natrium*, 120 g *Ammoniak* von 25%, 25 g *Ammoniumchlorid* und 36 g *Natriumarseniat*. Man erhitzt den Autoklaven langsam auf 120° und geht darauf innerhalb 1 Stunde auf 200°. Man beläßt 12 Stunden bei dieser Temperatur. Der Druck steigt auf ungefähr 40 Atm. Nach dem Erkalten läßt man den eventuell vorhandenen Druck durch das Ablaßventil ab. Man öffnet den Autoklaven und filtriert das ausgefallene 2-Aminoanthrachinon ab. Man wäscht mit Wasser nach, kocht den Niederschlag mit etwa 200 cm<sup>3</sup> Wasser, dem 3—4 cm<sup>3</sup> *Natronlauge* von 40° Bé zugesetzt sind, wieder auf, saugt nochmals ab und wäscht mit Wasser aus. Der Saugkuchen wird zur weiteren Reinigung mit 200 bis 300 cm<sup>3</sup> 5%iger *Salzsäure* einige Zeit gekocht, nach dem Erkalten auf 50—60° abgenutscht und mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen. Das Produkt wiegt nach dem Trocknen ungefähr 30 g und hat einen Schmp. von 300—301°. Es ist fast chemisch rein, kann aber vorteilhaft noch aus kochendem Chlorbenzol umkristallisiert oder aus konz. Schwefelsäure umgelöst<sup>1</sup> werden. Es zeigt sich nämlich, daß vollkommen reines 2-Aminoanthrachinon reinere und chlorechtere *Indanthrenblau* ergibt (siehe S. 304).

Technische Bemerkungen: Die bei der Umsetzung der Anthrachinonsulfosäuren mit Ammoniak entstehenden Lösungen von Ammoniumsulfid wirken auf das Endprodukt ungünstig ein. Man entfernt daher dieses Salz, indem man es oxydativ in Sulfat überführt. Dies kann auf die verschiedenste Weise erfolgen. Früher verwendete man z. B. Braunstein, der aber heute durch Arsensäure (beim 2-Aminoanthrachinon) und m-nitrobenzolsulfosaures Natrium (beim 1-Aminoanthrachinon) ersetzt wird. Man kann das Sulfid auch dadurch unschädlich machen, daß man es

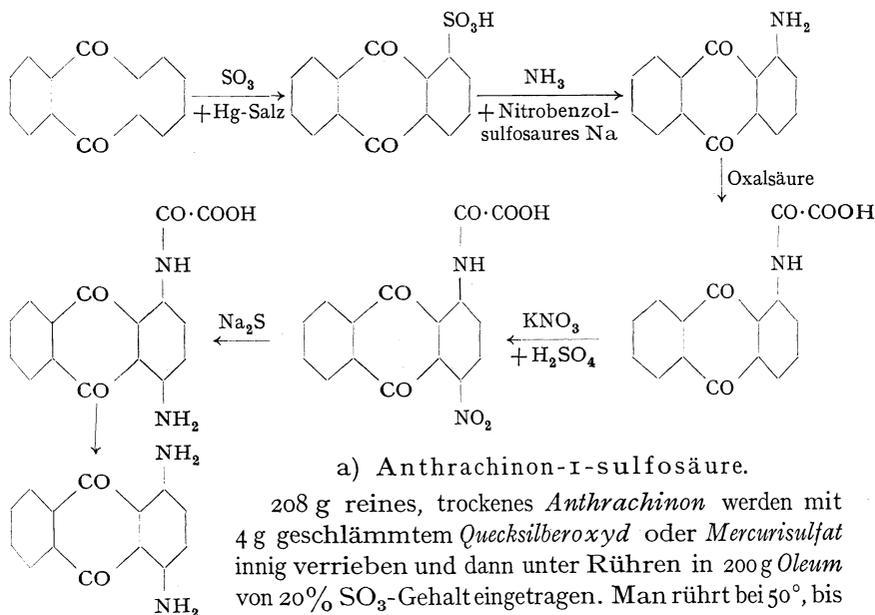
<sup>1</sup> Vgl. D. R. P. 421206 FRDL. 14, 1495. Man löst z. B. bei einer 35° nicht übersteigenden Temperatur die erhaltenen 30 g Rohprodukt in 240 g konz. Schwefelsäure und versetzt mit 135 g 62,5%iger Schwefelsäure (= 50° Bé). Das in fast farblosen Kriställchen ausfallende Sulfat wird nach dem Erkalten auf einer Glasnutsche abgesaugt und mit einer 82—83%igen Schwefelsäure gewaschen, dann durch Verrühren mit Wasser in die freie Base zurückverwandelt.

während seiner Bildung fortlaufend ausfällt. Dies kann durch Erdalkalichloride, z. B. Bariumchlorid, geschehen. Die hier angegebenen Verfahren haben den Vorteil, daß das ausgeschiedene Aminoanthrachinon praktisch aschenfrei erhalten wird. Der Zusatz des Ammoniumchlorids bezweckt die Neutralisation des bei der Umsetzung freierwerdenden Alkalis,<sup>1</sup> das schädlich ist. Die bei dem Arsensäureverfahren anfallenden Laugen, die arsenige Säure enthalten, sind natürlich giftig und müssen vorsichtig gehandhabt werden. In der Technik werden sie oft mit Kalkmilch unschädlich gemacht. Die Giftigkeit derartiger Abfallprodukte wird aber meist übertrieben; wenn sie z. B. in große Flußläufe abgelassen werden, geben sie kaum zu Fischvergiftungen Anlaß. Das überschüssige Ammoniak wird im Betriebe in kaltes Wasser abgeblasen und kann ohne weiteres wieder verwendet werden. Siehe auch D. R. P. 347 683, FRL. XIII, 398 (GEIGY).

Allgemeines über die Sulfierung des Anthrachinons siehe S. 56 f.

#### 24. 1-Aminoanthrachinon und 1.4-Diaminoanthrachinon.

Die Darstellung des  $\alpha$ -Aminoanthrachinons schließt sich eng an diejenige des  $\beta$ -Isomeren an; nur erfolgt die Sulfierung in Gegenwart von Quecksilbersalz, welches die Sulfogruppe zu 98% in  $\alpha$ -Stellung dirigiert.



##### a) Anthrachinon-1-sulfosäure.

208 g reines, trockenes *Anthrachinon* werden mit 4 g geschlämmtem *Quecksilberoxyd* oder *Mercurisulfat* innig verrieben und dann unter Rühren in 200 g *Oleum* von 20%  $\text{SO}_3$ -Gehalt eingetragen. Man rührt bei  $50^\circ$ , bis alles gelöst ist, dann erwärmt man im Verlauf von 1 Stunde auf  $130$ — $135^\circ$  und tropft innerhalb weiterer 2 Stunden 50 g *Oleum* von 60%  $\text{SO}_3$  (oder die entsprechende Menge eines Oleums von anderer Konzentration) zu; darauf rührt man noch 1 Stunde bei  $135^\circ$ . Nach dem Erkalten gießt man in 2 l *Eiswasser*, erhitzt zum Sieden und filtriert vom unveränderten Anthrachinon (ca. 60 g) ab. Das Filtrat bringt man wieder zum Kochen und versetzt unter Rühren mit einer ebenfalls heißen

<sup>1</sup> Das entstehende Arsenit wirkt wie freie Natronlauge.

Lösung von 80 g *Chlorkalium* in wenig Wasser. Das Kaliumsalz der Anthrachinon- $\alpha$ -sulfosäure fällt schön kristallisiert aus. Man läßt unter Rühren auf 60° erkalten und hält vorteilhaft noch etwa 6 Stunden bei dieser Temperatur. Dann saugt man auf einer vorgewärmten Nutsche bei 60° ab, wäscht mit gesättigter Chlorkaliumlösung aus, deckt schließlich mit wenig Wasser und trocknet.

*Ausbeute* ca. 190 g = 58%.

Aus der Mutterlauge kristallisieren beim Erkalten noch 15–20 g weniger reines Kaliumsalz aus, dem etwas anthrachinon-1,5-disulfosaures Kalium beigemischt ist. Letzteres Salz ist nämlich bei 60° noch sehr leicht, in der Kälte aber ziemlich schwer löslich.

#### b) 1-Aminoanthrachinon.

60 g *Kaliumsalz der Anthrachinon- $\alpha$ -sulfosäure* werden mit 120 g *Ammoniak* von 24% und 21 g *nitrobenzolsulfosaurem Natrium* im Rotierautoklaven im Verlauf von 4 Stunden auf 170–175° erhitzt und 12 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Der Druck steigt auf 24–27 Atm. Nach dem Erkalten saugt man den Autoklaveninhalt scharf ab und wäscht mit wenig heißem Wasser nach. Dann kocht man den Niederschlag mit 300 cm<sup>3</sup> *Wasser* auf, dem man etwas *Salzsäure* zugesetzt hat, nutschts heiß ab und wäscht mit heißem Wasser gründlich aus. Man erhält nach dem Trocknen bei 90° etwa 39 g technisch reines 1-Aminoanthrachinon vom Schmp. 238°, was einer Ausbeute von 95% der Theorie entspricht. Durch Umkristallisieren aus Xylol gewinnt man das Amin in der Form von schwarzroten kleinen Prismen mit Metallreflex, die bei 241° schmelzen.

*Ausbeute* ca. 75% der Theorie.

#### c) Anthrachinonyl-1-oxamidsäure.<sup>1</sup>

44 g *1-Aminoanthrachinon* werden mit 132 g kristallisierter *Oxalsäure* im Ölbad unter Rühren auf 115–120° (Innentemperatur) erhitzt, bis die anfangs rote Schmelze braungelb geworden ist und erstarrt, was nach etwa 1½ Stunden eintritt. Die Reaktion ist beendet, wenn eine mit Wasser ausgekochte Probe den richtigen Schmp. von 224–226° zeigt. Ist dies der Fall, so gibt man 350 cm<sup>3</sup> heißes *Wasser* zu, erhitzt ½ Stunde zum Kochen, saugt heiß ab, wäscht mit heißem Wasser aus und trocknet. Man erhält etwa 57 g (= ca. 98% der Theorie) bei 224–226° schmelzende Oxamidsäure.

#### d) 4-Nitroanthrachinonyl-1-oxamidsäure.

Man löst die vorstehend erhaltenen 57 g *Oxamidsäure* in 570 g *Schwefelsäure* von 66° Bé, kühlt auf 0° ab und trägt unter gutem Rühren bei 0–2° 21,7 g bei 120° getrocknetes und fein gepulvertes *KNO<sub>3</sub>* ein. Man rührt noch 6 Stunden bei 0° und läßt über Nacht im Eisschrank stehen.

<sup>1</sup> Vgl. NOELTING, WORTMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 642, sowie CURTIS: Diss. Zürich-Weida 1929.

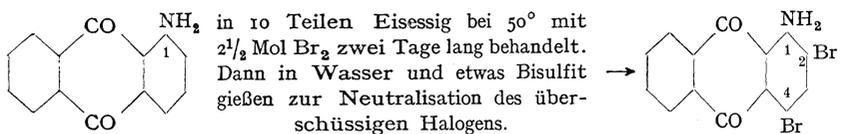
Dann gießt man auf etwa 2 kg *Eis*, saugt ab, rührt den Rückstand nochmals mit etwa 2 l Wasser an, saugt wieder ab und wäscht mit kaltem Wasser gründlich aus.

e) 1.4-Diaminoanthrachinon.

Der nach d erhaltene, feuchte Saugkuchen wird mit 600 cm<sup>3</sup> *Wasser* übergossen. Man bringt zum Kochen und setzt vorsichtig *Soda* zu bis zur deutlich alkalischen Reaktion. Der braune, flockige Niederschlag verwandelt sich dabei in eine harzige Masse. Man gibt nun 200 g kristallisiertes *Schwefelnatrium* zu und kocht 2 Stunden am Rückflußkühler unter Rühren, wodurch die Nitrogruppe reduziert und gleichzeitig der Oxalsäurerest abgespalten wird. Man saugt heiß ab und wäscht mit heißem Wasser aus, bis das Filtrat nahezu farblos abläuft. Entgegen der sonst üblichen Arbeitsweise lasse man während des Auswaschens die Flüssigkeit nie bis zum letzten Rest ablaufen, sondern sauge erst am Schluß scharf ab. Das getrocknete 1.4-Diaminoanthrachinon wiegt etwa 45 g (= ca. 95% der Theorie, auf 1-Aminoanthrachinon bezogen) und schmilzt bei 260–265°.

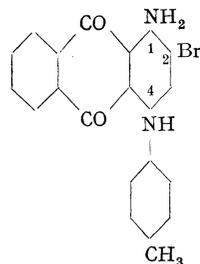
**Technische Bemerkungen:** Durch Benzoylierung entsteht aus dem 1.4-Diaminoanthrachinon das Indanthrenrot 5 GK, wie aus dem 1.5-Diaminoanthrachinon das Indanthregelb GK (s. d.).

Das  $\alpha$ -Aminoanthrachinon dient nicht nur zur Herstellung des 1.4-Diaminoanthrachinons; es bildet auch das Ausgangsmaterial für eine Reihe von wichtigen Anthrachinonfarbstoffen, von denen die Bildungsweise des Alizarinreinblau B schematisch erwähnt sei:



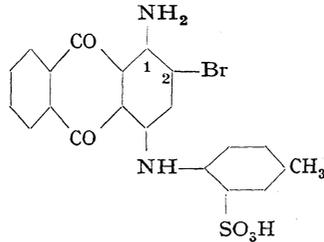
1-Amino-2.4-dibromanthrachinon  
Schmp. 222° aus Eisessig

Man löst 1 Mol 1-Amino-2.4-dibromanthrachinon in 7 Teilen trockenem p-Toluidin und erhitzt mit genau 1 Mol Na-Acetat (wasserfrei) auf 200° C. Man destilliere etwas p-Toluidin ab, um alles Wasser herauszubringen. Wenn eine Probe in Chloroform die gleiche Nuance wie der „Typ“ hat, verdünnt man mit dem gleichen Volumen Alkohol, filtriert und wäscht mit Alkohol aus. Ausbeute bis 82% der Theorie.



Darauf Sulfuration mit 6 Teilen Monohydrat. Man löst die Base in der Säure bei 25° und tropft dann vorsichtig innerhalb einer Stunde ca. 1½ Teil Oleum von

66%  $\text{SO}_3$  hinzu, wobei die Temperatur nicht über  $45^\circ$  steigen soll, da sonst der Farbstoff zerstört wird. Wenn eine Probe in Sodalösung löslich ist, gießt man in viel Wasser, versetzt mit 10% des Volumens an Kochsalz und filtriert ab. Den Niederschlag wäscht man mit einer 10%igen Salzlösung und trocknet bei  $90^\circ$ . Die Ausbeute ist quantitativ:

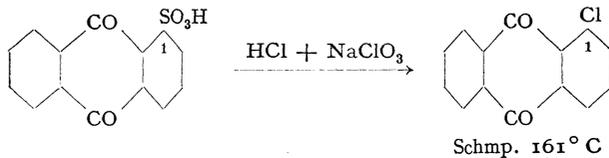


Alizarinreinblau B (UNGER)

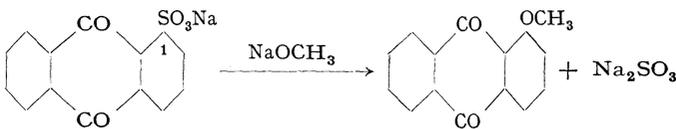
Technische Bemerkungen: Das Alizarinreinblau B färbt ein reines Blau, das fast den Farbton der Anilinblau (Triphenylrosanilin) erreicht. Die Farbkraft ist eher größer und die Lichtechtheit sehr gut. Es ist besonders wertvoll für mit Zinnphosphat beschwerte Seide, wo es viel verwendet wird.

Läßt man auf Anthrachinon- $\alpha$ -sulfosäure statt Ammoniak ein Amin einwirken, so erhält man die entsprechenden Derivate des 1-Aminoanthrachinons, mit Monomethylamin, z. B. das 1-Methylaminoanthrachinon, das wie die nicht methylierte Base ein wichtiges Ausgangsmaterial für wertvolle Anthrachinonfarbstoffe darstellt.

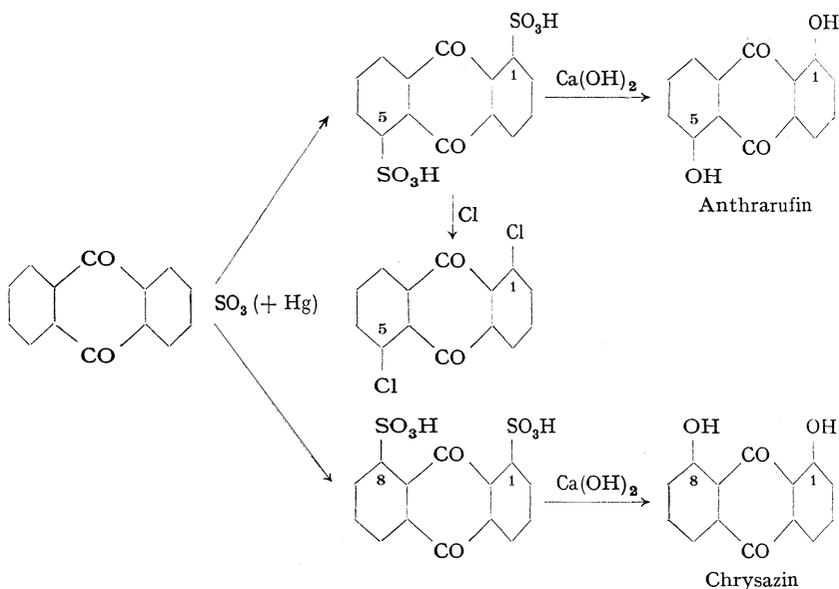
Die Sulfogruppe läßt sich im  $\alpha$ -Sulfoanthrachinon nicht nur durch die Amino- oder substituierte Aminogruppe ersetzen, noch leichter erfolgt die Substitution durch Halogen. So entsteht in quantitativer Ausbeute das  $\alpha$ -Chloranthrachinon aus der  $\alpha$ -Anthrachinonsulfosäure, wenn man das Kaliumsalz in 15%iger Salzsäure kochend nach und nach mit Natriumchlorat versetzt. Das so erhaltene  $\alpha$ -Chloranthrachinon ist vollkommen rein. Auch die  $\beta$ -Sulfosäure ist dieser Umsetzung fähig, nur verläuft die Reaktion viel langsamer.



Durch Umsetzung mit Alkoholaten oder Phenolaten entstehen die Äther des Erythrooxyanthrachinons ( $\alpha$ -Oxyanthrachinon):



## 25. 1.5- und 1.8-Dioxyanthrachinon, 1.5-Dichloranthrachinon.

a) Anthrachinon-1.5- und 1.8-disulfosäure.<sup>1</sup>

200 g gereinigtes und bei  $140^\circ$  getrocknetes *Anthrachinon* werden mit 4 g geschlammtem *Quecksilberoxyd* innig verrieben und unter Rühren innert  $\frac{1}{2}$  Stunde in 400 g *Oleum* von 18% eingetragen, wobei man gleichzeitig die Temperatur langsam auf  $75-80^\circ$  erhöht. Nachdem alles zugegeben ist, erwärmt man auf  $120^\circ$ , rührt 1 Stunde bei dieser Temperatur und läßt dann innert 3—4 Stunden 140 g *Oleum* von 66% zutropfen. Man achte darauf, daß kein unverändertes Anthrachinon an der Gefäßwand oder am Rührer haften bleibt. Nach weiterem 10—12stündigem Rühren bei  $120^\circ$  ist die Sulfierung beendet, was man daran erkennt, daß eine Probe sich in Wasser leicht und klar auflöst. Man läßt nun auf  $50^\circ$  erkalten und verdünnt mit 100 g konz. Schwefelsäure, die man langsam unter Rühren zugibt. Nach Stehen über Nacht hat sich die freie Anthrachinon-1.5-disulfosäure fast quantitativ in reiner Form abgeschieden. Man filtriert auf einer Glasnutsche ab, wäscht mit  $50 \text{ cm}^3$  konz. Schwefelsäure und saugt möglichst scharf ab. Den Preßkuchen löst man in 2 l heißem Wasser wieder auf, filtriert heiß und versetzt mit einer ebenfalls heißen Lösung von 100 g *KCl* in  $300 \text{ cm}^3$  Wasser, wodurch das schwerlösliche Kaliumsalz der Sulfosäure abgeschieden wird. Man überzeugt sich, daß die Fällung vollständig ist, indem man eine Probe abfiltriert

<sup>1</sup> Vgl. FIERZ und KREBSER: Helv. chim. Acta 10, 200.

und zum Filtrat noch etwas  $KCl$  zusetzt; es darf kein Niederschlag mehr entstehen. Man läßt erkalten, saugt dann ab, wäscht mit insgesamt  $200\text{ cm}^3$  kaltem Wasser nach und trocknet.

*Ausbeute* 192—196 g anthrachinon-1.5-disulfosaures Kalium = 45 bis 46% der Theorie.

Die von der 1.5-Disulfosäure abfiltrierte, konzentriert schwefelsaure Lösung versetzt man mit dem gleichen Volumen Wasser, was langsam und unter gutem Rühren geschehen muß, um lokale Überhitzungen zu vermeiden, die zur Abspaltung von Sulfogruppen führen könnten. Man läßt 2—3 Stunden stehen, wobei sich der größte Teil der 1.8-Disulfosäure abscheidet. Man saugt diese auf der Glasnutsche ab und wäscht mit 44%iger Schwefelsäure nach. Man führt die freie Säure wie beim 1.5-Isomeren in ihr Kaliumsalz über, indem man den Niederschlag in  $1\frac{1}{2}$  l Wasser heiß löst und mit einer Lösung von 80 g  $KCl$  in  $200\text{ cm}^3$  Wasser versetzt.

*Ausbeute*: 98—100 g anthrachinon-1.8-disulfosaures Kalium = ca. 23% der Theorie.

Die von der 1.8-Disulfosäure abgetrennte Mutterlauge enthält noch etwa 30% des angewandten Anthrachinons in Form eines komplizierten Gemisches von Disulfosäuren (hauptsächlich 1.7- neben weniger 1.6-, geringen Mengen von 1.5- und 1.8- und Spuren von 2.6- und 2.7-), das sich auf einfache Weise nicht mehr trennen läßt. In der Technik verarbeitet man es auf „Silbersalz“, indem man durch längeres Erhitzen der verdünnt schwefelsauren Lösung auf  $180\text{—}200^\circ$  die in  $\alpha$ -Stellung stehenden Sulfogruppen abspaltet und die entstehende Anthrachinon-2-sulfosäure neben etwas zurückgebildetem Anthrachinon in ähnlicher Weise aufarbeitet wie bei der Darstellung des anthrachinon-2-sulfosauren Natriums (vgl. S. 218).

Statt die freien Disulfosäuren 1.5 und 1.8 in ihre Kaliumsalze überzuführen, kann man auch durch Neutralisation mit Soda die etwas weniger schwer löslichen Natriumsalze herstellen.

Offt werden in der Technik die 1.5- und 1.8-Disulfosäuren nicht voneinander getrennt, sondern gemeinsam abgeschieden, indem man das Sulfierungsgemisch erst mit etwas konz. Schwefelsäure, dann mit Wasser so weit verdünnt, daß eine etwa 60%ige Schwefelsäure entsteht.

#### b) 1.5- und 1.8-Dioxyanthrachinon.

44.4 g scharf getrocknetes und fein gepulvertes *anthrachinon-1.5-* oder *1.8-disulfosaures Kalium* (oder das Gemisch der beiden) werden mit  $700\text{ cm}^3$  Wasser, 46 g *Kalkhydrat* ( $Ca(OH)_2$ ) und einer wässrigen Lösung von 5.5 g  $CaCl_2$  im Rührautoklaven 20 Stunden lang unter gutem Rühren auf  $195\text{—}200^\circ$  erhitzt. Der Druck beträgt 14—16 Atm. Nach dem Erkalten bringt man den Autoklaveninhalt in ein Becherglas, man erhitzt unter Rühren zum Sieden und läßt vorsichtig konz. Salzsäure bis zur kräftig kongosaurus Reaktion einlaufen. Man kocht bis zum Verschwinden des  $SO_2$ -Geruchs, saugt den grünlichgelben Niederschlag ab und wäscht mit heißem Wasser neutral.

*Ausbeute*: 20—21 g = ca. 85% der Theorie.

Das 1.5-Dioxyanthrachinon (Anthrurufin) schmilzt bei  $280^\circ$ , das 1.8-Isomere (Chrysazin) bei  $191^\circ$ . Hat man das direkt entstehende Gemisch der 1.5- und 1.8-Disulfosäure verwendet, so schmilzt die gemischte Dioxyverbindung unscharf bei  $235\text{—}255^\circ$ .

Beide Dioxyanthrachinone sind wichtige Ausgangsmaterialien für eine Reihe von Alizarin- und Indanthrenfarbstoffen. In vielen Fällen geben die beiden Isomeren sehr ähnliche Produkte, so daß ihr Gemisch direkt verwendet werden kann (vgl. bei Alizarinsaphirol B und SE).

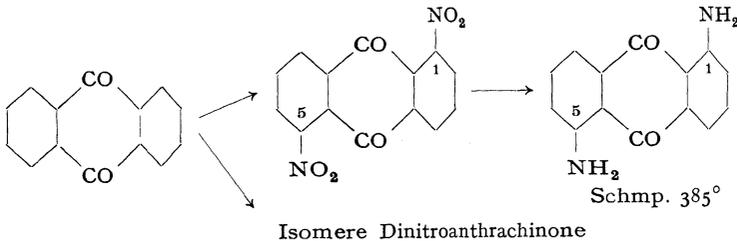
### c) 1.5-Dichloranthrachinon.

82 g *anthrachinon-1.5-disulfosaures Kalium* werden mit 1 l Wasser und 140 g konz. Salzsäure angeschlämmt, auf 98—99° erhitzt und bei dieser Temperatur unter Rühren eine Lösung von 172 g  $KClO_3$  in 1500 cm<sup>3</sup> Wasser innert 3 Stunden zutropft. Man rührt bei der gleichen Temperatur weiter, bis eine heiß filtrierte Probe beim Abkühlen keine Abscheidung von Chloranthrachinonsulfosaure mehr gibt. Dies ist nach etwa 3 Stunden der Fall. Man saugt nun heiß ab, wäscht mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion und trocknet.

*Ausbeute*: 45 g = ca. 88%. Schmp. 243—244°.

Die beiden Chloratome lassen sich leicht durch Aminreste, durch Phenoxygruppen u. dgl. ersetzen, wodurch neue, technisch wichtige Zwischenprodukte erhalten werden.

## 26. 1.5-Dinitroanthrachinon und 1.5-Diaminoanthrachinon.



### a) 1.5-Dinitroanthrachinon.

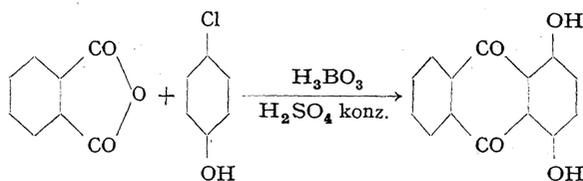
100 g reines *Anthrachinon* vom Schmp. 278—279° werden in 2000 g *Schwefelsäuremonohydrat* gelöst. Bei 25° tropft man unter gutem Rühren 460 g Mischsäure (230 g *Salpetersäure*  $D = 1,52$  und 230 g *Monohydrat*) im Laufe von 30 Minuten hinzu. Die Temperatur steigt von selbst auf ungefähr 80°, und schon während des Zutropfens der *Nitriersäure* beginnt die Ausscheidung des 1.5-Dinitroanthrachinons. Man erwärmt die Mischung noch 2 Stunden auf 125° und läßt darauf erkalten. Der reingelbe Niederschlag wird auf einer Glasnutsche abgesaugt und mit 100 cm<sup>3</sup> *Schwefelsäuremonohydrat* ausgewaschen. Darauf wäscht man ihn mit Wasser aus, bis das Waschwasser neutral abläuft. Nach dem Trocknen wiegt der Niederschlag 56 g, d. s. rund 40% der Theorie. In der konz. Schwefelsäure finden sich das 1.8-, das 1.6- und das 1.7-Dinitroanthrachinon, die kein technisches Interesse haben.

### b) Reduktion des 1.5-Dinitroanthrachinons zum 1.5-Diaminoanthrachinon.

Will man das 1.5-Dinitroanthrachinon reduzieren, dann unterläßt man das Trocknen am besten. Der feuchte Filterkuchen wird in 500 cm<sup>3</sup>

Wasser suspendiert und bei 80° eine konz. Lösung von 350 g *Schwefelnatrium* (kristallwasserhaltiges) hinzugeben. Unter gutem Rühren erwärmt man die Lösung auf 100°. Das 1.5-Dinitroanthrachinon geht zuerst mit grüner Farbe in Lösung (Bildung des alkalilöslichen Hydroxylaminderivates), und nach kurzer Zeit scheidet sich das rote 1.5-Diaminoanthrachinon kristallin aus. Nach 1 Stunde filtriert man den Niederschlag ab und wäscht ihn so lange mit Wasser aus, bis das Washwasser farblos abläuft. Nach dem Trocknen wiegt das 1.5-Diaminoanthrachinon ungefähr 40 g. Es ist praktisch chemisch rein.

### 27. Chinizarin aus p-Chlorphenol.



Man stellt diese Verbindung in der Technik durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit p-Chlorphenol in konz. Schwefelsäure unter Borsäurezusatz bei einer Temperatur von 160—210° dar. Es bildet sich dabei der Borsäureester des Chinizarins, der durch Versetzen mit Eis abgeschieden werden kann und beim Erwärmen mit Wasser oder Soda-lösung zum Chinizarin verseift wird. Das anfallende Rohchinizarin muß durch Umfällen, Umkristallisieren oder Sublimation gereinigt werden.

270 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure;

25 g Borsäure;

96 g Phthalsäureanhydrid;

26 g p-Chlorphenol.

Das Gemisch von Bor- und Schwefelsäure wird in einem Dreihalskolben mit Rührwerk und Thermometer in einem Ölbad auf 50° erwärmt, um die Borsäure vollständig in Lösung zu bringen. Bei dieser Temperatur werden unter gutem Rühren innerhalb 1 Stunde nacheinander das Phthalsäureanhydrid und das p-Chlorphenol eingetragen. Man steigert die Temperatur langsam auf 160° und hält 3 Stunden dabei. Innerhalb einer weiteren Stunde erhitzt man auf 210° und beläßt während 4 Stunden auf dieser Temperatur. Es ist zu beachten, daß eine Überhitzung unbedingt vermieden werden muß.

Man verdünnt die Reaktionsmasse auf 60° Bé, indem man bei 180° langsam ein Gemisch von 150 g konz. Schwefelsäure und 130 cm<sup>3</sup> Wasser zutropfen läßt. Nach vollständigem Erkalten wird auf Eis gegossen, das abgeschiedene Rohprodukt (Borsäureester) abgesaugt und mit 1 l Wasser unter gutem Rühren 10 Minuten aufgekocht, heiß filtriert und

mit 1 l heißem Wasser nachgewaschen. Mutterlauge und Waschwasser sind getrennt aufzufangen, da aus jener die überschüssige Phthalsäure auskristallisiert (ca. 40% des angewandten Anhydrids).

Zur Reinigung des Rohchinizarins wird der Filterkuchen mit 50 cm<sup>3</sup> *Natronlauge* von 50° Bé angeteigt, mit heißem *Wasser* auf 1,5 l gebracht und durch direkten Dampf zum Sieden erhitzt. Bei kräftigem Rühren und langsamem Zugeben von konz. *Salzsäure* fällt das Chinizarin fein kristallisiert aus. Es wird zur weiteren Reinigung noch mit 1 l salzsäurehaltigem Wasser aufgeköcht, heiß filtriert, bei 80—90° getrocknet und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 35 g, entsprechend ca. 70% der Theorie. Schmp. 194°.

**Bemerkung:** Das stark und anhaftend riechende p-Chlorphenol kann im Laboratorium durch die äquivalente Menge Hydrochinon ersetzt werden.

## II. Farbstoffe.

### D. Azofarbstoffe.

Die Azofarbstoffe bilden heute das größte und mannigfaltigste Kontingent der künstlichen organischen Farbstoffe. Sie werden daher hier etwas ausführlicher behandelt. Zunächst werden die allgemeinen Gesichtspunkte erörtert, die bei der Herstellung von Azofarbstoffen zu beachten sind, und eine Reihe von Diazotierungsvorschriften mitgeteilt, die sich besonders beim Arbeiten im Laboratorium bewährt haben. Anschließend folgt eine Anzahl möglichst den Verhältnissen der Technik angepaßter Beispiele für Diazotierungen und für die Darstellung einfacher und komplizierterer Azofarbstoffe.

Die Bestimmungsmethoden sind im Analytischen Teil wiedergegeben.

#### Zur Darstellung von Azofarbstoffen im Laboratorium.

##### a) Grundbedingungen.

1. Verwendung reiner Ausgangsmaterialien.
2. Anwendung peinlich genauer Mengenverhältnisse.
3. Kräftiges und ständiges Rühren — oder Schütteln — sowohl bei der Diazotierung als auch bei der Kupplung.
4. Schutz der Diazoverbindung vor Erwärmung und vor Licht. Verwendung der Diazoverbindung unmittelbar nach ihrer Herstellung.

*Zu 1:* Es ist besonders darauf zu achten, daß die zu verwendenden Ausgangsmaterialien frei seien von Isomeren oder sonst nahestehenden Derivaten (z. B. von Monosulfosäuren in Disulfosäuren oder umgekehrt), die sich an der Farbstoffbildung mitbeteiligen würden; dagegen ist eine nicht allzustarke bräunliche oder graue Färbung, wie sie viele technische Produkte aufweisen, meist ohne Bedeutung. Ungewöhnlich dunkle Färbung oder gar Verharzung deutet auf eingetretene Oxydation oder sonstige Zersetzung hin und macht eine Reinigung durch Destillation oder Umkristallisation erforderlich. Ein Gehalt an Kochsalz oder anderen anorganischen Alkalisalzen stört im allgemeinen nicht, ist aber bei Bemessung der anzuwendenden Mengen zu berücksichtigen (vgl. 2).

*Zu 2:* Die zur Diazotierung benutzte Nitritmenge muß *genau* der theoretischen entsprechen, wenn die Kupplung in saurer Lösung erfolgt und auch bei alkalischer Kupplung, wenn zur Abscheidung des Farbstoffs nachträglich angesäuert werden muß. Ein Überschuß würde unter solchen Bedingungen die Komponente diazotieren oder nitrosieren, eventuell auch den fertigen Farbstoff verändern. Wenn sowohl die

Kupplung als auch die Isolierung des Farbstoffs in alkalischer Lösung vorgenommen werden, ist ein geringer Nitritüberschuß unschädlich. Ein zu wenig an Nitrit führt zur Bildung von Diazoaminverbindungen oder zur Kupplung der zu diazotierenden Base mit sich selbst, ist also auf jeden Fall schädlich.

Von der *Schlußkomponente* pflegt man einen kleinen Überschuß (3—5%) zu nehmen; die Kupplung geht dann rascher zu Ende. *Zwischenkomponenten* in Dis- und Polyazofarbstoffen dagegen müssen in genau theoretischer Menge angewandt werden, um die Bildung von Nebenfarbstoffen zu vermeiden.

Um genaue Mengenverhältnisse anwenden zu können, ist es unbedingt nötig, den Reingehalt der benutzten Ausgangsmaterialien zu kennen. Die Produkte, die in der Technik durch Destillation isoliert werden (z. B. Anilin und Homologe, Chloraniline, Anisidine und Phenetidine, Naphthylamine, ferner Phenol, Kresole, Resorcin, Naphthole, Diphenylamin usw.), sind, wenn frisch bezogen, im allgemeinen praktisch rein und können als 100%ig angenommen werden. Sind sie durch längeres Lagern dunkel oder gar harzig geworden, so unterwirft man sie vor der Benutzung einer nochmaligen Destillation, nötigenfalls im Vakuum. Nichtdestillierbare Produkte dagegen sind selten 100%ig. Namentlich Sulfosäuren und ihre Salze enthalten meist anorganische Salze, oft auch Kristallwasser. Wenn ihr Reingehalt nicht durch Angabe des Lieferanten zuverlässig bekannt ist, muß er bestimmt werden. Diese Bestimmung erfolgt bei diazotierbaren Aminen mit Nitritlösung, bei Kupplungskomponenten mit einer Diazoverbindung (vgl. den Analytischen Teil). Den gefundenen Gehalt drückt man am einfachsten durch das scheinbare Molekulargewicht (M) aus, d. h. durch die Anzahl Gramm des technischen Produkts, in welcher 1 Mol reine Substanz enthalten ist. Verbraucht z. B. 1 g einer technischen H-Säure bei der Titration 26,8 cm<sup>3</sup> n/10-Diazolösung, so ist  $M = 10000 : 26,8 = 373$ . Zur Herstellung von z. B.  $\frac{1}{10}$  Mol Farbstoff braucht man somit 37,3 g dieser H-Säure.

Auch das technische Nitrit ist nie ganz 100%ig und sollte vor dem Gebrauch titriert werden. Wo öfters Diazotierungen auszuführen sind, ist es bequem, sich Nitrit in folgenden 3 Formen vorrätig zu halten.

- a) Normalnitritlösung (1 Mol NaNO<sub>2</sub> im Liter); Herstellung siehe S. 363.
- b) 5n-Nitritlösung (1 Mol NaNO<sub>2</sub> in 200 cm<sup>3</sup>); Herstellung analog a).
- c) Festes Nitrit: Das technische Nitrit wird im Dampftrockenschrank getrocknet, dann fein gepulvert und in luftdicht schließendem Gefäß (da sonst wieder Feuchtigkeit angezogen wird) aufbewahrt. In einer Probe bestimmt man den Gehalt an reinem NaNO<sub>2</sub> durch Titration.

*Zu 4:* Die Zersetzung der Diazoverbindungen wird beschleunigt durch Wärme und vielfach auch durch Licht; sie erfolgt um so schneller, je alkalischer die Lösung ist, sofern nicht durch das Alkali Umlagerung zu Isodiazotaten stattfindet. Letztere sind zwar zwar beständig, kuppeln aber nicht oder nur unvollkommen. Ein Überschuß an Säure wirkt auf die Haltbarkeit günstig. Anzeichen beginnender Zersetzung ist die Entwicklung von Stickstoff, die unbedingt vermieden werden muß durch gute Kühlung, Schutz vor grellem Licht und — soweit möglich — Aufrechthaltung saurer Reaktion. Im allgemeinen sind die Diazoverbindungen um so zersetzlicher, je stärker basisch das ihnen zugrunde liegende Amin ist; negative Substituenten (Halogen, Nitro-, Sulfogruppen u. dgl.) erhöhen die Haltbarkeit. Eine Sonderstellung nehmen — wohl wegen abweichender Struktur — die o-Oxydiazoverbindungen ein, die eine außerordentliche Beständigkeit aufweisen, wenigstens in Abwesenheit von Alkali.

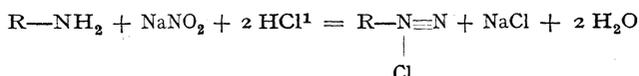
Außer der üblichen Zersetzung zum entsprechenden Phenol unter N-Entwicklung können manche Diazoverbindungen noch eine andere Umwandlung erleiden, nämlich den Austausch eines zur Diazogruppe o-ständigen Substituenten gegen Hydroxyl. Substituenten, die dieser Reaktion zugänglich sind, sind die Halogene,

Alkoxyle, Nitro- und Sulfogruppen. Der Austausch erfolgt um so schneller, je höher die Temperatur und je alkalischer die Lösung ist. Er wird begünstigt durch die Anwesenheit negativer Substituenten (wie z. B. Halogen, Nitro-, Sulfo-, Carbonylgruppen usw.) und tritt besonders leicht ein, wenn zwei zueinander m-ständige Diazogruppen zusammenwirken. Von dieser Reaktion wird zur Darstellung von o-Oxydiazoverbindungen technisch Gebrauch gemacht. Wo sie jedoch unerwünscht ist, muß man ihr durch tiefe Temperatur und Arbeiten in möglichst stark saurem Medium entgegenwirken.

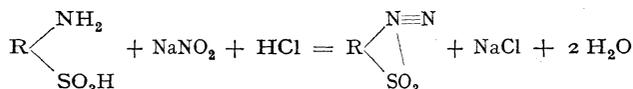
*Man richte sich immer so ein, daß die Kupplung unmittelbar auf die Diazotierung folgen kann. Keinesfalls lasse man Diazoverbindungen längere Zeit oder gar über Nacht stehen.* Wenn man eine Diazoverbindung in fester Form isoliert, achte man streng darauf, daß sie immer feucht bleibt. Selbst verhältnismäßig beständige Diazoverbindungen können in trockenem Zustand heftig explodieren (Ausnahme: o-Oxydiazoverbindungen der Naphthalinreihe).

### b) Diazotierung.

Die Diazotierung erfolgt nach der Gleichung:



Eine freie Sulfogruppe ersetzt ein Mol. HCl, z. B.:



Während die Nitritmenge sehr genau der theoretischen entsprechen muß, nimmt man stets einen Überschuß an Säure, und zwar für Laboratoriumszwecke in der Regel  $\frac{1}{2}$  Äquivalent über die theoretischen 2 Äquivalente hinaus. Bei schwachbasischen Aminen, deren Salze durch Wasser stark hydrolytisch gespalten werden (z. B. bei Chlor- und Nitranilinen) muß man diesen Überschuß an Säure erhöhen auf 1—3 Äquivalente. Wo auch der letztgenannte Überschuß zur Lösung der Base nicht genügt, läßt sich die Diazotierung in manchen Fällen (z. B. bei den Nitrochloranilinen) in Suspension durchführen, vorausgesetzt, daß die Base in feiner Verteilung als Paste zur Verwendung kommt; liegt sie in trockener Form vor, so kann man sie durch Lösen in konz. Schwefelsäure, Eingießen dieser Lösung in Eiswasser, Absaugen und Auswaschen in Pastenform überführen. Bei Dinitranilinen, Nitrodichloranilinen u. dgl. versagt auch diese Methode; solche Basen können nur in konz. Schwefelsäure glatt diazotiert werden.

<sup>1</sup> Man verwendet beim Diazotieren in wässriger Lösung meist Salzsäure, da sie mit aromatischen Aminen im allgemeinen die leichtestlöslichen Salze gibt. Wird Schwefelsäure benutzt, so tritt natürlich  $\frac{1}{2}$  Mol derselben an Stelle von 1 Mol Salzsäure.

Sulfo- und Karbonsäuren lassen sich wie Basen diazotieren, wenn sie in Gegenwart von Säuren gut wasserlöslich sind. In den häufigeren Fällen, wo diese Bedingung nicht erfüllt ist, empfiehlt es sich, die zu diazotierenden Säuren in Form ihrer Alkalisalze in Wasser zu lösen, diese neutrale Lösung mit der nötigen Menge Nitritlösung zu vermischen und das Gemisch unter gutem Rühren in verdünnte Salzsäure einlaufen zu lassen (umgekehrte Diazotierung); Sulfosäure und salpetrige Säure werden dabei gleichzeitig in Freiheit gesetzt und reagieren in der Regel miteinander, bevor es zu einer Abscheidung kommt. Wenn aber die freie Sulfosäure *sehr* schwer löslich ist — es trifft dies namentlich bei manchen Aminoazofarbstoffen zu, die zur Darstellung von Polyazofarbstoffen weiter diazotiert werden sollen — kann es vorkommen, daß sie ausfällt, bevor eine Diazotierung möglich ist. Es ist dann schwer, eine vollkommene Diazotierung zu erreichen, namentlich wenn auch die Diazoverbindung praktisch unlöslich ist. In solchen besonderen Fällen kann es von Vorteil sein, einen erheblichen Überschuß an Nitrit zu verwenden und einen kleinen Teil davon von vornherein der Salzsäure zuzusetzen. Außerdem mache man die Lösung der Sulfosäure recht verdünnt und lasse sie langsam unter gutem Rühren in die nitrihaltige Salzsäure eintropfen. Nach beendeter Diazotierung filtriere man die Diazoverbindung ab, wodurch der Nitritüberschuß entfernt wird.

1,2- und 2,1-Aminonaphthol, ihre Sulfosäuren und sonstigen Derivate lassen sich nach keiner der erwähnten Methoden glatt diazotieren, da sie in saurer Lösung durch salpetrige Säure zu den entsprechenden Chinonen oxydiert werden. Die Diazotierung erfolgt aber einwandfrei, wenn man bei Verwendung der genannten Aminonaphthole selbst ihre mineral-sauren Salze, bei Verwendung ihrer Sulfosäuren die *eine* freie Sulfogruppe enthaltenden Verbindungen unter Ausschluß weiterer Säure mit Nitrit behandelt in Gegenwart entweder der äquivalenten Menge eines Zinksalzes oder einer kleinen Menge eines Kupfersalzes; in letzterem Fall muß nach beendeter Diazotierung das Kupfer entfernt werden, während die Anwesenheit von Zink im allgemeinen nicht stört.

Eine Sonderstellung nehmen auch diejenigen Basen ein, die neben einer primären noch eine sekundäre Aminogruppe im Molekül enthalten, wie z. B. Monoäthyl-p-phenylendiamin und besonders p-Aminodiphenylamin und seine Derivate. Diese Basen lassen sich zwar ziemlich glatt so diazotieren, daß die Iminogruppe unangegriffen bleibt; sie liefern aber dabei Diazoverbindungen, die sehr langsam kuppeln und die zudem sehr zersetzlich sind. Man verfährt daher so, daß man auf 1 Mol Base 2 Mol Nitrit zur Einwirkung bringt. Dadurch wird die primäre Aminogruppe diazotiert und gleichzeitig die sekundäre nitrosiert. Diese nitrosierten Diazoverbindungen besitzen ein viel besseres Kupplungsvermögen und eine viel größere Beständigkeit. Nach der Kupplung muß man aus dem

fertigen Farbstoff die Nitrosogruppe wieder eliminieren, was durch Erwärmen mit Säuren oder mit Basen oder mit schwachen Reduktionsmitteln wie Bisulfit geschehen kann (Variaminfarben).

Es sei noch darauf hingewiesen, daß *konz.* Salzsäure mit Nitrit Chlor entwickelt, das natürlich zu Nebenreaktionen Anlaß geben würde. Das Diazotierungsgemisch darf daher keinesfalls mehr als etwa 20% freie HCl enthalten.

Bei der Diazotierung in verdünnt saurer Lösung ist es nicht nötig, wie vielfach vorgeschrieben wird, die Nitritlösung sehr langsam einlaufen zu lassen. Bei Basen, die besonders zur Bildung von Diazoaminverbindungen oder zur Kupplung mit sich selbst neigen, ist es sogar zweckmäßig, um solche Nebenreaktionen zu vermeiden, das ganze Nitrit auf einmal zuzusetzen. Man muß nur für genügende Kühlung sorgen, was am wirksamsten durch Zusatz von Eis zur reagierenden Lösung geschieht.

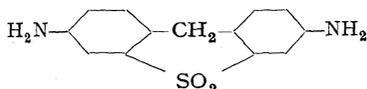
### Beispiele:

#### 1. Anilin.

9,3 g<sup>1</sup> ( $\frac{1}{10}$  Mol) *Anilin* (das nötigenfalls durch Destillation gereinigt worden ist) werden in einem Becherglas in 125 cm<sup>3</sup> *n-Salzsäure* gelöst. Man stellt das Becherglas in Eis und rührt mittels Turbine oder Elektromotors. Wenn die Lösung abgekühlt ist, fügt man ihr einige Stückchen Eis zu und läßt aus dem Tropftrichter 100 cm<sup>3</sup> *n-Nitritlösung* eintropfen. Dies braucht nicht besonders langsam zu geschehen, wenn nur dafür gesorgt wird, daß die Temperatur nicht über 0° steigt und daß jeder in die Flüssigkeit fallende Tropfen sich darin sofort verteilt. Nötigenfalls füge man noch etwas Eis zu. Es darf weder Gasentwicklung noch Trübung noch Verfärbung der Lösung eintreten. Man läßt noch etwa 10 Minuten rühren und versäume nicht, sich davon zu überzeugen, daß ein Tropfen der Lösung einerseits Kongopapier kräftig bläut, anderseits auf Jodkaliumstärkepapier oder auf Sulfonreagens<sup>2</sup> eine ganz schwache Bläuung gibt. Ist letzteres nicht der Fall, so gibt man tropfenweise Nitritlösung zu, bis eben Nitritreaktion auftritt und auch nach einigen Minuten bleibt.

<sup>1</sup> Die Mengenangaben beziehen sich in allen Beispielen auf 100%ige Materialien; von unreinen Substanzen ist natürlich entsprechend mehr zu nehmen (vgl. S. 229).

<sup>2</sup> 4,4'-Diaminodiphenylmethan-2,2'-sulfon (Ber. 27, 2806).



Man benutzt eine etwa 10%ige Lösung der Base in verdünnter Salzsäure, bringt einige Tropfen dieser Lösung auf Filtrierpapier und gibt 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung dazu. Bei Anwesenheit von Nitrit entsteht eine blaue unbeständige Färbung. Das Reagens ist etwas weniger empfindlich als Jodkaliumstärkepapier, aber auch in stark saurer Lösung brauchbar.

Ist umgekehrt die Nitritreaktion zu stark, so fügt man einige Tropfen einer stark verdünnten Anilinchlorhydratlösung zu, bis die Reaktion fast verschwindet. Diese Korrektur darf aber auf jeden Fall nur wenige Tropfen Nitrit- bzw. Anilinlösung erfordern. Genügen diese nicht, so ist beim Abwägen oder Abmessen ein grober Fehler gemacht worden, oder die Nitritlösung stimmt nicht. In einem solchen Fall verwerfe man den Ansatz und beginne den Versuch von neuem unter Vermeidung des gemachten Fehlers. Das gleiche gilt in erhöhtem Maße, wenn sich die Lösung trübt oder stark färbt.

Statt im Becherglas unter mechanischem Rühren, kann man bei Verarbeitung nicht zu großer Mengen auch im ERLLENMEYER- oder im Rundkolben unter Schütteln von Hand arbeiten. Man verzichtet dann auf äußere Kühlung und gibt dafür der Lösung selbst mehr Eis zu (auf obigen Ansatz etwa 100 g). Der Kolben muß geräumig genug sein, um ein kräftiges Schwenken ohne Gefahr des Verspritzens zu erlauben. Während man mit der einen Hand den Kolben ständig schwenkt, gießt man mit der anderen die Nitritlösung direkt aus dem Meßzylinder in dünnem Strahl ein. Etwa an der Wand hängenbleibende Tropfen sind sofort mit der Spritzflasche herunterzuspülen. Man schüttelt dann noch einige Minuten und prüft wie oben.

Wenn es darauf ankommt, eine möglichst konzentrierte Diazolösung zu erhalten, nimmt man statt normaler 5n-Nitritlösung oder auch festes Nitrit. In letzterem Fall ist für besonders gute Durchmischung der Flüssigkeit zu sorgen. Man kann auch statt 2n-Salzsäure eine entsprechend geringere Menge einer konzentrierteren Säure anwenden. Immerhin muß immer so viel Wasser anwesend sein, daß das Chlorhydrat der angewandten Base sich wenigstens in der Hitze darin löst. Tritt dann beim Erkalten Kristallisation ein, so muß man dafür sorgen, daß die Abscheidung in möglichst feiner Form erfolgt, indem man die Abkühlung unter Rühren oder Schütteln vor sich gehen läßt. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregel löst sich das ausgeschiedene Chlorhydrat beim Zusatz des Nitrits leicht wieder auf. Bei schwer löslichen Chlorhydraten empfiehlt es sich, die Base zunächst unter Zusatz nur der äquivalenten Menge Salzsäure in heißem Wasser zu lösen und den Rest der Salzsäure (die aussalzend wirkt) erst nachher zuzufügen.

In gleicher Weise lassen sich diazotieren die Homologen und Alkoxyderivate des Anilins, sowie die in m-Stellung zur Aminogruppe halogenierten Derivate all dieser Verbindungen, ferner mehrkernige Basen wie Benzidin, Diaminodi- und triphenylmethan, Diaminodiphenyläther usw. nebst ihren entsprechenden Derivaten, allgemein diejenigen Basen der Benzolreihe, deren Chlorhydrate sich unzersetzt in Wasser lösen. Die Wassermenge ist nach den Angaben des vorhergehenden Absatzes zu bemessen.

Auch Sulfo- und Karbonsäuren können nach vorstehender Vorschrift diazotiert werden, wenn sie in verdünnter Salzsäure genügend löslich sind.

## 2. p-Chloranilin.

Man löst 12,75 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) *p*-Chloranilin in 100 cm<sup>3</sup> Wasser und 30 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure unter Erwärmen auf, kühlt unter Rühren oder Schütteln ab, versetzt mit Eis und verfährt weiter nach Beispiel 1.

Ebenso können o-Chloranilin, m-Nitranilin sowie homologe und analoge Basen von ähnlicher Basizität diazotiert werden, wobei nötigenfalls die Wassermenge der Löslichkeit des angewandten Amins anzupassen ist.

### 3. 2.5-Dichloranilin.

In einem einlitrigen Rundkolben übergießt man 16,2 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) 2.5-Dichloranilin mit 50 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 200 cm<sup>3</sup> Wasser und erwärmt zum Kochen, bis alles in Lösung gegangen ist (abgesehen von etwaigen Verunreinigungen des Dichloranilins). Man kühlt dann unter dem Wasserhahn ab, wobei man kräftig schüttelt, damit das auskristallisierende Chlorhydrat in möglichst feiner Verteilung ausfalle. Man fügt nun ca. 100 g Eis zu und gießt unter stetem Schütteln langsam 100 cm<sup>3</sup> n-Nitrillösung ein. Man schüttelt weiter, bis alles in Lösung gegangen ist, prüft wie üblich mit Kongo- und Jodkaliumstärkepapier und filtriert nötigenfalls.

Ähnlich lassen sich andere dihalogenierte Basen diazotieren.

### 4. Acet-p-phenylendiamin.

Das Chlorhydrat dieser Base löst sich in der Kälte schwer; Erwärmen mit Säuren ist wegen der Gefahr einer Verseifung zu vermeiden. Man verzichtet daher auf völlige Lösung und begnügt sich damit, eine möglichst feine Verteilung des Chlorhydrats wie folgt zu erzielen:

15,0 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) Monoacet-p-phenylendiamin werden fein gepulvert und in der Reibschale unter stetem Verreiben allmählich mit 50 cm<sup>3</sup> 2n-Salzsäure übergossen, wobei man durch Zusatz von Eisstückchen jegliche Erwärmung verhindert. Man gießt den Brei in einen Filterstutzen, spült die Reibschale mit kaltem Wasser nach, stellt den Stutzen in Eis, gibt auch ins Innere etwas Eis, sowie noch 75 cm<sup>3</sup> 2n-Salzsäure und läßt unter Rühren 100 cm<sup>3</sup> n-Nitrillösung eintropfen. Man rührt unter Eiskühlung weiter, bis alles in Lösung gegangen ist. Etwa ungelöst bleibende, größere Körner kann man durch Filtration entfernen.

### 5. Aminoazobenzol.

Aminoazobenzol und viele andere p-Aminoazoverbindungen lösen sich selbst in kochender, verdünnter Salzsäure nur wenig. Man verzichtet daher auch hier auf gänzliche Lösung und verfährt wie in Beispiel 4, nur mit dem Unterschied, daß besondere Kühlung beim Anreiben mit Salzsäure nicht erforderlich ist.

### 6. $\alpha$ -Naphthylamin.

In einem einlitrigen Rundkolben übergießt man 14,3 g ( $\frac{1}{10}$  Mol)  $\alpha$ -Naphthylamin mit 120 cm<sup>3</sup> heißem Wasser und 10 cm<sup>3</sup> zweckmäßig schwefelsäurefreier, konz. Salzsäure. Man kocht, bis alles gelöst ist, gibt weitere 12 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure zu und kühlt am Wasserhahn unter kräftigem

Schütteln auf Zimmertemperatur ab. Den entstehenden dicken Brei versetzt man mit 200 g zerkleinertem *Eis*, mischt gut durch und fügt dann unter Schütteln die 6,9 g reinem  $\text{NaNO}_2$  entsprechende Menge von getrocknetem und gepulvertem *Nitrit auf einmal* zu. Man verschließt den Kolben alsbald mit einem Gummistopfen und schüttelt nun energisch, bis eine fast klare Lösung entstanden ist. Sollten sich einzelne Klumpen von Naphthylaminchlorhydrat beim Schütteln nicht zerteilen, sind sie mit einem Glasstab zu zerdrücken und durch weiteres Schütteln zum Verschwinden zu bringen. Nach 10—15 Minuten sollte die Diazotierung beendet sein. Man überzeuge sich, daß Kongopapier stark gebläut wird und Jodkaliumstärkepapier eine schwache Nitritreaktion zeigt. Die Diazotierung gelingt um so besser, je plötzlicher das Nitrit zugegeben und je rascher eine gründliche Durchmischung erzielt wird. Die Bildung von Aminoazonaphthalin läßt sich zwar nicht absolut verhindern, sie soll sich aber auf wenige dunkle Flocken beschränken, die man nach beendeter Diazotierung abfiltriert. Der Filtrerrückstand soll fast unwägbar, das Filtrat hellgelb und völlig klar sein. Keinesfalls darf es sich nach der Filtration wieder trüben, was auf Mangel an Säure oder an Nitrit deuten würde. Entsteht bei der Diazotierung ein reichlicher, violettbrauner Niederschlag, so ist der Versuch mißlungen und eine nachträgliche Korrektur ausgeschlossen.

Eine glatte Diazotierung läßt sich leichter erreichen, wenn man die Menge der Salzsäure erhöht, auch wenn man einen kleinen Überschuß an Nitrit anwendet, sofern diese Maßnahmen bei der Weiterverarbeitung der Diazolösung nicht stören.

$\beta$ -Naphthylamin läßt sich nach der gleichen Methode diazotieren.

#### 7. *p*-Nitranilin.

Man löst 13,8 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) *p*-Nitranilin unter Erwärmen in einem Gemisch von 30 cm<sup>3</sup> Wasser und 30 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und kühlt am Wasserhahn unter Schütteln bis auf Zimmertemperatur ab. Dann gibt man 80 g *Eis* und *auf einmal* unter ständigem Schütteln die 6,9 g reinem  $\text{NaNO}_2$  entsprechende Menge getrocknetes und gepulvertes *Nitrit* zu. Man schüttelt weiter, bis ein meist vorübergehend auftretender Niederschlag sich wieder gelöst hat. Man läßt noch etwa 10 Minuten in Eis stehen, prüft mit Kongopapier und Sulfonylreagens und filtriert von wenigen ungelöst gebliebenen Flocken ab. Der Rückstand darf nur minimal sein, das Filtrat muß klar und fast farblos sein; es darf sich keinesfalls nachträglich wieder trüben. Die Diazolösung ist im Dunkeln verhältnismäßig gut haltbar, aber stark lichtempfindlich.

#### 8. *o*-Nitranilin.

13,8 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) *o*-Nitranilin werden mit 50 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure bis zur Lösung nahe zum Kochen erhitzt. Man läßt unter Rühren auf 30°

erkalten, wobei ein dicker, fast farbloser Brei des Chlorhydrats entsteht, verdünnt *erst dann* mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser, fügt 100 g *Eis* zu und läßt unter fortgesetztem Rühren 20 cm<sup>3</sup> 5 *n-Nitritlösung* zutropfen. Man rührt dann weiter, indem man nötigenfalls noch *Eis* zugibt, bis nahezu alles in Lösung gegangen und das Nitrit bis auf eine Spur verbraucht ist. Nach Filtration erhält man eine fast farblose, klare und klar bleibende Diazolösung.

#### 9. 3-Nitro-4-toluidin.

15,2 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) 3-Nitro-4-toluidin werden möglichst fein gepulvert und in der Reibschale mit 50 cm<sup>3</sup> konz. *Salzsäure* innig verrieben. Man läßt stehen, bis die orangegelbe Base sich vollständig in ihr farbloses Chlorhydrat verwandelt hat und auch beim Verreiben keine gelben Punkte mehr zum Vorschein kommen. Alsdann gibt man 100 g *Eis* und unter Rühren mit dem Pistill allmählich 20 cm<sup>3</sup> 5 *n-Nitritlösung* zu. Die Base geht dabei größtenteils in Lösung; etwa zurückbleibende Klümpchen verreibt man mit dem Pistill. Von geringfügigen Resten filtriert man schließlich ab und erhält eine praktisch farblose Lösung.

Wenn das Nitrotoluidin in Pastenform vorliegt, kann man nach Beispiel 10 verfahren.

#### 10. 2-Nitro-4-chloranilin.

172,5 g einer 10%igen Paste von 2-Nitro-4-chloranilin werden im Becherglas mit 30 cm<sup>3</sup> konz. *Salzsäure* und 100 g *Eis* angerührt und unter Rühren 100 cm<sup>3</sup> *n-Nitritlösung* zugetropft. Man rührt unter Eiskühlung weiter, bis annähernd alles gelöst und das Nitrit bis auf Spuren verbraucht ist, und filtriert von einem etwaigen geringen Rückstand ab.

Die isomeren Nitrochloraniline lassen sich ebenso diazotieren, wenn sie in Pastenform zur Verfügung stehen. Liegen die Basen in trockener Form vor, so kann man nach Beispiel 11 verfahren, oder man kann sie in Pastenform überführen, indem man sie in etwa der zehnfachen Menge konz. Schwefelsäure löst, diese Lösung unter Rühren auf *Eis* gießt, den entstehenden Niederschlag absaugt und mit kaltem Wasser wäscht, bis er schwefelsäurefrei ist.

#### 11. 2.4-Dinitranilin.

Man kühlt — zweckmäßig in einem kleinen Rundkolben — 80 g konz. *Schwefelsäure* in *Eis* oder besser in Kältemischung ab und trägt unter Rühren die 6,9 g reinem NaNO<sub>2</sub> entsprechende Menge von getrocknetem und gepulvertem *Nitrit* langsam derart ein, daß die Temperatur nicht über + 10° steigt. Man achte darauf, daß das Nitrit sich sofort in der Flüssigkeit verteilt und daß kein Wasser in die Säure gelangt. Es dürfen keine roten Dämpfe entstehen, und die Flüssigkeit darf sich nicht färben. Nach beendetem Eintragen rührt man noch etwa 10 Minuten, entfernt dann die Kühlung und ersetzt sie durch kaltes Wasser. Wenn der Kolbeninhalt die Temperatur des Wassers angenommen hat, beginnt man letzteres *ganz allmählich* aufzuwärmen und hält schließlich unter

ständigem Rühren auf etwa 70°, bis das Nitrit vollkommen gelöst ist. Die Temperatur im Innern des Kölbchens darf dabei die Temperatur des Heizwassers niemals merklich übersteigen, und es darf auch jetzt weder Gasentwicklung noch Färbung auftreten. Sobald eine vollkommen klare Lösung entstanden ist, kühlt man durch kaltes Wasser oder durch Eis wieder ab (wobei meist Bisulfat auskristallisiert) und trägt bei ca. 20° 18,3 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) gepulvertes *2.4-Dinitranilin* allmählich ein. Man läßt dann bei gewöhnlicher Temperatur weiterrühren, bis eine mit Eis verdünnte Probe nur noch spurenweise Nitritreaktion gibt. Man gießt alsdann auf 240 g *Eis* (*nicht mehr!*), filtriert von einem eventuellen geringen Niederschlag ab und verwendet die Lösung *unverzüglich*.

Es ist, namentlich bei Verarbeitung kleiner Mengen, bequemer, etwas mehr Schwefelsäure anzuwenden als oben angegeben ist, sofern dadurch die Weiterverarbeitung nicht erschwert wird. Beim Verdünnen nehme man so viel Eis, daß eine etwa 25%ige Schwefelsäure entsteht. Je verdünnter die Säure ist, desto rascher erfolgt der Umtausch einer Nitrogruppe gegen OH.

Ebenso lassen sich alle primären Amine diazotieren, deren Basizität so gering ist, daß sie sich in wässrigen Säuren nicht mehr lösen, wie z. B. Tri- und Tetrahalogenaniline, Dihalogennitraniline, Dinitraniline, Aminoanthrachinone usw. Nötigenfalls ist die Schwefelsäuremenge zu erhöhen, um völlige Lösung zu ermöglichen. Die Sulfate der Diazoanthrachinone sind in verdünnter Schwefelsäure sehr schwer löslich. Man kann sie daher nach Ausgießen der konz. schwefelsauren Lösung auf Eis absaugen und so von der Hauptmenge der überschüssigen Schwefelsäure befreien.

## 12. Sulfanilsäure.

Man löst 17,3 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) *Sulfanilsäure* in 50 cm<sup>3</sup> *2 n-Sodalösung* und 50 cm<sup>3</sup> *Wasser*, vermischt mit 100 cm<sup>3</sup> *n-Nitritlösung* und läßt in ein Gemisch von 125 cm<sup>3</sup> *2n-Salzsäure* und 100 g *Eis* unter Rühren einlaufen. Die schwerlösliche Diazoverbindung scheidet sich großenteils aus. Wenn auf absolute Reinheit mehr Wert gelegt wird als auf gute Ausbeute, kann man sie absaugen und zur Kupplung mit wenig Wasser anrühren.

Diese Methode eignet sich für alle in verdünnter Salzsäure schwer löslichen Sulfo- und Karbonsäuren. Bei besonders schwer löslichen Verbindungen lasse man die Lösung recht langsam und unter starkem Rühren in die verdünnte Salzsäure einlaufen. Bei denjenigen Naphthylaminsulfosäuren, die zur Selbstkupplung neigen, empfiehlt es sich, einen kleinen Teil des Nitrits der vorgelegten Salzsäure zuzusetzen. Es ist in solchen Fällen vorteilhaft, einen Überschuß an Nitrit anzuwenden, wenn er für die Weiterverarbeitung nicht schadet oder durch Absaugen der Diazoverbindung entfernt werden kann.

## 13. 1.2.4-Aminonaphtholsulfosäure.

(Vgl. D.R.P. 171024 und 172446, FRDL. VIII, 640 bzw. 646.)

24 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) feingepulverte *1.2.4-Aminonaphtholsulfosäure* werden mit 100 cm<sup>3</sup> *Wasser* und etwas *Eis* angerührt. Man gibt eine konzentrierte,

wässrige Lösung von 2 g *Kupfersulfat* zu und läßt unter Rühren und Eiskühlung 20 cm<sup>3</sup> 5*n*-*Nitrillösung* eintropfen. Die Aminonaphtholsulfosäure geht allmählich mit gelber Farbe in Lösung. Etwa ungelöst bleibende Körnchen entfernt man durch Filtration. Das Filtrat versetzt man mit 30 cm<sup>3</sup> konz. *Salzsäure*, wodurch die Diazoverbindung fast vollständig ausgefällt wird. Man saugt diese ab und wäscht sie mit verdünnter *Salzsäure* nach. Sie ist äußerst beständig und kann ohne Gefahr durch Trocknen von der anhaftenden *Salzsäure* befreit werden.

Ebenso können alle anderen Sulfosäuren des 1.2- und des 2.1-Aminonaphthols sowie diese Verbindungen selbst (diese in Form ihrer Chlorhydrate) diazotiert werden. Nur die Isolierung der Diazoverbindungen — die zur Entfernung des Kupfers notwendig ist — hat sich von Fall zu Fall nach den jeweiligen Löslichkeitsverhältnissen zu richten. Wenn die freien Säuren zu leicht löslich sind, lassen sich oft die Bariumsalze gut abscheiden.

Auf die Abscheidung kann meist verzichtet werden, wenn man statt mit *Kupfersulfat* mit *Zinksulfat* diazotiert nach D. R. P. 175 593 und 176 618, FRDL. VIII, 648 bzw. 651.

#### 14. *p*-Aminodiphenylamin.

(Vgl. D. R. P. 508 585, FRDL. XVII, 967.)

23,3 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) *p*-Aminodiphenylaminsulfat werden mit 30 cm<sup>3</sup> konz. *Salzsäure* in der Reibschale innig verrührt, dann mit kaltem Wasser in einen Stutzen gespült. Nach Zusatz von *Eis* läßt man unter gutem Rühren 40 cm<sup>3</sup> 5*n*-*Nitrillösung* einlaufen und rührt unter Eiskühlung weiter, bis die salpetrige Säure verbraucht ist. Dabei wird die primäre Aminogruppe diazotiert und die sekundäre gleichzeitig nitrosiert. Nach der Kupplung muß dann aus dem fertigen Farbstoff die Nitrosogruppe abgespalten werden, am besten durch ein gelindes Reduktionsmittel, wie z. B. Natriumbisulfid.

### c) Kupplung.

#### 1. Theoretisches.

Zur Kupplung mit Diazoverbindungen eignen sich:

α) Phenole.

β) Enolisierbare Ketoverbindungen aliphatischen Charakters mit „reaktionsfähiger Methylengruppe“, die in offener Kette oder in einem iso- oder heterozyklischen Ring stehen kann, also Körper der allgemeinen Formel:



worin X eine negative Atomgruppe bedeutet (z. B. COR, COOR, CN, SO<sub>2</sub>R usw.); dahin gehören auch die Pyrazolone.

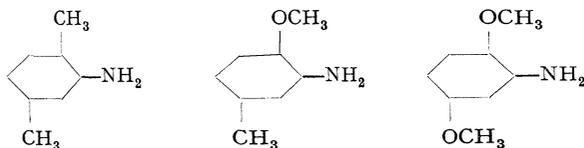
γ) Primäre, sekundäre und tertiäre Amine, bei denen die Aminogruppe direkt an einem aromatischen Kern sitzt.

δ) Pyrrole, Indole und ähnliche Ringsysteme.

Phenole, deren Hydroxylgruppe veräthert oder verestert ist, sind zur Kupplung unter normalen Bedingungen nicht befähigt; ebensowenig Amine, deren Aminogruppe durch einen Säurerest substituiert (z. B. acetyliert oder benzoiliert) ist. Eine Ausnahme bilden die Sulfosäurederivate primärer Amine, wie z. B. p-Toluolsulfanilid; diese sind in Ätzalkalien löslich und verhalten sich gegenüber Diazoverbindungen ähnlich wie Phenole.

Aromatische Verbindungen, die zwei Amino- oder zwei Hydroxyl- oder eine Amino- und eine Hydroxylgruppe in o- oder in p-Stellung zueinander enthalten, sind als Kupplungskomponenten ungeeignet. Sie reduzieren die Diazoverbindungen, indem sie selbst in Chinone übergehen.<sup>1</sup>

Primäre Monamine der Benzolreihe geben mit Diazoverbindungen im allgemeinen statt oder neben Aminoazoverbindungen die isomeren Diazoaminoderivate, und zwar um so leichter, je weniger sauer die Kupplungsflüssigkeit ist. Methyl- oder Alkoxygruppen in o- und namentlich in m-Stellung zur Aminogruppe begünstigen die Bildung von Aminoazofarbstoffen; besonders glatt kuppeln Basen, in denen gleichzeitig eine o- und eine m-Stellung zur Aminogruppe derart substituiert sind, wie z. B.:



Um auch mit Basen, die zur Bildung von Diazoaminoverbindungen neigen, Aminoazofarbstoffe zu erhalten, kann man dieselben mit Formaldehyd und Bisulfit in ihre Methyl-*o*-sulfosäuren:



überführen. Diese kuppeln mit Diazoverbindungen zu Azokörpern, die durch Verseifung die Aminoazofarbstoffe liefern.

Die Kupplung erfolgt allgemein leichter mit Phenolen als mit Aminen, bedeutend leichter mit Komponenten der Naphthalin- als mit solchen der Benzolreihe. Die unter  $\beta$  angeführten Substanzen verhalten sich ähnlich den Phenolen der Benzolreihe. Negative Substituenten (Halogene, Nitro-, Sulfo-, Carboxyl-, Carbonylgruppen usw.) wirken beschleunigend, wenn sie in der Diazoverbindung, verzögernd, wenn sie in der Komponente stehen; positive Substituenten haben den umge-

<sup>1</sup> In manchen Fällen kann durch Zusatz von Thiosulfaten oder von Rhodaniden eine ziemlich glatte Kupplung erzielt werden. Vgl. D.R.P. 224024 und 224025 (GEIGY: FRDL. X, 844/5).

kehrten Einfluß. Eine zweite Hydroxyl- oder Aminogruppe in der Komponente begünstigt die Kupplung stark, wenn sie in *m*-Stellung zur ersten, bei Naphthalinderivaten auch wenn sie im anderen Kern steht.

Die Kupplung kann beschleunigt werden durch:

Erwärmen,

Erhöhung der Alkalinität, bzw. Verminderung der Acidität,

Erhöhung der Konzentration,

Zusatz wasserbindender Mittel.

Die beiden erstgenannten Mittel begünstigen nicht nur die Kupplung, sondern auch die Zersetzung der Diazoverbindung. Bei langsam verlaufender Kupplung muß daher von Fall zu Fall geprüft werden, ob eine Erhöhung der Temperatur oder der Alkalinität vor- oder nachteilig ist. Meist — aber nicht immer — erhält man in solchen Fällen die besten Resultate in der Kälte und bei möglichst neutraler Reaktion, wobei eine längere Dauer der Kupplung in Kauf genommen werden muß. Im Gegensatz hierzu bringt eine Erhöhung der Konzentration keine Nachteile mit sich. Man wird daher bei träge verlaufenden Kupplungen immer darnach trachten, möglichst konzentriert zu arbeiten. Wenn die Diazoverbindung — wie bei vielen Sulfosäuren — schwer löslich ist, ist es oft von Vorteil, sie abzusaugen und dadurch die Hauptmenge der Flüssigkeit zu entfernen. Ähnlich wie eine Erhöhung der Konzentration wirkt der Zusatz indifferenten Salze, namentlich von Kochsalz, oder von mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln wie Alkohol oder Pyridin. Offenbar binden diese Zusätze Wasser und erhöhen so die Konzentration. Pyridin wirkt dabei gleichzeitig als säurebindendes Mittel.

Bei der Kupplung von Diazoverbindungen mit Aminen oder Phenolen der Benzolreihe tritt der Azorest stets in *p*-Stellung zur Amino- bzw. Hydroxylgruppe, wenn diese frei ist, andernfalls in eine der *o*-Stellungen, niemals in *m*-Stellung. Phenole können auch mit 2 und sogar mit 3 Molekülen Diazoverbindung zu Dis-, bzw. Trisazofarbstoffen reagieren, wenn die *o*- und *p*-Stellungen frei sind. Es kann auch vorkommen, daß in *o*- oder *p*-Stellung stehende Substituenten (z. B.  $\text{SO}_3\text{H}$ - oder  $\text{COOH}$ -Gruppen) durch den Azorest verdrängt werden.

$\beta$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthylamin und ihre Derivate kuppeln stets nur in der benachbarten  $\alpha$ -Stellung; ist diese besetzt, so tritt keine Kupplung ein oder der dort stehende Substituent wird verdrängt (z. B. bei 2.1-Naphtholsulfosäure). Eine in 8 stehende Sulfogruppe erschwert oder verhindert den Eintritt des Diazorestes in 1.

$\alpha$ -Naphthol,  $\alpha$ -Naphthylamin und ihre Derivate kuppeln im allgemeinen in 4-Stellung; doch tritt der Diazorest leicht zum kleinen Teil, bei  $\alpha$ -Naphthol in Ausnahmefällen sogar ausschließlich in 2-Stellung ein.  $\alpha$ -Naphthol neigt auch zur Bildung von Disazofarbstoffen durch

Kupplung in 2 und 4. Bei  $\alpha$ -Naphthol- und  $\alpha$ -Naphthylaminderivaten mit besetzter 4-Stellung erfolgt die Kupplung ausschließlich in 2; wenn 2- und 4-Stellung besetzt sind, tritt überhaupt keine Kupplung ein. Eine in 3 oder 5 stehende Sulfo-Gruppe setzt dem Eintritt des Azoresstes in die 4-Stellung einen starken Widerstand entgegen. Daher kuppeln 1.3- und 1.5-Naphthol-, bzw. Naphthylaminsulfosäuren und ihre Derivate mit den meisten Diazoverbindungen nur in 2; sehr energisch kuppelnde Diazoverbindungen (vor allem o- oder p-nitrierte oder mehrfach halogenierte Diazokörper, in schwächerem Maß auch diazotierte Derivate des p-Aminozobenzols u. dgl.) liefern dagegen ein Gemisch der beiden Isomeren.

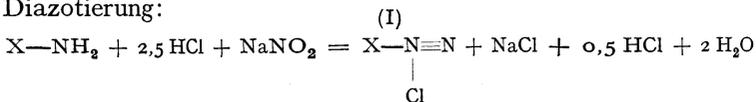
Bei Komponenten, die gleichzeitig eine aromatische Amino- und eine phenolische Hydroxylgruppe enthalten, ist für die Eintrittsstelle des Azoresstes die Aminogruppe maßgebend, wenn in saurer, die Hydroxylgruppe, wenn in alkalischer Lösung gekuppelt wird. Kuppelt man zuerst in saurer Lösung (auf der Aminoseite), so kann nachher mit einem zweiten Molekül Diazoverbindung alkalisch (auf der Hydroxylseite) gekuppelt werden, nicht aber umgekehrt, wenigstens nicht in technisch brauchbarer Weise.

## 2. Praktisches.

Die zweckmäßigsten Kupplungsbedingungen hängen in erster Linie von der Natur der Komponente, in zweiter Linie aber auch von derjenigen der Diazoverbindung ab.

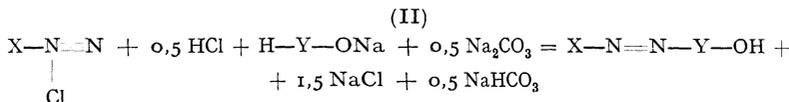
$\alpha$ ) Phenole und enolisierbare Ketoverbindungen kuppelt man in der Regel in sodaalkalischer Lösung. Ist die Komponente eine Sulfo- oder Karbonsäure oder ist sie sonst in Wasser löslich (z. B. Resorcin), so löst man sie direkt in der nötigen Menge Sodalösung. Andernfalls löst man sie möglichst in der äquivalenten Menge verdünnter Natronlauge und fügt dann die nötige Menge Soda zu. Manche Komponenten (z. B. Naphthol AS)<sup>1</sup> erfordern zur vollständigen Lösung einen Überschuß an Natronlauge; man nehme diesen auf jeden Fall nicht größer, als unbedingt notwendig ist. Ein unnötig großer Überschuß an Ätzalkali ist — abgesehen von Ausnahmefällen — zu vermeiden, da er die Diazoverbindung meist rasch zerstört. Die Menge der Soda wählt man zweckmäßig so, daß sie durch die (freie und an den Diazorest gebundene) Säure der Diazolösung in Bikarbonat übergeführt und keine freie Kohlensäure entwickelt wird. Man vermeidet so das lästige Schäumen. Die Berechnung, bei welcher natürlich die etwa mitverwendete Natronlauge zu berücksichtigen ist, erfolgt nach den Reaktionsgleichungen, wie z. B.:

Diazotierung:

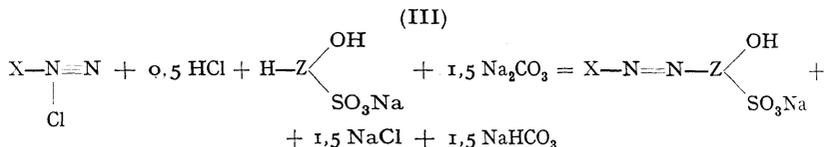


<sup>1</sup> Bei 2.3-Oxynaphthoesäurearylidien wird die Lösung durch Zusatz von Alkohol sehr erleichtert, in manchen Fällen erst ermöglicht.

Kupplung mit in der äquivalenten Menge Natronlauge gelöstem Phenol:



Kupplung mit phenolsulfosaurem Salz:



Man ermittelt so das nötige Minimum an Soda; ein Überschuß ist im allgemeinen unschädlich.

Man läßt die saure Diazolösung langsam und *unter gutem Rühren* aus dem Tropftrichter in die alkalische Komponentenlösung einlaufen. Die Kupplung erfolgt vielfach fast momentan; dann kann man bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten. Erfordert die Reaktion jedoch längere Zeit, so ist es meistens vorteilhaft, unter Eiskühlung und unter Vermeidung von grellem Licht zu kuppeln. Es gibt aber auch Fälle, wo die Kupplung umgekehrt durch gelindes Erwärmen unterstützt werden muß. Irgendwelche Regeln lassen sich darüber nicht aufstellen. Die günstigsten Bedingungen müssen von Fall zu Fall — sofern sie nicht der Patentliteratur entnommen werden können — durch Versuche ermittelt werden.

Zur Feststellung, ob die Kupplung zu Ende ist, bringt man einen Tropfen des Reaktionsgemisches auf Filtrierpapier und betupft den um den gebildeten Farbfleck entstehenden farblosen Auslauf mit der Lösung einer leichtkuppelnden Komponente, meist einer wässerigen Lösung von  $\beta$ -Naphtholnatrium, von R-Salz oder von Resorcin, und eventuell mit Sodalösung oder verdünnter Natronlauge. Ist noch unverbrauchte Diazoverbindung vorhanden, so entsteht an dieser Stelle die entsprechende Färbung. Bei leichtlöslichen Farbstoffen, die keinen farblosen Auslauf geben, nehme man erst eine kleine Probe der Kupplungsflüssigkeit ins Reagenzglas, füge zur Fällung des Farbstoffs Kochsalz hinzu und benutze einen Tropfen des so behandelten Gemisches zur Prüfung. In gleicher Weise kann man die Anwesenheit unverbrauchter Komponente feststellen, indem man den farblosen Auslauf mit einer Diazolösung betupft.

Bei Verwendung von o- oder p-nitrierten Diazoverbindungen, die schon mit Soda in die nicht mehr kuppelnden Isodiazotate umgelagert werden, vermeidet man zweckmäßig die Gegenwart von Soda und er-

setzt diese durch Natriumacetat oder in besonderen Fällen durch ein säurebindendes Mittel, das der Lösung keine alkalische Reaktion verleiht, wie z. B. Kalziumkarbonat oder Magnesia.

Ähnlich verfährt man, wenn die Diazoverbindung zum Austausch eines o-ständigen Substituenten gegen Hydroxyl neigt (vgl. S. 229f.). In diesem Fall empfiehlt es sich, außerdem die Kupplung bei möglichst tiefer Temperatur durchzuführen und jeden Überschuß an Alkali beim Lösen der Komponente zu vermeiden, eventuell durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zu neutralisieren. Bei besonders empfindlichen Diazoverbindungen, wie z. B. beim 2,4-Dinitrodiazobenzol, muß die Kupplung in mineralaurer Flüssigkeit, außerdem bei möglichst tiefer Temperatur und möglichst rasch erfolgen. Ist die verwendete Komponente nur in Ätzalkalien löslich, so löst man sie zunächst wie üblich, fällt sie aber vor Zusatz der Diazoverbindung durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure in möglichst feiner Verteilung (eventuell unter Zuhilfenahme eines Dispergierungsmittels) wieder aus.

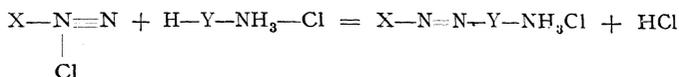
Manche Kupplungen sehr alkaliempfindlicher Diazoverbindungen gelingen am glattesten, wenn man als säurebindendes Mittel Pyridin verwendet. Das gilt insbesondere für die Darstellung sekundärer Polyazofarbstoffe mit 1-Amino-2-naphtholalkyläthern oder ihren Sulfosäuren als Zwischenkomponente (vgl. D. R. P. 450998, 453133, 476080, 478045, FRDL. XV, 521/2, XVI, 996/7).

β) Amine werden in der Regel in schwach saurer bis neutraler Lösung gekuppelt. Je nach den Löslichkeitsverhältnissen der Amine muß man dabei verschieden verfahren.

*Amine, die sowohl in Wasser als auch in verdünnten Mineralsäuren löslich sind* (z. B. m-Phenylendiamin, manche Naphthylaminpolysulfosäuren usw.), löst man in Wasser. Wenn sie zu mehrfacher Kupplung fähig sind, muß man, um diese zu vermeiden, die Diazolösung in die Komponentenlösung langsam unter Rühren einlaufen lassen. Andernfalls ist es einfacher, die Lösung der Komponente in die Diazolösung einzugießen. Bei energisch kuppelnden Diazoverbindungen beginnt die Kupplung sofort und ist nach kurzer Zeit beendet. Bei träger reagierenden Diazokörpern stumpft man die Mineralsäure mit Natriumacetat ab und, wenn die Kupplung auch dann nur langsam verläuft, neutralisiert man mit Soda und hält bis zum Schluß möglichst neutral. Bei längerer Dauer der Kupplung empfiehlt es sich, unter Eiskühlung zu arbeiten.

*Amine, die in Wasser schwerlöslich bis unlöslich, in verdünnten Mineralsäuren aber löslich sind* (die meisten unsulfierten Monamine), löst man in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure und vereinigt mit der Diazolösung wie vorstehend angegeben. Verläuft die Kupplung unter diesen Bedingungen nur langsam, so stumpft man auch hier mit Acetatlösung oder mit Soda ab, jedoch — um die Komponente nicht auszufällen — nur so weit, daß

die Lösung Kongopapier eben noch ganz schwach bläut. Da bei der Kupplung immer wieder Säure frei wird:



muß man in dem Maß, wie die Reaktion fortschreitet, Acetat oder Soda nachfügen. Um die letzten Reste der Diazoverbindung zur Kupplung zu bringen, ist es meistens notwendig, zum Schluß noch ganz zu neutralisieren; man tue dies wenn irgend möglich erst dann, wenn nur noch so wenig Komponente übrig ist, daß sie trotz ihrer Schwerlöslichkeit in der Flüssigkeit gelöst bleibt.

Bei sehr träge verlaufenden Kupplungen empfiehlt sich der Zusatz von Alkohol oder einem anderen mit Wasser mischbaren, indifferenten organischen Lösungsmittel, das die Komponente gut löst; man kann dann von Anfang an essigsauer oder neutral arbeiten. In den Fällen jedoch, wo die Komponente zur Bildung von Diazoaminoverbindungen neigt (z. B. bei *m*-Toluidin), halte man die Lösung unter allen Umständen so stark sauer als irgend möglich.

*Amine, die sich weder in Wasser noch in verdünnten Säuren lösen* (Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin u. dgl.), kuppelt man im Laboratorium am besten in einem organischen Lösungsmittel (Alkohol, Holzgeist, Aceton, Pyridin u. dgl.). In der Technik emulgiert man solche Komponenten mit Seifenlösung oder einem anderen Dispersionsmittel; dieses Verfahren ist namentlich dann gut brauchbar, wenn die Diazoverbindung sulfiert, der entstehende Farbstoff daher wasserlöslich ist.

*Sulfierete Amine* löst man in Form ihrer Alkalisalze in Wasser und fügt mindestens so viel Acetatlösung zu, als der in der Diazolösung enthaltenen und bei der Kupplung frei werdenden Mineralsäure entspricht. In die so bereitete Lösung läßt man die Diazolösung unter Rühren einlaufen. Nötigenfalls neutralisiert man teilweise oder vollständig mit Soda, um die Kupplung zu beschleunigen.

γ) *Aminophenole*, insbesondere Aminonaphtholsulfosäuren. Die Kupplungsstelle hängt hier von den Kupplungsbedingungen ab, indem in saurer Lösung die Amino-, in alkalischer Lösung die Hydroxylgruppe den maßgebenden Einfluß ausübt. Um einheitliche Farbstoffe zu erhalten, kuppelt man daher je nach dem gewünschten Resultat in ausgesprochen alkalischer oder in deutlich mineral-saurer Lösung. Zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen muß stets die erste Diazoverbindung sauer, die zweite alkalisch gekuppelt werden.

Zur sauren Kupplung löst man die Komponente in Form ihrer Alkalisalze in Wasser und fügt Salzsäure bis zur eben kongosauren Reaktion zu. Die meist entstehende Suspension gibt man zur Diazolösung und rührt in der Kälte bis zur Beendigung der Farbstoffbildung. Verläuft diese

sehr träge, so kann man sie dadurch beschleunigen, daß man die überschüssige Mineralsäure mit Natriumacetat abstumpft, jedoch nur so weit, daß die Reaktion noch schwach kongosauer bleibt.

Zur alkalischen Kupplung verfährt man wie bei Phenolen (siehe unter 1) unter Zusatz von Soda. Ist die Diazoverbindung alkaliempfindlich, so empfiehlt es sich, nur einen kleinen Teil der Soda von vornherein zur Lösung der Komponente zuzusetzen und den Rest gleichzeitig mit der Diazolösung derart einlaufen zu lassen, daß die Lösung immer schwach alkalisch bleibt. Das Eintropfen der Diazolösung soll in diesem Fall recht langsam und unter energischem Rühren erfolgen.

δ) Benzidinfarbstoffe. Bei der Herstellung gemischter Disazofarbstoffe aus Benzidin und ähnlichen Basen beachte man außer vorstehenden Gesichtspunkten noch, daß bei der Kupplung mit der ersten Komponente Bedingungen zu vermeiden sind, die zur Bildung von symmetrischen Disazofarbstoffen führen könnten. Man kuppelt daher immer zuerst mit der schwerer, dann mit der leichter kuppelnden Komponente. Besteht in der Kupplungsfähigkeit zwischen beiden Komponenten kein großer Unterschied, so wählt man bei der ersten Kupplung möglichst milde Bedingungen (schwache Alkalinität bzw. starke Acidität). Ferner läßt man entgegen dem üblichen Verfahren die Lösung der ersten Komponente unter gutem Rühren in die Tetrazolösung einlaufen und nicht umgekehrt, um die auch nur zeitweilige Anwesenheit eines Überschusses an Komponente zu vermeiden. Es läßt sich das leicht durchführen, weil die Tetrazoverbindungen des Benzidins und seiner Derivate sich bei niedriger Temperatur mit Soda alkalisch machen lassen, ohne sich zu verändern. Mit der zweiten Kupplung beginnt man selbstverständlich erst, wenn die erste völlig zu Ende und die Tetrazoverbindung ganz verschwunden ist. Die zweite Kupplung erfolgt dann in der für Monoazofarbstoffe üblichen Weise.

#### d) Aufarbeitung.

##### 1. Farbstoffe ohne Sulfo- oder Carboxylgruppen.

a) Aminoazofarbstoffe. Solche, die mehrere Aminogruppen enthalten, z. B. Kombinationen mit m-Phenylendiamin, haben im allgemeinen ausgesprochen basischen Charakter (Chrysoidin, Bismarckbraun). Sie bilden mit Mineralsäuren wasserbeständige, lösliche Salze und werden in der Regel in Form dieser Salze verwendet. Solche Salze lassen sich entweder so gewinnen, daß man die Kupplungsflüssigkeit mit der betreffenden Säure (z. B. Salzsäure) ansäuert und den Farbstoff mit einem Salz dieser Säure (z. B. Kochsalz) aussalzt. Oder aber man fällt die Farbbase durch Alkali aus, filtriert ab, löst in der gewünschten Säure wieder auf und bringt das Salz zur Kristallisation.

Aminoazofarbstoffe mit nur einer Aminogruppe (Typus des Aminoazobenzols) sind schwache Basen. Sie geben meist schwer lösliche, durch Wasser leicht hydrolysierbare Salze. Will man den Farbstoff in Form eines solchen Salzes, z. B. als Chlorhydrat, isolieren, so fällt man ihn aus der Kupplungsflüssigkeit durch einen erheblichen Überschuß an Salzsäure und wäscht nach dem Filtrieren mit verdünnter Salzsäure, nicht mit Wasser, aus. Sollen jedoch solche Farbstoffe zum Färben von Ölen, Fetten u. dgl. dienen, so müssen sie in Form der freien Basen abgeschieden werden und dürfen keine Salze enthalten. In diesem Fall macht man nach beendeter Kupplung alkalisch, saugt ab und wäscht mit Wasser gründlich aus. Eine etwaige Reinigung kann durch Umkristallisieren aus einem organischen Lösungsmittel erfolgen.

b) Oxyazofarbstoffe. Mit wenigen Ausnahmen handelt es sich hier um o-Oxyazofarbstoffe, die in Wasser und in Sodalösung unlöslich sind, die daher bei ihrer Entstehung ohne weiteres ausfallen. Solche Farbstoffe dienen entweder zum Färben von Sprit- und Zaponlacken, von Ölen, Fetten u. dgl. oder aber als Pigmentfarbstoffe zur Herstellung von Körperfarben. Im ersteren Fall ist ihre physikalische Form gleichgültig. Man kann nach beendeter Farbstoffbildung den Niederschlag abfiltrieren, mit Wasser gründlich auswaschen und trocknen. Nötigenfalls kann man den Farbstoff noch durch Umkristallisieren aus einem organischen Lösungsmittel reinigen. Pigmentfarbstoffe dagegen werden nur abfiltriert und ausgewaschen und in der Regel in Pastenform verwendet. Jede nachträgliche Reinigung oder sonstige Nachbehandlung ist daher ausgeschlossen; man muß also schon bei der Kupplung dafür sorgen, daß der Farbstoff direkt in vollkommen reiner Form und in der gewünschten feinen Verteilung ausfällt. Die letztere erzielt man, wenn sie sich nicht von selbst einstellt, indem man vor der Kupplung der Lösung der Komponente etwas Türkischrotöl zusetzt.

## 2. Farbstoffe mit Sulfo- oder Carboxylgruppen

werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Alkalisalze durch Ausfällen abgeschieden. Es ist dabei darauf zu achten, daß der Farbstoff einerseits möglichst vollständig gefällt wird, daß aber andererseits etwaige Begleitsubstanzen möglichst gelöst bleiben und daß nicht unnötig viel anorganisches Salz im fertigen Farbstoff verbleibt. Man nimmt also nicht mehr Salz als zur Fällung eben nötig ist. In manchen Fällen genügt schon das bei der Farbstoffbildung mitentstandene Salz. Meist muß man aber noch Salz zusetzen. Wenn möglich, verwendet man Salzlösung, weil man dann sicher ist, daß kein ungelöstes Salz im Niederschlag eingeschlossen wird und außerdem die Verunreinigung durch die im Kochsalz immer vorhandenen kleinen Mengen unlöslicher Substanzen vermeidet. Nur wenn der Farbstoff so leicht löslich ist, daß zu seiner Abscheidung

völlige Sättigung der Lösung mit Kochsalz notwendig ist, bedient man sich des festen Salzes. In vereinzelt Fällen kann man durch Chlorkalium oder durch Ammonsulfat eine vollständigere Fällung erzielen als durch Kochsalz. Wenn die neutralen Alkalisalze selbst in gesättigter Salzlösung reichlich löslich sind, lassen sich manchmal durch Zusatz von Säure, eventuell zusammen mit Salz, die freie Farbsäure oder ein saures Salz isolieren. Ist eine solche Farbsäure für die Verwendung in der Färberei zu schwer löslich, so kann man sie nachträglich wieder in ein Alkalisalz überführen, indem man sie unter Zusatz der nötigen Menge Alkali in möglichst wenig Wasser löst und zur Trockne verdampft. Oder man kann sie einfach nach dem Trocknen mit der eben nötigen Menge Soda vermischen; beim Anrühren mit Wasser tritt dann Salzbildung und Lösung zugleich ein.

Die größten Schwierigkeiten bietet es oft, den Farbstoff in gut filtrierbarer und auswaschbarer Form zur Abscheidung zu bringen. Meistens, aber nicht immer, ist es vorteilhaft, die Fällung bei ca. 70—80°, seltener bei Siedehitze, vorzunehmen und noch einige Zeit bei der gleichen Temperatur zu rühren. Dadurch gelingt es oft, zuerst schleimige Niederschläge in eine kristallinische oder körnige Form überzuführen. Es kann aber auch umgekehrt vorkommen, daß ein in der Kälte gut ausfallender Farbstoff in der Hitze verschmiert. Irgendwelche Regeln lassen sich darüber nicht aufstellen. Es müssen von Fall zu Fall durch Reagenzglasversuche die besten Bedingungen ermittelt werden. Außer der Fällungstemperatur und der Salzkonzentration ist für die Beschaffenheit des Niederschlags manchmal auch die Alkalinität der Lösung von Bedeutung. Es kommt z. B. vor, daß man nur aus genau neutraler Lösung eine gut filtrierbare Fällung erhält.

Hat man die Fällung in der Hitze vorgenommen, so wird man mit Vorteil auch heiß filtrieren oder absaugen; die Filtration geht dann bedeutend rascher, und etwaige Verunreinigungen bleiben eher gelöst. Nur wenn die Fällung in der Hitze unvollständig ist, kann man gezwungen sein, vor der Filtration wieder erkalten zu lassen. Zum Auswaschen benutzt man eine Salzlösung, die nach Temperatur und Salzkonzentration etwa der Fällungsflüssigkeit entspricht. Sind bei der Kupplung Nebenfarbstoffe entstanden, so kann es zu ihrer besseren Entfernung vorteilhaft sein, der Waschflüssigkeit etwas Sodalösung zuzusetzen. Läßt sich der Farbstoff auf diese Art nicht ganz von Nebenprodukten befreien, so muß man ihn durch Umlösen weiter reinigen. Man löst ihn zu diesem Zweck in heißem Wasser, filtriert wenn nötig und salzt wieder aus, indem man bezüglich Temperatur und Salzmenge ungefähr wie bei der ersten Fällung verfährt.

Der fertig ausgewaschene Farbstoff wird zur möglichsten Entfernung der anhaftenden Salzlösung scharf ausgepreßt, dann getrocknet und ge-

pulvert. Sehr schwer lösliche Farbstoffe werden jedoch besser in Pastenform aufbewahrt und nur in einer Probe der Trockengehalt bestimmt. Bei Farbstoffen mit mehreren Nitrogruppen ist das Trocknen wegen eventueller Explosionsgefahr mit Vorsicht bei mäßiger Temperatur vorzunehmen oder auch ganz zu unterlassen.

## Technische Diazotierungsvorschriften.

### Anilin.

(Toluidine, Xylidine, m-Nitranilin.)

Man verrührt mit einem Glasstab 9,3 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) Anilin in 30 cm<sup>3</sup> heißem Wasser und gibt 25 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure in dünnem Strahl zu. Man läßt etwas erkalten und gibt bei ca. 40° so viel Eis zu, daß die Temperatur auf 0° fällt und noch wenig Eis vorhanden ist. Dann versetzt man rasch unter sehr gutem Rühren mit 7 g 100%igem Natriumnitrit, als 20%ige Lösung verwendet.<sup>1</sup> Diese Lösung wird am besten durch Einstellung mit reiner Sulfanilsäure im Vorrat hergestellt.<sup>2</sup> Die Diazotierung ist fertig, wenn ein Tropfen der Diazoniumlösung sofort auf Jodkaliumstärkepapier und Kongopapier reagiert. Jede Diazotierung soll mit beiden Reagenzien verfolgt werden. Die Dauer der Diazotierung beträgt 2 Minuten, im großen  $\frac{1}{2}$  Stunde, die Endtemperatur sei rund 7°, das Gesamtvolumen 250 cm<sup>3</sup>.

Bei p-Toluidin und Chloranilin scheidet sich manchmal während des Abkühlens mit Eis etwas salzsaures Salz aus, das aber beim Diazotieren rasch verschwindet.

### p-Nitranilin.

Da das p-Nitranilin keine wasserbeständigen Salze bildet, muß die Base sehr fein verteilt zur Reaktion gebracht werden.

Man löst 13,8 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) technisches Nitranilin in 30 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 30 cm<sup>3</sup> Wasser bei 80—90° und läßt die klare Lösung in feinem Strahl unter gutem Rühren in 50 cm<sup>3</sup> Wasser und 50 g feinzerschlagenes Eis einfließen. Die Temperatur betrage am Schluß ca. 8°. Dann gibt man unter starkem Rühren *auf einmal* 7 g Natriumnitrit als 20%ige Lösung zu. Die Temperatur steigt auf 15° und die Lösung wird in wenigen Sekunden klar. Man prüft mit Kongo- und Nitritpapier. Auch im großen muß man das Nitrit sehr rasch unter die Oberfläche der Flüssigkeit zufließen lassen, da sich sonst große Mengen an Diazoaminokörper bilden.

### $\alpha$ -Naphthylamin.

Man löst 14,3 g ( $\frac{1}{10}$  Mol)  $\alpha$ -Naphthylamin in 22 g Salzsäure von 30% HCl und 100 cm<sup>3</sup> heißem Wasser und kühlt die Lösung mit 200 g Eis

<sup>1</sup> Volumprozent; 1 l = 200 g 100%iges Natriumnitrit.

<sup>2</sup> Vgl. Analytischen Teil.

auf  $0^{\circ}$  ab. Dann gibt man 60 g Salz hinzu und ferner, wenn die Temperatur auf ca.  $-5^{\circ}$  gefallen ist, 20 g 20%ige Schwefelsäure und rasch 7 g 100%iges Natriumnitrit als 20%ige Lösung. Die Diazotierung erfolgt in wenigen Minuten, wobei das schwerlösliche Sulfat des Naphthylamins in Lösung geht. Das Endvolumen beträgt rund  $800\text{ cm}^3$  und die Endtemperatur weniger als  $0^{\circ}$ .

### Sulfanilsäure.

(Metanilsäure, Naphthionsäure, Nitranilinsulfosäuren, Chloranilinsulfosäuren, Diaminostilbendisulfosäure, Primulinsulfosäure usw.)

Man löst  $17,3\text{ g}$  ( $\frac{1}{10}$  Mol) 100%ige Sulfanilsäure in  $5,5\text{ g}$  Soda und  $100\text{ cm}^3$  Wasser).<sup>1</sup> Dann versetzt man mit  $25\text{ cm}^3$  konz. Salzsäure und diazotiert unter gutem Rühren mit  $35\text{ cm}^3$  20%iger Natriumnitritlösung. Die Diazotierung dauert ca. 10 Minuten, die Temperatur darf bis  $15^{\circ}$  steigen.

Diazokörper, welche eine Sulfogruppe enthalten, sind meistens schwer löslich und fallen in der Form ihrer inneren Salze als weiße oder gelbe kristallinische Niederschläge aus. Da ferner auch viele Aminosulfosäuren sehr schwer löslich sind, ist man gezwungen, sie indirekt zu diazotieren. Man löst also mit dem sulfosauren Natron die nötige Menge Natriumnitrit und gießt diese Mischung in die Säure.

Weitere Schwierigkeiten entstehen auch dadurch, daß gewisse Amine mit sich selbst kuppeln, wie beispielsweise die Clevesäuren, für welche noch ein Überschuß von ca. 5% an Natriumnitrit nötig ist.

### Benzidin.

(o-Tolidin, o-Dianisidin.)

Man löst  $18,4\text{ g}$  ( $\frac{1}{10}$  Mol) technisch reines Benzidin in  $23\text{ cm}^3$  Salzsäure von 30% und  $100\text{ cm}^3$  Wasser bei  $70^{\circ}$ .<sup>2</sup> Diese Lösung kühlt man auf  $30-40^{\circ}$  und gibt ca. 50 g Eis zu, worauf sich ein Teil des salzsauren Salzes ausscheidet. Dann gibt man unter gutem Rühren noch einmal  $23\text{ cm}^3$  Salzsäure zu, die man aber mit etwas Wasser verdünnt. Es scheidet sich noch mehr Salz aus. Darauf läßt man rasch innert 10 Sekunden  $70\text{ cm}^3$  20%ige Natriumnitritlösung einfließen. Die Temperatur betrage  $10-12^{\circ}$  und die Lösung soll in 1 Minute klar sein. Bei zu niedriger Temperatur verschwinden die letzten Spuren von Benzidinsulfat oft erst in 8–10 Minuten. Man prüft mit Kongo- und Nitritpapier. Die Lösung ist fast neutral, aber es entstehen hier keine Diazoaminoverbindungen wie beim Anilin.

<sup>1</sup> Sulfosäuren, die als Salze vorliegen, werden natürlich nur in Wasser gelöst.

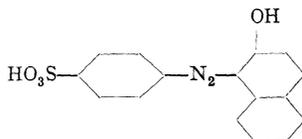
<sup>2</sup> Will man ganz klare Lösungen, so muß man schwefelsäurefreie Salzsäure verwenden.

Tolidin und Dianisidin dürfen nicht gekocht, sondern am besten unter 40° gelöst oder fein verteilt angeschlemmt werden. Im Betrieb läßt man die Lösungen mit der Hälfte der Salzsäure über Nacht stehen und gibt erst am anderen Tag das Eis und den Rest der Salzsäure zu.

### Kupplungsbeispiele.

#### Einfache Kupplungen mit einem Oxykörper.

#### Säure-orange A oder Orange II.



Man löst 17,3 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) 100%ige *Sulfanilsäure* in 6 g *Soda* und 200 cm<sup>3</sup> *Wasser* und kocht etwa vorhandenes Anilin mit dem Wasserdampf weg. Nach dem Filtrieren versetzt man mit 30 cm<sup>3</sup> konz. *Salzsäure* und kühlt auf 20° ab. Durch wenig *Eis* erniedrigt man die Temperatur weiter auf 10° und diazotiert unter 15° mit 7 g 100%igem *Natriumnitrit* bis zur bleibenden Reaktion auf Nitrit- und Kongopapier.

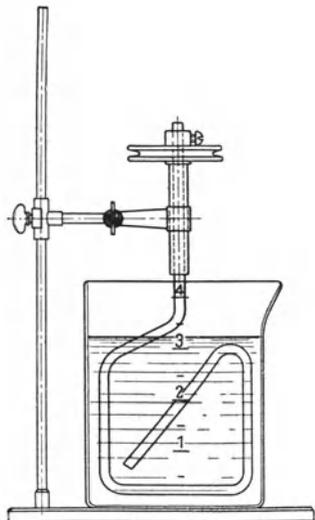


Abb. 32. Kuppelungsstutzen mit Einteilung.

Gleichzeitig löst man 14,4 g ( $\frac{1}{10}$  Mol)  $\beta$ -*Naphthol* in 15 g *Natronlauge* von 30% NaOH, 25 g *Soda* und 200 cm<sup>3</sup> *Wasser*; das  $\beta$ -*Naphthol* soll klar gelöst sein. Die Naphthollösung wird mit *Eis* auf 3° gestellt und die Suspension der Diazosulfanilsäure in dünnem Strahl dazugegeben. Dabei soll die Temperatur unter 8° bleiben. Erst nach 1 Stunde erwärmt man den gebildeten Farbstoff in einer Porzellanschale über freier Flamme zum Kochen und versetzt die kochende Lösung portionenweise mit 100 g *Kochsalz*. Der Niederschlag, der nicht ganz in Lösung gegangen war, scheidet sich nun vollkommen aus und kann bei 50° auf einer großen Nutsche leicht filtriert werden. Man

trocknet nach dem Abpressen unter der Spindelpresse bei 100°.

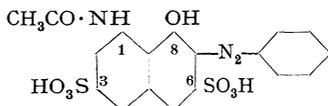
Die *Ausbeute* beträgt ca. 50 g, sie kann aber nur durch eine Vergleichsfärbung richtig ermittelt werden.

**Technische Bemerkungen:** Das Säureorange A ist wegen seiner Billigkeit und lebhaften Nuance einer der meistgebrauchten Monoazofarbstoffe. In der Technik koppelt man in sehr großen Kufen aus Pitchpine von 15000 und mehr Litern Inhalt

oder sogar in Betonkufen, die mit Steinzeugklinkern ausgelegt sind, von Dimensionen bis zu 40 m<sup>3</sup>. Die Abbildung 56, S. 355, zeigt die allgemeine Einrichtung der Technik mit der Diazotier- und Kupplungskufe, nebst dem Druckfaß (Monte-jus) und der Filterpresse. Der filtrierte Farbstoff wird nicht hydraulisch gepreßt, sondern in der Filterpresse mit Druckluft 1—3 Stunden ausgeblasen (gelüftet) und dann direkt auf Kupferblechen getrocknet. Dazu braucht man immer mehr die Vakuumentrockenschränke, welche nicht nur ein rasches Trocknen, sondern auch große Schonung der Farbstoffe ermöglichen. Die Berechnung dieses Farbstoffs ist weiter hinten ausführlich besprochen (siehe S. 357 ff.).

Man kann in diesem besonderen Fall auch etwas anders kuppeln und dadurch Soda sparen. Gewöhnlich löst man das  $\beta$ -Naphthol in der nötigen Menge Natronlauge und vermischt diese Lösung mit der fast neutralen Diazosulfanilsäure. Das  $\beta$ -Naphthol fällt sehr fein aus. Sowie alles gründlich gemischt ist, gibt man bei 0° gerade so viel Natronlauge hinzu, daß das *neutrale Natronsalz* des Säureorange entsteht. Die Kupplung verläuft augenblicklich, und man filtriert kalt ab, ohne vorher zu erwärmen. Der so erhaltene Farbstoff ist sehr konzentriert und schmilzt auf den Trockenblechen. Diese einfache Methode wurde nicht gewählt, weil die meisten Farbstoffe sich nicht so fabrizieren lassen. Das gegebene Beispiel ist dagegen bei fast allen  $\beta$ -Naphtholkupplungen anwendbar (Roccellin, Brillantorange usw. Siehe SCHULTZ: Farbstofftabellen).

#### Acetyl-H-Säure und Amidonaphtholrot G.



Man löst 35 g 100%ige H-Säure ( $\frac{1}{10}$  Mol) in 6 g Soda und 200 cm<sup>3</sup> Wasser bei 50°. Unter energischem Rühren gibt man innert  $\frac{1}{4}$  Stunde 17 g Essigsäureanhydrid hinzu, wodurch die Aminogruppe der H-Säure vollständig, gleichzeitig aber auch die Hydroxylgruppe teilweise acetyliert wird. Von der vollkommenen Acetylierung überzeugt man sich, indem man eine kleine Probe der Lösung mit Salzsäure ansäuert, mit einigen Tropfen Natriumnitritlösung versetzt und dann mit Sodalösung alkalisch macht. Ist noch viel H-Säure vorhanden, so entsteht eine Blaufärbung (Kupplung der diazotierten H-Säure mit sich selbst), in dem Maß wie die Acetylierung fortschreitet, wird die Färbung schwächer und mehr rot (Kupplung der diazotierten H-Säure mit Acetyl-H-Säure), ist gar keine unveränderte H-Säure mehr anwesend, so tritt nur Gelbfärbung infolge Nitrosierung auf. (Die Reaktion läßt sich vorteilhaft auf Filtrierpapier ausführen). Zeigt die Reaktion vollständige Acetylierung an, so gibt man 25 g kalz. Soda zu und erwärmt unter Rühren und Ersatz des verdampfenden Wassers 1 Stunde auf 90—95°. Dadurch wird der am O sitzende Acetylrest abgespalten (was man durch Titration mit Diazobenzolösung kontrollieren kann), während die Acetylaminogruppe nicht angegriffen wird.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Unterläßt man die Behandlung mit Soda, so gehen etwa 30% des Ausgangsmaterials verloren und der Farbstoff wird durch Zersetzungsprodukte der Diazoverbindung verunreinigt.

Die entstehende sodaalkalische Lösung dient direkt zur Kupplung. Die Acetyl-H-Säure läßt sich mit verschiedenen Diazoverbindungen zu sehr lichtechten, schönen und ausgezeichnet egalisierenden Azofarbstoffen kombinieren. Man erhält z. B. mit diazotiertem Anilin das wichtige Amidonaphtholrot G.

Man diazotiert 9,3 g *Anilin* ( $\frac{1}{10}$  Mol) wie S. 248 angegeben und vermischt die Diazoniumlösung mit der eiskalten sodahaltigen Acetyl-H-Säurelösung. Man salzt nach 12 Stunden mit 20% *Kochsalz* (berechnet auf das Volumen der Flüssigkeit) kalt aus. Den abfiltrierten Farbstoff preßt man gut unter der Spindel ab und trocknet bei 50°.

*Ausbeute* ca. 50 g.

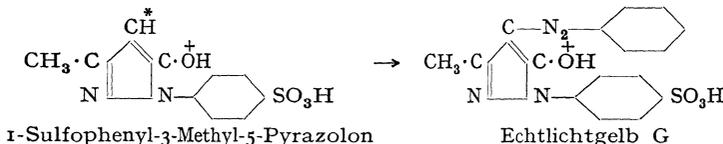
Verwendet man an Stelle des Anilins das auf S. 127 beschriebene Aminoacetanilid, dann bekommt man das prächtige, blaustichige *Amidonaphtholrot 6 B*, welches noch lichtechter ist als die G-Marke.

**Technische Bemerkungen:** Die beschriebenen Farbstoffe haben die analogen aus Chromotropsäure (Dioxynaphthalindisulfosäure 1.8.3.6) stark in den Hintergrund gedrängt. Sie sind billiger und lichtechter.

Interessant ist es, daß die Acetylierung im Betriebe nicht in Holz ausgeführt werden kann. Ganz besonders das harzhaltige *Pitchpine* bewirkt, daß die Nuance des fertigen Produkts fast immer trübe ausfällt. Daher acetyliert man in Emaillegefäßen; auch braucht man in der Technik etwas weniger Essigsäureanhydrid. Um die Verseifung des Farbstoffs zu verhindern, preßt man ihn hydraulisch und trocknet im Vakuumtrockenschrank bei 60°. Nicht nur die niedrige Temperatur, sondern auch die möglichst rasche Trocknung ist in solchen Fällen günstig.

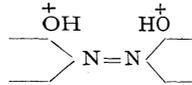
### Echtlichtgelb G von Bayer.

Das Echtlichtgelb G von BAYER ist der einfachste Vertreter der Pyrazolonfarbstoffe. Diese werden auf zwei verschiedene Arten gewonnen, einmal aus Dioxyweinsäure und Phenylhydrazinen (Tartrazin), und andererseits aus Phenylmethylpyrazolonen durch Kuppelung mit Diazoverbindungen. Der zweite Weg ist einfacher und hat daher die alte Methode in den Hintergrund gedrängt. Man stellt aus cinem gegebenen Phenylhydrazin, z. B. aus der auf S. 123 beschriebenen Phenylhydrazinsulfosäure und Acetessigester, das Pyrazolon dar (siehe S. 124) und kuppelt dieses mit diazotiertem Anilin.

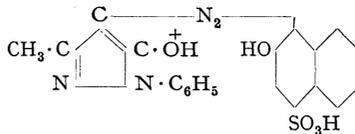


In der Formel für die Phenylmethylpyrazolonsulfosäure ist das Wasserstoffatom, welches bei der Kuppelung durch die Azogruppe ersetzt wird, mit einem \* bezeichnet. Dieses Wasserstoffatom ist in o-Stellung zu einer Hydroxylgruppe +, welche die Bildung von Kuppelungsprodukten ermöglicht. Sie wirkt genau wie die Hydroxylgruppe in Phenolen und

Naphtolen und kann in Azofarbstoffen aus o-Aminophenolen oder o-Aminonaphtolen lackbildend wirken. Es entstehen Farbstoffe vom Typus:



So entsteht z. B. aus der auf S. 192 beschriebenen 1.2.4-Aminonaphtolsulfosäure und dem Phenylmethylpyrazolon (aus Phenylhydrazin und Acetessigester) das Eriochromrot B von GEIGY, ein sehr echter Chrom-Wollfarbstoff.

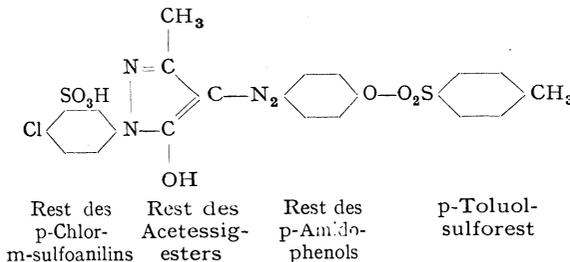


Eriochromrot B (H. HAGENBACH)

Man löst 26 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) 100%iges *Sulfophenylmethylpyrazolon* in 6 g *Soda* und 120 cm<sup>3</sup> *Wasser* und gibt darauf 30 g *Natriumacetat* hinzu. Bei 0° vermischt man mit einer *Phenyldiazoniumlösung*, bereitet aus 9,3 g *Anilin*, und rührt so lange, bis eine kleine, mit Salz gefällte Probe mit alkalischer *Resorcinlösung* keine rote Färbung mehr ergibt, was in 4—6 Stunden der Fall ist. Nun kocht man auf und salzt mit 100 g *Kochsalz* aus.

Die *Ausbeute* beträgt ca. 40 g starken Farbstoff.

Diese Pyrazolonfarben, besonders die komplizierteren, sind viel echter als das *Echtgelb* (siehe S. 257). Farbstoffe aus o-Sulfoaminen, wie z. B. p-Toluidin-m-sulfosäure oder p-Chloranilin-o-sulfosäure, gehören zu den lichtechtesten gelben Farbstoffen, welche überhaupt bekannt sind. Man kann aber die *Lichtechtheit* noch weiter erhöhen, wenn man an Stelle von Sulfophenylpyrazolonen chlorierte Phenylpyrazolone zum Aufbau der Azofarbstoffe verwendet. Die *Xylengelb* von SANDOZ sind derartige Chlorderivate, die trotz ihres ziemlich hohen Preises, gerade wegen der unerreichten *Lichtechtheit*, immer mehr gebraucht werden. Die *Variationsmöglichkeiten* sind fast unbegrenzt, und ich will nur einen Farbstoff im Formelbild wiedergeben, das *Polargelb 5 G* von GEIGY. Dieses hat untenstehende *Zusammensetzung*:



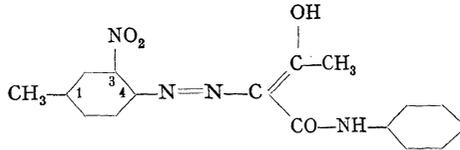
Rest des p-Chlor-m-sulfoanilins    Rest des Acetessigesters    Rest des p-Amino-phenols    p-Toluol-sulforest  
 Polargelb 5 G (RICHARD), Schweiz. Kavalleriegelb.

Man kondensiert p-Chlor-m-sulfophenylhydrazin mit Acetessigester und kuppelt das entstandene Pyrazolon mit Diazo-p-aminophenol in essigsaurer Lösung. Den gebildeten, alkaliempfindlichen Azofarbstoff behandelt man bei 70° in Gegenwart

von Soda und einem Molekül Natronlauge mit p-Toluolsulfochlorid, wodurch die Hydroxylgruppe verestert wird. Durch diese Esterbildung wird der Farbstoff gegen Alkalien gänzlich unempfindlich und gleichzeitig walkecht auf Wolle.

Technische Bemerkungen: Die Fabrikation der Pyrazolonfarbstoffe ist einfach. Man kondensiert das Arylhydrazin meistens in Emaillegefäßen, damit man möglichst wenig von der teuren Substanz verliert. Die Diazotierung und Kupplung bietet nichts Neues.

### Hansagelb G.



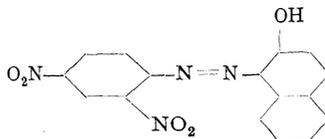
Man diazotiert 15,2 g reines 3-Nitro-4-toluidin nach der S. 236 angegebenen Vorschrift. Die filtrierte, klare Diazolösung stellt man mit etwas Eis auf 2—5°, und man stumpft mit Natriumacetat so weit ab, daß Kongopapier eben noch violett gefärbt wird.

Andererseits löst man 17,7 g reines Acetessiganilid bei ca. 50° in 300 cm<sup>3</sup> Wasser und geadesoviel Natronlauge als zur Bildung einer klaren Lösung nötig ist; man braucht etwa 12 cm<sup>3</sup> 35%ige Lauge. Man läßt erkalten und fügt 25 g kristallisiertes Natriumacetat zu; dann versetzt man vorsichtig mit verdünnter Essigsäure, bis eben lackmussaure Reaktion, aber noch keine Fällung eintritt. Darauf läßt man unter sehr gutem Rühren die klare Diazolösung tropfenweise zulaufen und rührt noch 12 Stunden weiter. Dann filtriert man den vollständig abgeschiedenen Farbstoff ab und wäscht ihn gründlich aus, zuletzt mit heißem, destilliertem Wasser. Man rührt den Filtrückstand in einer Reibschale zu einer gleichmäßigen Paste an, die zur Herstellung von Körperfarben am besten als solche mit dem Substrat vermischt wird. Man trocknet nur eine abgewogene kleine Probe zur Bestimmung des Trockengehalts.

Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ.

Technische Bemerkungen: Das Hansagelb G ist ein reines Gelb. Grünstichigere Marken erhält man, wenn man das Nitrotoluidin durch o-Nitranilin oder o-Nitro-p-chloranilin und eventuell das Acetessiganilid durch Acetessig-o- oder -p-chloranilid ersetzt. Alle diese Farbstoffe sind außerordentlich lichtecht, und sie genügen auch allen Anforderungen der Körperfarbenindustrie bezüglich Öl- und Spritechtheit. Sie gehören daher zu den wertvollsten Pigmentfarbstoffen (vgl. D. R. P. 257 488, FRDL. XI, 452 und D. P. Anm., F 33 190, FRDL. XI, 455).

### Permanentrot GG.<sup>1</sup>



<sup>1</sup> Vgl. D. R. P. 217 266, FRDL. IX, 418, R. LAUCH.

Man diazotiert 18,3 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) reines 2,4-Dinitranilin nach der S. 236 angegebenen Vorschrift und läßt die konzentriert schwefelsaure (also nicht mit Eis verdünnte) Diazolösung unter Rühren und Eiskühlung in eine Lösung von 15,5 g  $\beta$ -Naphthol in 400 cm<sup>3</sup> Alkohol so langsam einlaufen, daß die Temperatur nicht über 5° steigt. Die Kupplung beginnt sofort und ist wenige Minuten nach beendetem Zutropfen fertig. Man läßt noch 1 Stunde rühren, saugt den vollständig abgeschiedenen Farbstoff an der Nutsche ab und deckt etwa dreimal mit wenig Alkohol, bis das Filtrat in einzelnen Tropfen farblos erscheint. Dann wäscht man mit heißem Wasser bis zur völligen Neutralität gründlich aus, trocknet im Dampftrockenschrank und pulvert möglichst fein.

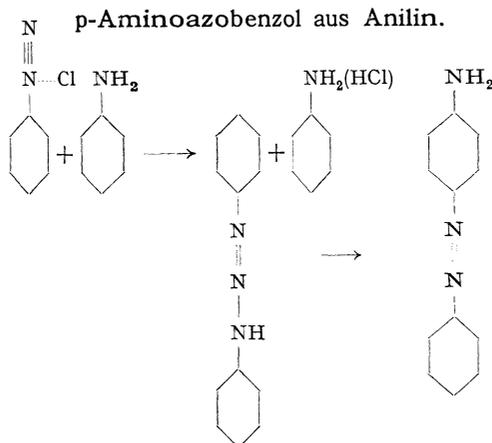
*Ausbeute:* 32–33 g (= ca. 95–98% der Theorie) leuchtend orange-rotes Pulver, das sich in Wasser gar nicht und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur sehr wenig löst.

*Technische Bemerkungen:* Permanentrot GG = Litholechtorange R ist wie Hansagelb ein sehr wertvoller Pigmentfarbstoff von hervorragender Lichtechtheit und sehr guter Öl- und Spritechtheit.

Für die Darstellung im Laboratorium ist die oben beschriebene Kupplung in alkoholischer Lösung die einfachste und sicherste Methode zur Erzielung eines vollkommen reinen Farbstoffs, der bezüglich Lebhaftigkeit der Nuance den heutigen, sehr hohen Anforderungen entspricht. Der angewandte Überschuß an  $\beta$ -Naphthol beschleunigt das Ende der Kupplung ganz bedeutend und verhindert dadurch die Zersetzung der Diazoverbindung.

Im großen verwendet man meist eine wässrige Emulsion von  $\beta$ -Naphthol, die man erhält, indem man eine Lösung von  $\beta$ -Naphthol in Natronlauge in Gegenwart eines Dispergierungsmittels wie z. B. Nekal BX (isopropyl-naphthalinsulfosaures Natrium) durch langsamen Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure ausfällt. Auf jeden Fall muß die Kupplung in mineralisarem Medium erfolgen; sonst entstehen bräunlich trübe, ganz unbrauchbare Farbstoffe.

### Einfache Kupplungen mit Aminen.



28 g ( $\frac{3}{10}$  Mol) *Anilin* werden in 350 cm<sup>3</sup> *2n-Salzsäure* gelöst, mit kaltem Wasser von außen auf ungefähr 20° abgekühlt und mit zer schlagenem *Eis* auf 0° gestellt. Darauf diazotiert man die Lösung mit 22 g technischem *Natriumnitrit*, welches zuvor in 150 cm<sup>3</sup> *Eiswasser* gelöst wurde. Die Diazotierung kann in weniger als einer Minute erfolgen. Die Lösung muß vollkommen klar bleiben, trübt sie sich, dann fehlt es an Salzsäure. Nach 10 Minuten ist die Diazotierung beendet (Prüfung mit Kongopapier und Jodkaliumstärkepapier).

Zu dieser Diazoniumlösung gibt man 31 g *Anilin*, das in 200 cm<sup>3</sup> *Wasser*, 100 g *Eis*, 40 cm<sup>3</sup> *2n-Essigsäure* und 120 cm<sup>3</sup> *2n-Salzsäure* gelöst wurde. Unter stetem Rühren tropft man nach 10 Minuten eine Mischung von 50 cm<sup>3</sup> 25%igem *Ammoniak* und 400 cm<sup>3</sup> *Wasser* derart hinzu, daß die Reaktion auf Lackmuspapier immer deutlich sauer bleibt. Man läßt das Ammoniak *unter* das Niveau der Lösung einfließen. Dauer des Zutropfens 2—3 Stunden. Nach dieser Zeit ist die Reaktion auf diazotiertes Anilin verschwunden (Prüfung mit H-Säurelösung). Der gelbe Diazoaminokörper hat sich in leicht filtrierbarer Form abgeschieden. Man filtriert ihn ab und wäscht den Niederschlag gut mit destilliertem Wasser aus. Der auf der Nutsche zusammengepreßte Niederschlag wiegt 120—170 g je nach der Dauer des Absaugens.

*Umlagerung des Diazoaminokörpers.* Der Niederschlag wird mit 140 g *Anilin* in einem Rührgefäß gemischt, worauf er sich rasch fast ganz auflöst. Das Wasser, das im Diazoaminokörper enthalten war, scheidet sich zum größten Teil auf der Oberfläche des Öls aus und kann mit einer kleinen Pipette leicht entfernt werden. Wenn das geschehen ist, gibt man 10 g *Anilinchlorhydrat* hinzu (Anilinsalz) und erwärmt die Mischung unter stetem Rühren langsam auf dem Wasserbad auf 30°. Nach 2 Stunden geht man vorsichtig auf höchstens 40° und beläßt über Nacht bei dieser Temperatur. Am andern Morgen nimmt man eine kleine Probe des Reaktionsgemisches in ein Reagenzglas und erwärmt sie auf 100°. Falls die Umlagerung beendet ist, entwickelt sich kein Stickstoff, und kein Phenolgeruch ist bemerkbar. Man kann gegebenenfalls die Mischung noch 1 Stunde auf 50° erwärmen, was aber meist nicht nötig ist.

Die ölige Mischung gießt man nun unter gutem Rühren in 200 cm<sup>3</sup> *Salzsäure* (konz.) und 300 cm<sup>3</sup> *Wasser*. Das salzsaure Aminoazobenzol fällt als graphitähnlicher Niederschlag aus und wird nach dem Erkalten auf der Nutsche zweimal mit etwas salzsäurehaltigem Wasser gewaschen (4 cm<sup>3</sup> HCl auf 100 cm<sup>3</sup> Wasser). Das so erhaltene Rohprodukt ist schon recht rein. Man kann es vorteilhaft aus viel Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure umkristallisieren, und zwar in der Art, daß man immer wieder die Mutterlauge der Kristallisationen verwendet, so daß man keine Verluste hat. Man verwendet eine 1%ige Salzsäure. Zum Umkristallisieren der oben angegebenen Menge braucht es ungefähr 3 l Wasser, die

man ungefähr viermal immer wieder (als Mutterlauge) verwendet. Man beobachtet oft, daß sich das salzsaure Aminoazobenzol zuerst rot ausscheidet, um rasch darauf in die graphitähnliche Form überzugehen.

Das reine Salz trocknet man bei 50—55°.

*Ausbeute:* 49—50 g, d. i. rund 70% der Theorie.

Die freie Base gewinnt man durch Digerieren des salzsauren Salzes mit verdünnter Sodalösung oder Ammoniak. Meist verwendet man aber zur Weiterverarbeitung das Chlorhydrat.

Die Darstellung des Aminoazotoluols verläuft nach dem gleichen Schema mit noch besserer Ausbeute.

**Echtgelb.** Das Echtgelb ist die Disulfosäure des Aminoazobenzols. Die erste Sulfogruppe tritt im wesentlichen in para-Stellung zur Azogruppe ein, und es entsteht ein gelber Wollfarbstoff, der in bezug auf Echtheit nur bescheidenen Ansprüchen genügt. Erst wenn man eine zweite Sulfogruppe einführt, die gezwungen ist, in ortho-Stellung zur Aminogruppe (oder Azogruppe) zu treten, erhöht sich die Lichtechtheit außerordentlich.

Diese Sulfurierung gestaltet sich sehr einfach. Man trägt trockenes, salzsaures Aminoazobenzol in die dreifache Menge Oleum von 25% SO<sub>3</sub> ein und rührt bei 25°, bis sich eine Probe in Soda glatt löst. Dann erhöht man die Temperatur immer unter gutem Rühren auf 40° und erwärmt so lange, bis eine Probe in viel Wasser vollkommen löslich ist, was ungefähr 5 Stunden dauert. Man gießt nun das Sulfurierungsgemisch in die sechsfache Menge Eis und salzt mit 200 g Kochsalz pro Liter das Mononatriumsalz der Disulfosäure aus. Der fleischfarbige Niederschlag wird filtriert, mit 15%igem Salzwasser gründlich gewaschen und der Filterkuchen dann in wenig Wasser angerührt. Bei 50° versetzt man mit so viel Soda, daß die Farbe rein gelb wird, wozu man je nach dem Auswaschen mehr oder weniger braucht. Man kann das Echtgelb nicht aussalzen, sondern verdampft es unter 90° direkt zur Trockne.

Die *Ausbeute* beträgt ca. 200% des Ausgangsmaterials.

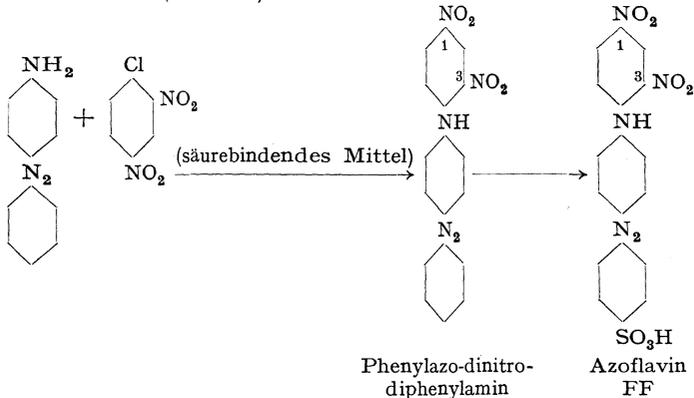
Das Aminoazobenzol wird in der Technik in großen Emaillekesseln von 300—400 l Inhalt dargestellt. Das Aussäuern erfolgt in den gewöhnlichen Holzkufen und die anilinhaltige Mutterlauge wird mit Kalk und Wasserdampf auf Anilin verarbeitet, der Verlust beträgt gegen 15%.

Das Echtgelb ist trotz gegenteiliger Behauptung nicht so lichtecht wie Tartrazin und sehr viel weniger echt als die Pyrazolonfarbstoffe, welche eine Sulfogruppe in ortho-Stellung zur Azogruppe besitzen. Das Aminoazobenzol ist ein wichtiges Ausgangsmaterial für viele Disazofarbstoffe. Wenn man es diazotiert und auf Phenole und andere Kupplungskomponenten einwirken läßt, so entstehen sekundäre Disazofarbstoffe, deren erster (die Kombination: Aminoazobenzoldisulfosäure +  $\beta$ -Naphthol) der sogenannte BIEBRICHER Scharlach ist. Daher nennt man diese Klasse von sekundären Disazofarbstoffen allgemein Farbstoffe vom Typus des BIEBRICHER Scharlachs. Die Diazotierung des Aminoazobenzols dauert mehrere Stunden. Man suspendiert das frisch dargestellte salzsaure Aminoazobenzol in der fünffachen Menge Wasser und gibt auf 1 Mol salzsaures Salz noch 150 g Salzsäure zu. Es ist also nötig, sich vor der eigentlichen Diazotierung durch Verarbeitung einer kleinen Probe bei großer Verdünnung Klarheit zu verschaffen, wieviel Natriumnitrit voraussichtlich verbraucht wird. Die Diazotierung des Aminoazobenzols erfolgt bei 10—14° und dauert im großen oft einen ganzen Tag. Die fertig diazotierte Masse soll entweder sofort verarbeitet oder dann mit Eis auf 0° gestellt werden.

Das Aminoazobenzol kann sich genau wie Anilin mit Dinitrochlorbenzol konden-

sieren. Dabei entsteht das Phenylazo-dinitro-diphenylamin, eine fast unlösliche, schön kristallisierte Substanz. Diese läßt sich nun mit Schwefelsäure-Monohydrat leicht in die Monosulfosäure überführen, wodurch ein Nitroazofarbstoff entsteht, der genau gleich zusammengesetzt ist wie das auf S. 261 beschriebene Azogelb G von WEILER-TER-MEER. Er zeichnet sich aber vor diesem durch seine vollkommene Einheitlichkeit aus und spaltet beim Kochen keine salpetrige Säure ab. Aus diesem Grunde ziehen ihn gewisse Seidenfärber dem gewöhnlichen Azogelb vor, obschon der Preis etwas höher ist.

Azoflavin FF (B. A. S. F.):



a) *Kondensation von Aminoazobenzol mit Dinitrochlorbenzol.* Man erhitzt 100 g 100%iges, aber noch feuchtes, salzsaures Aminoazobenzol, 100 g Dinitrochlorbenzol und 250 g kristallisiertes Natriumacetat unter Rühren und Rückfluß mit 600 g Alkohol von ca. 90% während 6 Stunden. Das Kondensationsprodukt scheidet sich in der Form von rotbraunen, glänzenden Kristallen aus, die heiß abfiltriert und mit etwas Alkohol gewaschen werden. Die Kristalle werden bei 100° getrocknet und wiegen dann ca. 115 g.

b) *Sulfuration.* 1 Teil des Kondensationsprodukts wird in 3 Teile Monohydrat eingetragen und bei 30° eine Stunde verrührt, worauf man die Temperatur vorsichtig auf 45° steigert. Nach 1—2 Stunden löst sich eine Probe klar in verdünnter Sodalösung auf. Nun gießt man in die sechsfache Wassermenge und salzt den Farbstoff aus. Er wird sauer abfiltriert, mit 15%iger Kochsalzlösung gewaschen und dann in wenig heißem Wasser mit der nötigen Menge Soda klar gelöst. Man salzt mit 15 Vol.-% Kochsalz aus und erhält zuerst eine gelatinöse Fällung des Natriumsalzes, welche aber rasch schön kristallinisch und leicht filtrierbar wird.

Die Ausbeute aus 100 g Kondensationsprodukt beträgt ca. 125 g starken Farbstoff. Das Azoflavin FF hat die Nuance der niedrig nitrierten Tropäoline und die große Säurebeständigkeit der höchst nitrierten Azogelb.

### Tropäolin oder Orange IV und Azogelb aus Sulfanilsäure und Diphenylamin.

Die Kupplung der Sulfanilsäure mit dem Diphenylamin ist ein interessantes Beispiel einer mineralsauren Kupplung. Es ist hier nicht möglich, in neutraler oder gar alkalischer Lösung zu arbeiten, weil die Diazosulfanilsäure durch Soda sofort zersetzt wird und sie in neutraler

Lösung überraschenderweise gar nicht reagiert. Ferner ist das Diphenylamin in Wasser ganz unlöslich, so daß man in wässrig-alkoholischer Lösung kuppeln muß. Zwar kann man unter gewissen Bedingungen auch ohne Alkohol arbeiten, aber in diesem Falle bleibt immer so viel Diphenylamin übrig, daß die Nitrierung des Farbstoffs erschwert wird. Außer dem Orange IV sind aber auch seine Nitroderivate sehr wertvoll. Ich ziehe daher die alkoholische Kupplung der wässerigen vor, besonders weil die Ausbeute besser ist und dadurch der kleine Spritverlust ausgeglichen wird.

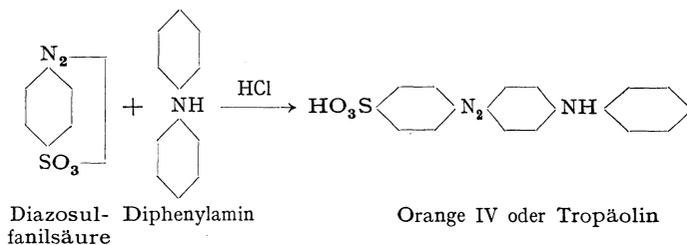
Ich habe erwähnt, daß Diphenylamin der Nitrierung hinderlich ist, in erhöhtem Maße sind es noch andere Verunreinigungen, welche das Orange IV begleiten. Will man Tropäolin in Azogelb überführen, so ist die absolute Reinheit der Tropäolinsäure unerlässlich, geringe Verunreinigungen erniedrigen die Ausbeute um 30—50%. Hat man eine reine Farbstoffsäure zur Verfügung, dann ist die Art der Nitrierung ziemlich Nebensache. Diese Operation ist dadurch interessant, daß über das Nitrosamin und Nitramin zum Nitrokörper gelangt wird. Man nitrosiert das Tropäolin mit salpetriger Säure und oxydiert mit sehr verdünnter Salpetersäure. Es bildet sich intermediär das Nitramin, welches sich unter dem Einfluß der Mineralsäure sofort in den Nitrokörper umlagert, genau wie sich das BAMBERGERSche Phenylnitramin in ortho-Nitranilin umlagert. Die gleichen Verhältnisse treffen wir beim Methylengrün (s. d.).

Das Tropäolin wird wegen seiner reinen Nuance und der genügenden Licht- und Waschechtheit oft für Wolle gebraucht. In Mischungen mit vielen Farbstoffen erhöht es deren Stärke beträchtlich. Besonders wichtig ist diese Eigenschaft in dem vielgebrauchten Säureschwarz 4 B, einer Mischung aus je ca. 45% Naphtholblauschwarz B und Naphthylaminschwarz D zusammen mit je 5% Tropäolin und Echtrot AV. Versuche, das Tropäolin hier durch andere gelbe Farbstoffe zu ersetzen, haben gezeigt, daß nur noch das Metanilgelb, welches aus Metanilsäure und Diphenylamin entsteht, die gleiche Wirkung hat. Die Verstärkung beträgt gegen 30%.

Für Seide braucht man die säurechten Azogelb, die auf mit Zinnphosphat beschwerte Seide gut ziehen. Zur Erzeugung von wasserechten Gelb- und Brauntönen sind die Azogelb unentbehrlich geworden.

#### a) Tropäolin oder Orange IV.

Man löst 52 g ( $\frac{3}{10}$  Mol) 100%ige *Sulfanilsäure* in 16 g *Soda* und 300 cm<sup>3</sup> *Wasser* und kocht etwa vorhandenes Anilin mit den Wasserdämpfen weg. Darauf filtriert man von Verunreinigungen ab und säuert mit 35 g konz. *Schwefelsäure* an. Durch Außenkühlung erniedrigt man die Temperatur auf 12° und diazotiert mit 22 g *Natriumnitrit*, das in wenig Wasser gelöst ist. Nach 1 Stunde filtriert man die schwerlösliche Diazo-



sulfanilsäure<sup>1</sup> ab, spült mit der Mutterlauge auf die Nutsche und teigt die Kristalle mit 250 cm<sup>3</sup> *Alkohol* von 90% an.<sup>2</sup> Man kühlt auf 12° und vermischt mit 38 g feinpulverisiertem *Diphenylamin*, wobei keine Farbstoffbildung eintritt. Dann bedeckt man das Gefäß mit einem Deckel aus Pappe oder einem Bleiblech und gibt unter gutem Rühren 12 g konz. *Salzsäure* zu. Die Temperatur wird 1 Stunde auf 12° gehalten, 2 auf 14° und 2 auf 18°, zum Schluß erwärmt man das Wasserbad auf 35°. Der Farbstoff, der an die Wandungen des Bechers gespritzt wird, muß mit wenig *Alkohol* heruntergespült werden. Während der ganzen Reaktion soll gar keine Gasentwicklung bemerkbar sein. Wenn möglich, rührt man noch 6 Stunden und verdünnt am andern Tag mit 1 l *Wasser* von 50°. Die unlösliche Tropäolinsäure wird abfiltriert und sehr gut mit *Wasser* ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit rein gelb abläuft. Dann nimmt man sie aus der Nutsche, wobei man die merkwürdige Beobachtung macht, daß die anscheinend ganz feste Masse, sowie sie bearbeitet wird, vollkommen flüssig wird. In der Technik ist sogar diese Erscheinung ein sicheres Kriterium für die Reinheit der Säure. Je flüssiger der aus dem festen Preßkuchen entstehende Brei ist, desto reiner ist das Tropäolin. Man teigt nun den glänzenden, graublauen Teig mit 200 cm<sup>3</sup> *Wasser* an, kocht auf und versetzt mit 30 g *Pottasche*. Das prächtig kristallisierte Kaliumsalz des Farbstoffs fällt innert 24 Stunden vollkommen aus, wird abfiltriert und bei 100° getrocknet. *Man erhält rund 75 g konzentrierte Ware.* (Das Natriumsalz ist schwer löslich und unscheinbar, weshalb es von den Färbern nicht gern verwendet wird.)

#### b) Azogelb (Indischgelb, Helianthin usw.).

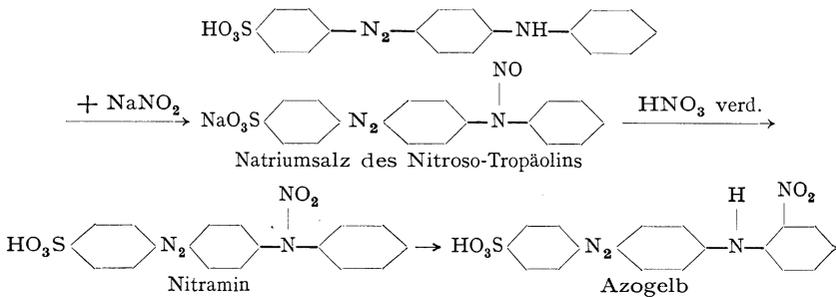
Man verrührt die frische, sehr gut ausgewaschene Tropäolinsäure mit 300 cm<sup>3</sup> *Wasser* und versetzt bei 5° mit 16 g 100%igem *Natriumnitrit*. Dabei soll man sehr langsam rühren, weil kein Schaum entstehen darf, der die nachfolgende Nitrierung hindert. Nach 2 Stunden ist das

<sup>1</sup> Diazosulfanilsäure ist in feuchtem Zustand harmlos, aber wenn sie ganz trocken ist, außerordentlich explosiv.

<sup>2</sup> Der *Alkohol* darf nicht mit Pyridinbasen denaturiert sein, *Benzol* dagegen ist unschädlich.

blaßgelbe Nitrosamin ausgefallen, und man gibt nun 40 g *Salpetersäure* von 60%  $\text{HNO}_3$  hinzu, worauf man wieder 2 Stunden rührt. Dann steigert man die Temperatur vorsichtig auf 68°. Die Masse beginnt zu schäumen, wird allmählich dunkler, und in 25 Minuten ist alles in Lösung gegangen. Man erwärmt noch 10 Minuten auf 71°, verdünnt mit 500 cm<sup>3</sup> *Wasser*, neutralisiert mit 25 g *Soda* und fällt das Azogelb mit 200 g *Kochsalz*. Es scheidet sich im Lauf eines Tages als orangeroter krümeliger Niederschlag aus, der nach 24 Stunden filtriert und gepreßt wird. Man trocknet bei 60°, da sonst Zersetzung eintritt.

Die *Ausbeute* beträgt ca. 100 g.



Die Mutterlauge ist immer stark gefärbt, denn die Nitrierung verläuft niemals glatt, sondern es bildet sich unter dem Einfluß der Salpetersäure aus dem Tropäolin zum Teil Nitro-Diphenylamin neben Diazosulfanilsäure. Die Bildung des Diazokörpers kann man leicht erkennen, wenn man einen Tropfen des Nitrierungsgemisches ganz am Anfang auf Filterpapier bringt und in den hellgelben Auslauf mit alkalischer H-Säurelösung tupft. Dabei bildet sich sofort der rote Azofarbstoff aus Sulfanilsäure und H-Säure.

Das so erzeugte Azogelb ist gegen verdünnte Mineralsäure unempfindlich, genügt aber für gewisse Zwecke des Seidenfärbers noch nicht. Durch energischere Einwirkung von mehr Salpetersäure erhält man grünlichere und vollkommen säureechte Marken.

Will man die G-Marke fabrizieren, so verfährt man etwas anders als beim gewöhnlichen Azogelb. Statt 40 g *Salpetersäure* von 60% nimmt man 90 g und beginnt die Nitrierung bei 40°. Innert 2 Stunden steigert man bis 70° und beläßt darauf während 2 Stunden, worauf der Farbstoff säureecht geworden ist. Trotzdem darf man ihn nicht ohne weiteres aufarbeiten, da er schleimig ausfällt und unfiltrierbar ist. Man gibt daher in die Nitrierflüssigkeit 100 g *Kochsalz*, verdünnt auf 1 l und rührt bei 70°, bis die ausgefallenen Flocken hellorange und pulverig geworden sind, was in 1–2 Stunden der Fall ist. Nun erst verdünnt man mit 500 cm<sup>3</sup> *Wasser* und verfährt wie beim Azogelb angegeben.

Die *Ausbeute* an Azogelb beträgt ca. 95 g.

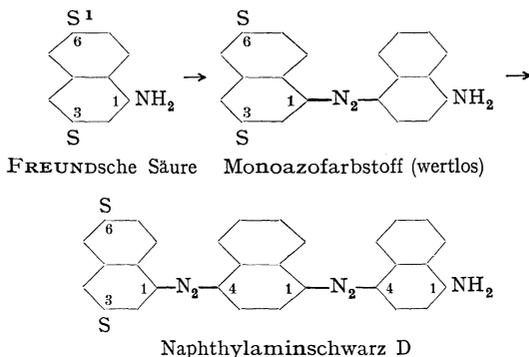
Die nitrierten Tropäoline spalten beim Lösen in heißem Wasser salpetrige Säure ab, wodurch die Kupfergeräte des Färbers angegriffen werden. Daher verlangen einige Färber salpetrigsäurefreie Azogelb, die man auf folgende Weise darstellt. Das frisch filtrierte Azogelb wird mit dem vierfachen Gewicht Wasser auf 90° erwärmt, wodurch der größte Teil der salpetrigen und Salpetersäure abgespalten wird. Nach ca. 3 Stunden gibt man noch 5% Natriumbisulfit zu, wodurch die letzten Spuren der Salpetersäure entfernt werden. Die Masse stößt rote Gase aus und schäumt ziemlich stark, weshalb man große Kufen verwenden muß. Immer gehen bei dieser Behandlung 15—20% an Farbstoff verloren (siehe auch Azoflavin FF, S. 258).

Technische Bemerkungen: Die Diazotierung und Kupplung der Sulfanilsäure erfolgt in großen emaillierten Gefäßen. Als Rührer verwendet man oft dicke Glasstäbe, welche in einen Holzbalken eingespannt sind, der aber die Flüssigkeit nicht berührt. Die Diazosulfanilsäure wird abgenutscht (siehe Abb. 26, S. 145). Statt eines emaillierten Thermometerrohres verwende ich eines aus Bambus, das sehr lange hält. Eine richtige Tropäolinsäure muß ganz dünnflüssig sein und sich mit Leichtigkeit aus dem Kupplungsgefäß herausdrücken lassen. Nach dem Auswaschen und kräftigen Ausblasen in der Filterpresse wiegt die feuchte Tropäolinsäure aus 38 kg Diphenylamin ziemlich genau 200 kg. Eine Abweichung von 10 kg mehr oder weniger zeigt, daß Verunreinigungen vorhanden sind. Der Alkohol wird aufgefangen und nach der Neutralisation mit Soda rektifiziert. Man verliert ca. 15% bei einer Operation.

Die Nitrierung erfolgt in Pitchpinekufen von ca. 2500 l Inhalt. Sie haben einen guten Abzug (siehe Abb. 56, S. 355) und halten über 1 Jahr. Die Stelle, wo man den Dampf zum Aufheizen einbläst, muß durch ein mit Holzbolzen befestigtes Brett vor dem Dampfstrahl geschützt werden.

### Sekundäre Dis- und Polyazofarbstoffe.

#### Naphthylaminschwarz D (von Weinberg, Cassella 1888).



Man löst  $\frac{1}{10}$  Mol FREUNDSche Säure vom Molekulargewicht 325 (saures Natronsalz  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{S}_2\text{NNa}$ ) in 300 cm<sup>3</sup> warmem Wasser und 5,6 g Soda. Der Prozentgehalt der FREUNDSchen Säure beträgt meist nur 75—80%, da man sie wegen ihrer Leichtlöslichkeit mit viel Kochsals ausscheiden muß. Man läßt auf ca. 30° erkalten, gibt so viel Eis zu,

<sup>1</sup> S =  $\text{SO}_3\text{H}$ .

daß die Temperatur auf  $0^{\circ}$  fällt, und versetzt mit  $30 \text{ cm}^3$  konz. *Salzsäure*. Ein Teil der Sulfosäure fällt meist aus. Unter gutem Rühren gibt man nun eine Auflösung von  $7 \text{ g}$  technischem *Natriumnitrit* innert 5—10 Minuten zu, wobei die Temperatur immer unter  $6^{\circ}$  bleiben soll. Wenn die Reaktion auf freie Mineralsäure (Kongopapier) und salpetrige Säure (Jodkaliumstärkepapier) während 5 Minuten schwach, aber deutlich ist, dann ist die Diazotierung beendet.<sup>1</sup>

Nun löst man  $14,3 \text{ g}$  reines  $\alpha$ -*Naphthylamin* in  $12 \text{ cm}^3$  konz. *Salzsäure* und  $200 \text{ cm}^3$  kochendem *Wasser* und läßt unter stetem Rühren auf ca.  $50^{\circ}$  erkalten. Dabei scheidet sich meist eine kleine Menge des salzsauren Salzes aus. Nun gießt man diese Aminlösung in dünnem Strahl in die gutbewegte Diazoniumlösung, wobei man durch vorherigen Zusatz von fein zerschlagenem *Eis* dafür gesorgt hat, daß die Temperatur unter  $5^{\circ} \text{ C}$  bleibt. Nach 3stündigem Rühren tropft man innert 2 Stunden eine Auflösung von  $10 \text{ g}$  *Soda* in die Kupplungsflüssigkeit und läßt am besten über Nacht stehen. Am andern Tag gibt man  $30 \text{ g}$  konz. *Salzsäure* hinzu, erniedrigt durch Zugabe von ca.  $300 \text{ g}$  *Eis* die Temperatur auf  $0^{\circ}$  und diazotiert den Monoazofarbstoff mit  $6,8 \text{ g}$  *Natriumnitrit*, das in  $50 \text{ cm}^3$  *Wasser* gelöst ist. Die Dauer der Diazotierung betrage 15 Minuten bei  $0$ — $5^{\circ}$ .

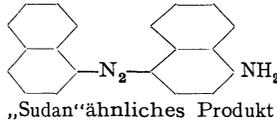
Man überzeugt sich von der vollständigen Diazotierung.<sup>2</sup> Dann versetzt man wieder genau, wie vorstehend beschrieben, mit  $14,3 \text{ g}$  *Naphthylamin* und gibt wieder nach 3 Stunden  $10 \text{ g}$  *Soda* hinzu. Nach weiteren 5 Stunden gibt man innert  $\frac{1}{2}$  Stunde noch  $35 \text{ g}$  *Soda* in  $100 \text{ cm}^3$  kaltem *Wasser* hinzu und wärmt nach einer Stunde langsam auf  $80^{\circ}$ , worauf man mit  $18\%$  *Kochsalz* (auf das Volumen bezogen) versetzt. Das Naphthylaminschwarz fällt gut filtrierbar aus und wird zum Schluß gepreßt. *Der trockene Farbstoff wiegt rund 70 g*. Eine  $4\%$ ige Färbung auf Wolle aus schwach schwefelsaurer Lösung ist tief schwarz mit etwas braunem Stich (siehe z. B. GNEHM, Taschenbuch).

**Technische Bemerkungen:** Die Darstellung des Naphthylaminschwarz D kann auf verschiedene Arten erfolgen. Viele Betriebschemiker ziehen es vor, den

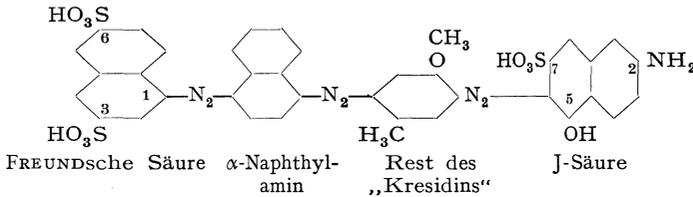
<sup>1</sup> Die FREUNDSche Säure sowie auch viele andere mit negativen Gruppen ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ) substituierten Amine geben auch bei unvollständiger Diazotierung nach kurzer Zeit die Jodreaktion, weshalb man beachten muß, daß bei fertiger Diazotierung die Reaktion innert  $\frac{1}{10}$  Sekunde eintreten muß. Für den Anfänger ist die Prüfung mit dem Sulfonreagens leichter (vgl. S. 232, Fußnote 2).

<sup>2</sup> Solche Diazokörper sind dunkel gefärbt, und es ist meistens nicht möglich, direkt mit Nitritpapier auf salpetrige Säure zu prüfen. Man bringt daher einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung oder Suspension auf ein kleines Häufchen Salz, das auf dünnem Filterpapier liegt. Durch das Salz wird die farbige Substanz ausgefällt und, wenn man das Reagenzpapier gegen die Rückseite des Filters drückt, kann man leicht sehen, ob Mineralsäure und salpetrige Säure im Überschuß vorhanden sind.

Diazokörper des Monoazofarbstoffs auszusalzen und ihn durch Filtration zu reinigen. Dies hat den Vorteil, daß auf diese Weise das unveränderte  $\alpha$ -Naphthylamin entfernt wird, wodurch vermieden wird, daß sich im Endprodukt der unlösliche reibenechte Farbstoff:



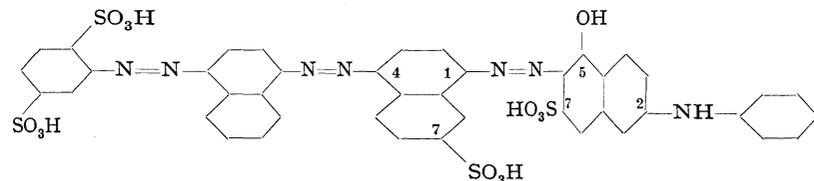
befindet. Auch wird die Nuance bei dieser Arbeitsweise entschieden reiner und voller. Besonders wichtig ist die Abscheidung dieses Diazokörpers, wenn man daraus Baumwollfarbstoffe herstellen will, da jede Verunreinigung die Weiterverarbeitung stört. So stellt man z. B. aus diesem Diazokörper durch Kupplung mit *m*-Amino-p-kresoläther und nochmalige Kupplung mit J-Säure einen sehr lichtechten Baumwollfarbstoff vom Typus der Siriusblau dar:



*Direktechviolett R*, die RR-Marke entsteht, wenn man an Stelle des Kresidins (Aminokresoläther) das *m*-Toluidin verwendet.

Das Naphthylaminschwarz gehört zu den wichtigsten Azofarbstoffen, da es sehr ausgiebig und verhältnismäßig gut lichtecht ist, wie die meisten Farbstoffe des *Biebricher Scharlachtypus*. Es ist nicht ganz kochecht, weshalb man die Lösungen, besonders wenn sie alkalisch sind, nicht unnötig kochen soll. Neben diesem Farbstoff gibt es noch eine große Anzahl ähnlicher Produkte, über welche die Lehrbücher Auskunft geben, sowie die ausgezeichneten Tabellen von SCHULTZ. In bezug auf die Fabrikation ist zu bemerken, daß man zur Lösung des  $\alpha$ -Naphthylamins keine stark schwefelsäurehaltige Salzsäure verwenden darf, da das Naphthylaminsulfat sehr schwer löslich ist. An Stelle der Soda kann man zum Abstumpfen der freien Mineralsäure bei der Kupplung vorteilhaft Natriumformiat verwenden (es ist billiger als Acetat).

### Benzolichtblau 2 GL = Siriuslichtblau G.<sup>1</sup>



<sup>1</sup> Die Benzolichtfarbstoffe kommen neuerdings unter der Bezeichnung Siriuslichtfarbstoffe in den Handel.

a) Anilin-2.5-disulfosäure —  $\alpha$ -Naphthylamin.

Die 50 cm<sup>3</sup> n-Nitrit entsprechende Menge *Anilin-2.5-disulfosäure*<sup>1</sup> (Mononatriumsalz, vgl. S. 103) wird in 150 cm<sup>3</sup> Wasser heiß gelöst, nötigenfalls filtriert und unter Rühren mit 8 cm<sup>3</sup> *Salzsäure* 30% versetzt. Man kühlt auf 0° ab und läßt 17,5 cm<sup>3</sup> 20%ige *Natriumnitritlösung* rasch einfließen. Die Diazotierung dauert etwa 15 Minuten.

Wegen der Schwerlöslichkeit des  $\alpha$ -Naphthylaminchlorhydrats erfolgt die Kupplung im Laboratorium vorteilhaft in wässrig-alkoholischem Medium.<sup>2</sup> Man verdünnt daher die Diazolösung mit dem gleichen Volumen 96%igem *Alkohol* und läßt die Lösung von 7,15 g frisch destilliertem  $\alpha$ -*Naphthylamin* in 100 cm<sup>3</sup> *Alkohol* sehr langsam in das gut bewegte Gemisch eintropfen; bei zu raschem Zusatz kann ein erheblicher Teil der Komponente vom ausfallenden Farbstoff eingeschlossen und der Reaktion entzogen werden. Man läßt den sehr dicken Brei über Nacht stehen und filtriert dann den völlig abgeschiedenen Farbstoff ab. Er bildet eine braunrote, bronzierende Paste, die zur Weiterverarbeitung nicht getrocknet wird. Dagegen muß er zur Erzielung eines reinen Endprodukts von etwa vorhandenen Mengen an unverbrauchtem  $\alpha$ -Naphthylamin befreit werden. Zu diesem Zweck löst man den Farbstoff unter Zusatz der berechneten Menge Soda in 300 cm<sup>3</sup> warmem Wasser, kühlt auf 0°, beläßt 1 Stunde bei dieser Temperatur und filtriert vom kristallinisch abgeschiedenen  $\alpha$ -Naphthylamin ab. Das Filtrat dient direkt zur Weiterdiazotierung.

b) Anilin-2.5-disulfosäure —  $\alpha$ -Naphthylamin — 1-Naphthylamin-7-sulfosäure.

Die filtrierte Lösung des Monoazofarbstoffs wird mit 22 cm<sup>3</sup> 20%iger *Natriumnitritlösung* (entsprechend 30% Überschuß<sup>3</sup>) versetzt und aus einem Tropftrichter in ein gut gerührtes, auf 10° (aber nicht tiefer) gekühltes Gemisch von 30 cm<sup>3</sup> konz. *Salzsäure* und 150 cm<sup>3</sup> *Wasser* eingetropf. Man verfährt dabei vorteilhaft in der Weise, daß man zunächst etwa den zehnten Teil der Farbstofflösung auf einmal zugibt und hierauf wartet, bis vollstän-

<sup>1</sup> Es ist unerlässlich, den Reingehalt der verwendeten Ausgangsstoffe zu bestimmen, bei der Anilindisulfosäure und der Naphthylaminsulfosäure durch Titration mit Nitrit, bei der Phenyl-J-Säure durch Titration mit Diazobenzol (siehe Analytischen Teil, S. 364—367).

<sup>2</sup> Bei sorgfältiger Arbeit gelingt es, auch ohne *Alkohol* gute Resultate zu erzielen, wenn man das  $\alpha$ -Naphthylamin in 100 cm<sup>3</sup> *Wasser* und 28 cm<sup>3</sup> 2 n-*Salzsäure* kochend löst, nötigenfalls filtriert, auf etwa 50° erkalten läßt und bei dieser Temperatur, bevor das Chlorhydrat auszukristallisieren beginnt, ziemlich rasch in die mit *Eis* versetzte Diazolösung einlaufen läßt, worauf man eine Lösung von 7 g krist. *Natriumacetat* in 20 cm<sup>3</sup> *Wasser* langsam zutropft.

<sup>3</sup> Dieser Überschuß erleichtert die vollständige Diazotierung.

dige Diazotierung eingetreten ist, was man am Farbumschlag von violett nach braun erkennt. Ist die Reaktion auf diese Art einmal in Gang gebracht, so verläuft sie bei weiterer Zugabe von Farbstofflösung leicht und rasch. Nach ungefähr 2 Stunden ist die Diazotierung beendet. Eine Probe des richtig und vollständig diazotierten Monoazofarbstoffs ergibt, mit  $\beta$ -Naphthol in sodaalkalischer Lösung gekuppelt, ein tiefes, reines Violett. Ist noch undiazotierter Farbstoff vorhanden, so resultiert eine schmutzige, stark rotstichige Nuance. In diesem Falle setzt man der Diazolösung noch 2–3 cm<sup>3</sup> 20%ige Natriumnitritlösung zu und rührt einige Zeit weiter. Nach Beendigung der Reaktion wird der Diazokörper mit 15% Kochsalz (vom Volumen der Flüssigkeit) ausgesalzen, nach Zugabe einiger Eisstückchen filtriert und mit 15%iger Kochsalzlösung dreimal gewaschen, um alle überschüssige salpetrige Säure zu entfernen. Die braungelbe Paste des Diazoniumsalzes ist vor Wärme und Licht zu schützen, weil sie sonst rasch nachdunkelt. Die Mutterlauge ist dunkel gefärbt und kuppelt nicht mehr mit  $\beta$ -Naphthol.

Zur Darstellung des Disazofarbstoffs löst man die 50 cm<sup>3</sup> n-Nitrit entsprechende Menge *1-Naphthylamin-7-sulfosäure* (CLEVE-Säure) in 150 cm<sup>3</sup> Wasser unter Zusatz der nötigen Menge Soda und säuert mit verdünnter Salzsäure wieder an bis zur schwach kongosauen Reaktion. In die entstehende Suspension läßt man den in 300 cm<sup>3</sup> Eiswasser aufgeschlämmten Diazokörper unter Rühren langsam zufließen. Gleichzeitig gibt man aus einem Tropftrichter konz. *Natriumacetatlösung* in dem Maße zu, daß die Kupplungsflüssigkeit stets schwach kongosauer bleibt. Es erfolgt sofort ein Farbumschlag nach intensiv violett. Nach 5–7stündigem Rühren stumpft man mit konz. *Natriumacetatlösung* völlig ab und läßt über Nacht stehen. Der entstandene Farbstoff muß wegen seiner leichten Löslichkeit sauer ausgesalzen werden. Man erwärmt auf 50°, setzt 20% (vom Flüssigkeitsvolumen) Kochsalz zu und stellt mit 15%iger Salzsäure stark kongosauer. Der Farbstoff fällt als blaues Pulver aus; er wird abfiltriert und zur Reinigung nochmals in 500 cm<sup>3</sup> Wasser unter Zusatz von Soda gelöst und mit 100 g Kochsalz und 15%iger Salzsäure wieder gefällt.

### c) Darstellung des Trisazofarbstoffs.

Man teigt den umgelösten Disazofarbstoff mit 75 cm<sup>3</sup> *2 n-Sodalösung* und 150 cm<sup>3</sup> Wasser an, gibt die 3,5 g reinem NaNO<sub>2</sub> entsprechende Menge *Natriumnitrit* zu und erwärmt auf 80° bis zur vollständigen Lösung. Hierauf kühlt man auf ca. 60° und läßt die klare Lösung inert  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Rühren in ein Gemisch von 30 cm<sup>3</sup> konz. *Salzsäure* und 200 cm Wasser einlaufen, dem man nach und nach 300 g Eis zusetzt, derart, daß die Temperatur immer um 8° bleibt. Es entsteht eine vollkommen klare Lösung des Diazokörpers. Diese tropft man inert 1 Stunde in eine Lösung

von 15 g *Phenyl-J-Säure* (100%ig gerechnet) in 300 cm<sup>3</sup> Wasser und 25 g *Soda* ein, die man durch Zusatz von Eis ständig auf 0° hält. (Die große Sodamenge bewirkt, daß bei der Kupplung Bikarbonat entsteht, so daß kein Schäumen durch freie Kohlensäure eintritt.) Nach beendetem Zutropfen rührt man noch 1 Stunde und läßt dann über Nacht stehen. Tags darauf erwärmt man zum Kochen, versetzt mit 15—20% Kochsalz (auf das Flüssigkeitsvolumen bezogen) und filtriert bei 80°; zum Schluß deckt man mit 5%iger Kochsalzlösung und trocknet die bronzeglänzende Paste bei 100°. Die Mutterlauge ist sehr stark gefärbt und enthält immer etwas *Phenyl-J-Säure*; dieser Überschuß ist zur Erzielung guter Ausbeuten notwendig.

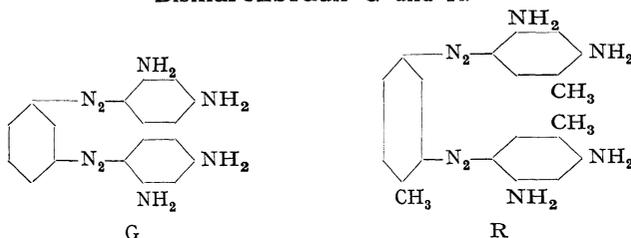
*Ausbeute* ca. 40 g.

Der Farbstoff färbt ein reines Blau, und bei richtig durchgeführter Darstellung zeigen auch die Nachzüge die gleiche, nur schwächere Nuance.

**Technische Bemerkungen:** Farbstoffe dieser Klasse fabriziert man in gewöhnlichen Azofarbeneinrichtungen, wie eine auf der Abb. 56, S. 355, schematisch dargestellt ist. Wegen der Unbeständigkeit der Diazokörper ist es nötig, so große Filterpressen zu verwenden, daß der ganze Ansatz auf einmal hineingedrückt werden kann. Es ist dann möglich, sofort nach dem Leeren der Filterpresse den Diazokörper zu verarbeiten. Auch ist es vorsichtig, diese Farbstoffe in der kalten Jahreszeit zu fabrizieren und nur ganz zuverlässige Leute mit der Arbeit zu betrauen. Ferner soll man, wenn immer möglich, mit einem kleinen Teil der Zwischenstufen ( $\frac{1}{1000}$  z. B.) die nächstfolgende Operation im Laboratorium vor der eigentlichen Fabrikation ausführen. Dadurch erspart man sich viele Enttäuschungen. Man hat auch immer die einzelnen Zwischenglieder rein als Muster in Vorrat und kann durch sorgfältigen Vergleich sofort sehen, ob die Fabrikation normal verläuft.

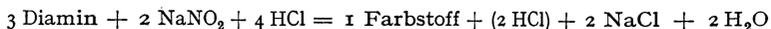
## Dis- und Polyazofarbstoffe aus Diaminen.

### Bismarckbraun G und R.



Diese Farbstoffe stellen verschieden hochmolekulare Verbindungen dar, in denen aber das Produkt, wie es oben angegeben ist, stark vorwiegt. Die in der Literatur zu findenden Rezepte sind wenig günstig, da dort immer eine saure Diaminlösung mit Natriumnitrit versetzt wird. Viel besser ist es aber, die neutrale Lösung des Diamins und Nitrits vorsichtig anzusäuern oder auch die neutrale Mischung innert 12 Minuten in die nötige Menge Salzsäure fließen zu lassen. Ferner zeigt es sich, daß man et-

was mehr Nitrit braucht, als der Reaktionsgleichung entsprechen würde:



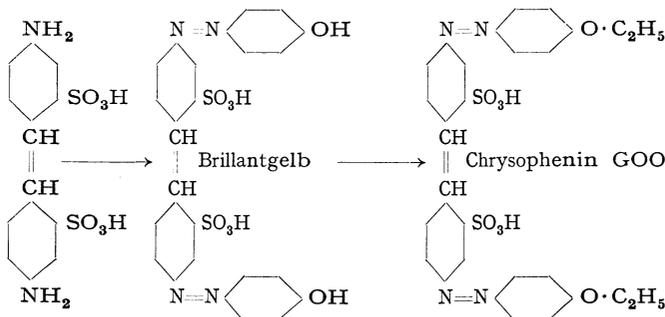
Der Überschuß beträgt beim *m*-Phenylendiamin ca. 24%, beim Toluylendiamin ca. 20%, d. h. man verwendet auf 3 Mol Diamin 2 Mol Nitrit + 24% bzw. 20% davon. Während der Farbstoffbildung verschwindet dann in beiden Fällen die Diaminbase vollständig, wie man sich durch Aussalzen einer Probe überzeugen kann.

#### Bismarckbraun R (Vesuvins R usw.).

36,6 g reines *Toluylendiamin* werden in 1 l *Wasser* bei 40° gelöst und die Lösung nach dem Erkalten mit 16,5 g 100%igem *Natriumnitrit* vermischt. Darauf stellt man das Volumen mit *Eis* auf 1600 cm<sup>3</sup> und gibt unter stetem Rühren innert 20 Minuten 60 g konz. *Salzsäure*, vermischt mit 40 cm<sup>3</sup> *Wasser*, unter das Niveau der Flüssigkeit zu. Die Lösung wird sofort tiefbraun und entwickelt ziemlich viel Stickstoff. Die Endtemperatur betrage ca. 10°. Nach 8 Stunden salzt man mit 300 g *Salz* aus, filtriert nach weiteren 3 Stunden und spült den außerordentlich leichtlöslichen Farbstoff mit seiner Mutterlauge auf das Filter. Er wird bei niedriger Temperatur getrocknet (Vakuum im Betrieb) und wiegt trocken ca. 40 g.

Die Färbungen auf Baumwolle, die mit Tannin-Brechweinstein gebleicht ist, sind waschecht, billig und voll, aber recht lichtunecht. Trotzdem verwendet man beide Braunmarken viel für Baumwolle, Seide, Papier und besonders Leder. Die Mischfarbe mit Azogelb gibt gut licht- und reibechte Brauntöne auf Möbelleder. Die G-Marke wird genau gleich fabriziert, nur fällt sie meistens nicht schön kristallisiert aus und ist daher unangenehm zum Filtrieren. Durch einen größeren Überschuß an Nitrit kann man diesen Nachteil zum Teil beheben.

#### Chrysophenin GOO.



Man löst 37 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) *Diaminostilbendisulfosäure* (100%ig) in 11 g *Soda* und 200 cm<sup>3</sup> *Wasser* und fällt nach dem Erkalten die Säure mit

50 cm<sup>3</sup> (ca. 60 g) konz. *Salzsäure* von 30% HCl aus. Durch Zusatz von *Eis* erniedrigt man die Temperatur auf 5° und diazotiert innert 2 Stunden mit 14 g 100%igem *Natriumnitrit*. Es soll zum Schluß ein kleiner, aber deutlicher Überschuß an salpetriger Säure nachweisbar sein. Nun fügt man so viel *Eis* hinzu, daß die Temperatur auf 0° fällt, und dann 20 g *Phenol*, das man mit wenig *Wasser* verflüssigt hat. In die gut bewegte Suspension von Tetrazokörper und *Phenol* stürzt man auf einmal 50 g *Soda*, welche in 200 g *Wasser* gelöst sind.<sup>1</sup> Der Eiszusatz sei so berechnet, daß die Temperatur nach dem Zusammengeben ca. 8° betrage. Es geht alles in Lösung, und nach einiger Zeit fällt ein Teil des Brillantgelbs aus. Nach 2 Stunden erwärmt man auf 70° und gibt 100 g *Kochsalz* und so viel *Salzsäure* zu, daß der Farbstoff vollkommen ausgefällt ist, ohne daß aber ein Farbenumschlag von gelb nach blau eintritt. Nach dem Erkalten filtriert man ab und saugt den Niederschlag an der Pumpe möglichst trocken. Er wiegt ca. 180 g.

*Äthylierung*: Der feuchte Preßkuchen wird mit *Wasser* auf 200 g gestellt und mit 50 g fester, kalz. *Soda* und 30 g *Natronlauge* von 35% versetzt. Die teigige Mischung füllt man in den Rühr- oder Rotierautoklaven und gibt noch 250 g *Alkohol* von 90% zu. Der Autoklav wird, wie ich es auf S. 143 f. angegeben habe, mit 40 g *Chloräthyl* beschickt und dann unter stetem Rühren 10 Stunden lang auf 100° erhitzt (Druck im Maximum 6 Atm.). Nach dem Erkalten und Öffnen verdünnt man den Inhalt mit dem doppelten Volumen 10%iger *Salzlösung* und filtriert den schön kristallisierten Farbstoff ab. Er ist, vorausgesetzt, daß die Diaminostilbendisulfosäure frei von Diaminodibenzylidisulfosäure war, ca. 20% stärker als die stärkste Handelsware.

Die *Ausbeute* beträgt rund 70 g trockenen konz. Farbstoff.

*Technische Bemerkungen*: Das Chrysophenin ist der wichtigste gelbe Direktfarbstoff. Durch seine Lichteinheit auf Wolle, Seide und Baumwolle, wie auch durch den billigen Einstandspreis ist er sozusagen konkurrenzlos. Statt mit *Alkohol* kann man auch in wässriger Lösung in Gegenwart von *Kalk* äthylieren. In beiden Fällen ist das Wesentliche, daß das gebildete Alkylderivat sofort ausfällt. Welches der beiden Verfahren besser ist, entscheidet der jeweilige Preis des *Alkohols*. Ich ziehe die *Alkoholmethode* deswegen vor, weil sie unmittelbar ein fertiges, klarlösliches Produkt von großer Stärke ergibt und weil der Druck nicht über 6 Atm. steigt, wogegen bei der *Kalkäthylierung* Drucke von 25 und mehr Atmosphären entstehen.

Chrysophenin zeigt eine charakteristische Reaktion mit *Mineralsäuren*, die es schön blau färben. Es ist wissenschaftlich dadurch bemerkenswert, daß es, obschon

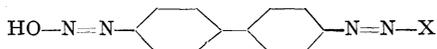
<sup>1</sup> *Phenol* kuppelt entgegen vielfacher Annahme gar nicht leicht mit Diazokomponenten. Es bilden sich oft Diazoäther, was den Eindruck erweckt, daß ein richtiger Azokörper vorliege. Wenn man aber so verfährt, wie ich es bei der Kupplung des Brillantgelbs angegeben habe, also zuerst den mineralischen Diazoniumkörper mit dem *Phenol* (auch *Kresol*) vermischt und dann *Soda* und keine *Natronlauge* zugeibt, so erhält man den Azofarbstoff in viel besserer *Ausbeute*.

keine *Auxochrome* im Sinne der *Wittschen Farbentheorie* in ihm vorhanden sind, nichtsdestoweniger ein außerordentlich starker Farbstoff ist.

Man erkennt den Endpunkt der Alkylierung des Brillantgelbs in folgender Weise: Eine kleine Probe wird in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt. Von der schwach essigsauren Lösung bringt man einen Tropfen auf Filterpapier und betupft den gelben Fleck mit 10%iger Sodalösung. Wenn die Alkylierung fertig ist, soll sich kein Farbumschlag nach rotgelb oder gar rot zeigen. Im großen zieht man von Zeit zu Zeit Muster durch einen Probehahn, auch pumpt man niemals alles Chloräthyl auf einmal in den Rührkessel, sondern nur Portionen von 10—15 kg. Die Erwärmung erfolgt mit Dampfmantel; der Kessel ist ein liegender Walzenkessel mit horizontalem Rührwerk, dessen Stopfbüchsen gut gekühlt sind, weil sonst der Alkohol das Schmiermittel sofort weglöst. Der Verbrauch an Chloräthyl beträgt 180% der Theorie.

### Benzidinfarbstoffe.

Das Benzidin kann mit allen Phenolen und Aminen, die für die Herstellung von Azofarben verwendet werden, kombiniert werden. Dabei zeigt es sich, daß nur eine der beiden Diazogruppen des Tetrazobenzidins energisch reagiert, wogegen die andere ziemlich träge ist. Dadurch ist man imstande, nicht nur Benzidinfarben, die eine einzige Phenol- oder Amino-komponente enthalten, sondern in vielen Fällen auch sogenannte „gemischte“ Benzidinfarbstoffe zu fabrizieren. Solche entstehen aber nur, wenn die erste Farbstoffkomponente nicht zu leicht reagiert, da sonst sofort neben der Zwischenverbindung:



Disazofarbstoff gebildet wird. Es würde viel zu weit führen, auch nur die wichtigsten Varianten dieser Zwischenverbindungen zu erwähnen, ich beschränke mich daher auf ganz wenige Beispiele. Besonders wichtig ist die Zwischenverbindung, die aus der einmaligen Kombination von Salicylsäure mit Benzidin entsteht. Diese ist sehr einheitlich gebildet, da die zweite Salicylgruppe nur sehr schwer nach der Sodakupplung durch einen Überschuß von Natronlauge eingeführt werden kann. Ferner gelingt es ohne Schwierigkeit, das Benzidin recht einheitlich mit dem Monoazofarbstoff p-Nitranilin + H-Säure, wie auch einmal mit H-Säure in mine-ralsaurer Lösung zu verbinden. Beide Fälle finden sich weiter hinten eingehend behandelt.

#### Die Zwischenverbindung von Benzidin mit Salicylsäure.

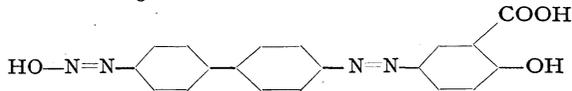
(o-Tolidin + o-Kresotinsäure).<sup>1</sup>

18,4 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) technisches *Benzidin* werden, wie auf S. 249 angegeben, tetrazotiert. Die klare Tetrazolösung gießt man rasch in eine Lösung

<sup>1</sup> Man stellt die Verbindung o-Tolidin + o-Kresotinsäure viel dar, kann dagegen die Salicylsäure nicht gut brauchen, weil Farbstoffe aus o-Tolidin + Salicylsäure sehr schwer löslich sind.

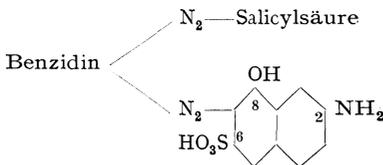
von 15 g reiner *Salicylsäure* in 40 g kalz. *Soda* und 300 cm<sup>3</sup> *Wasser* von 5°. Die orangegelbe Zwischenverbindung scheidet sich aus, und das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß ein Tropfen auf Filterpapier im farblosen Auslauf mit alkalischer H-Säurelösung keinen blauen Rand ergibt. Man rührt ruhig, bis die Reaktion auf Tetrazobenzidin ganz verschwunden ist, was bei 12° in 1 Stunde der Fall ist.

Die Diazoverbindung von der Formel:

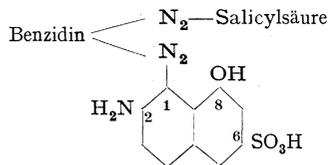


läßt sich mit vielen Aminen und Phenolen vereinigen. Einige der entstehenden Farbstoffe sind wichtig. Gibt man z. B. zu der Zwischenverbindung eine sodaalkalische Lösung von  $\gamma$ -Säure, so bildet sich das Diaminbraun M von CASSELLA. Interessant ist, daß man nur 85% der Theorie an  $\gamma$ -Säure braucht. Wenn man andererseits die Zwischenverbindung mit Essigsäure ansäuert und dann mit einer Lösung von  $\gamma$ -Säure versetzt, welche noch deutlich lackmussauer ist, so entsteht innert 12 Stunden (bei 12—28°) das wichtige Diaminechtrot F, welches sich infolge der vorhandenen Salicylsäuregruppe mit Chrombeizen walkecht auf Wolle färben läßt.

Formel des *Diaminbraun M*:

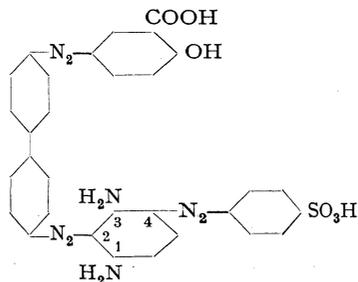


Formel des *Diaminechtrot F*:



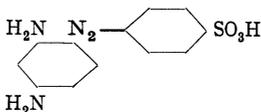
Die Diazogruppe greift bei alkalischer Kupplung in Orthostellung zur Hydroxylgruppe, bei essigsaurer Kupplung in Orthostellung zum NH<sub>2</sub> ein.

### Dianilbraun 3 GN.



Dieser Farbstoff gehört zu den meistverwendeten direkten Azofarbstoffen, da er außerordentlich stark ist. Er ist säure- und licht-

unecht. Man stellt sich zuerst den Monoazofarbstoff, das *Sulfochrysoidin G*, dar:

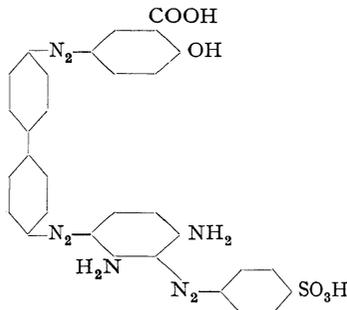


Dieses bereitet man wie folgt: 17,3 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) *Sulfanilsäure* werden wie angegeben diazotiert (siehe S. 249) und die Suspension des Diazokörpers, die schwach mineralsauer sein muß, langsam in 10,8 g reinstes *m-Phenylendiamin* getropft. Vorteilhaft säuert man das Diamin mit 5 cm<sup>3</sup> konz. *Salzsäure* an und stellt die Lösung auf 10% Diamin. Mit alkalischer H-Säurelösung verfolgt man die Kupplung auf dem Auslauf auf Filterpapier und gibt so lange Diazokörper zu, bis im Auslauf eine ganz schwache Rötung entsteht. Die Diaminbase verschwindet vollkommen, aber es ist noch kein richtiger Azofarbstoff entstanden. Nach 2 Stunden bei 5° tropft man nun sorgfältig unter stetem Rühren eine 10%ige *Sodalösung* hinzu, bis die Mineralsäure vollkommen abgestumpft ist. Man braucht dazu ca. 6 g *Soda*. Nach weiteren 3 Stunden gibt man, immer bei 5°, noch 5,5 g *Soda* innert 1 Stunde hinzu und läßt über Nacht stehen. Am anderen Morgen versetzt man mit 10 g *Soda*, die man in wenig Wasser löst, und läßt wieder 3 Stunden stehen. Es ist unbedingt nötig, die Kupplung von Sulfanilsäure und Diamin so vorsichtig vorzunehmen, da sonst der Endfarbstoff schwach wird. Das Natronsalz des Sulfochrysoidins scheidet sich zum großen Teil als hellrotbrauner, schön kristallisierter Niederschlag aus. Das Volumen der ganzen Lösung darf gegen 500 cm<sup>3</sup> betragen, soll aber nicht zu groß sein. Diese Suspension vermischt man bei 10° mit der Zwischenverbindung *Benzidin-Salicylsäure* (siehe S. 270) und rührt ruhig während 5 Stunden. Dann wärmt man vorsichtig auf 30° und läßt 12 Stunden stehen. Darauf kocht man auf und salzt den Farbstoff mit 200 g *Kochsalz* aus. Er soll rein braunrot und sehr gut filtrierbar ausfallen, die Mutterlauge enthält wenig Sulfochrysoidin. Die *Ausbeute* an trockenem Farbstoff beträgt ca. 95 g. Er färbt aber Baumwolle nur dann gleichmäßig an, wenn er mit 10% seines eigenen Gewichtes an kalz. Soda vermischt wird. Zu wenig und zu viel Soda wirken ungünstig, es liegt hier genau der gleiche Fall vor wie beim Direkt-Tief-schwarz EW (siehe S. 277).

Technische Bemerkungen: Wenn man statt *m-Phenylendiamin* das 1.2.4-Tolylendiamin verwendet, so erhält man einen ganz analogen Farbstoff, der aber etwas säureechter ist. Da bei diesem die eine p-Stelle zum Aminorest besetzt ist, so folgt daraus, daß die Formel des *m-Phenylendiamin*farbstoffs durch obiges Schema richtig ausgedrückt ist, d. h. die zweite Azogruppe greift zwischen den beiden Aminogruppen ein, und nicht in Parastellung zum NH<sub>2</sub>.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Siehe dagegen SCHMIDT und HAGENBÖCKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 2201.

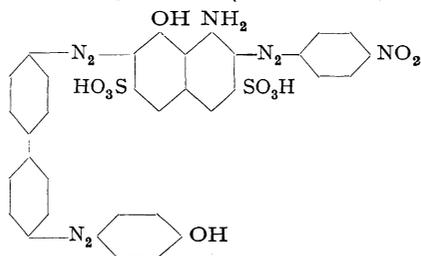
Kuppelt man dagegen das Diamin zuerst mit der Zwischenverbindung Benzidin-Salicylsäure und dann mit der diazotierten Sulfanilsäure, so erhält man einen isomeren Farbstoff von untenstehender Formel, der merkwürdigerweise ganz wertlos ist.



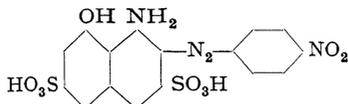
Sehr wichtig ist es, ganz reines Diamin zu verwenden, da Spuren von o- oder p-Phenylendiamin einen großen Teil der Diazosulfanilsäure und auch der Zwischenverbindung Benzidin-Salicylsäure zerstören. Die Lösung schäumt und der Farbstoff wird trübe und schwach. Bei der Verwendung reiner Materialien steigt die Ausbeute gegenüber unreiner technischer Diaminlösung um ca. 40%.

Beide Farbstoffe, sowohl jener aus Phenyl- als auch jener aus Toluyldiamin, werden zur Herstellung von Mischfarben in großer Menge verwendet.

#### Diamingrün B (von Cassella).



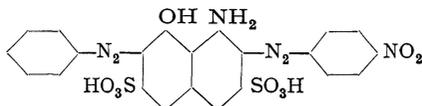
Man diazotiert 14,5 g<sup>1</sup> reines *p*-Nitranilin wie auf S. 248 angegeben und tropft zu der eiskalten klaren Diazoniumlösung 34,1 g *H*-Säure (100%ig), die in 100 cm<sup>3</sup> Wasser und 5,5 g Soda kalt gelöst ist. Die Dauer des Mischens beträgt  $\frac{3}{4}$  Stunden und man sorgt durch gutes mechanisches Rühren dafür, daß keine Brocken entstehen. Die *H*-Säure verbindet sich in 4—5 Stunden mit dem diazotierten Nitranilin, wobei ein äquivalenter Teil Salzsäure frei wird. Man läßt nun mindestens 12 Stunden stehen und versetzt am anderen Tage nach vorhergegangenem Aufwärmen auf 50° mit 20 g Natronlauge von 30% NaOH und 40 g Soda. Der Monoazofarbstoff von der Formel



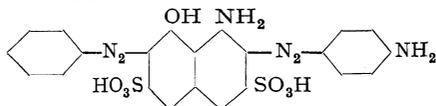
<sup>1</sup> Statt theoretisch 13,8 g; dieser kleine Überschuß ist nötig, da bei der langen Dauer der Kupplung etwas Diazoverbindung zerstört wird.

geht mit schön blauer Farbe in Lösung und wird nun mit 200 g *Kochsalz* ausgefällt. Nach einigen Stunden scheidet sich das glänzende Natronsalz in leicht filtrierbarer Form aus, worauf es abgenutscht und gepreßt wird. Die Mutterlauge ist stark blau gefärbt, gibt aber auch beim Sättigen mit *Kochsalz* keinen brauchbaren Farbstoff mehr und wird darum weg-  
geworfen.

Wenn man, statt den Farbstoff aus *p*-Nitranilin abzuschneiden, diesen in soda-alkalischer Lösung mit der berechneten Menge an diazotiertem Anilin bei 5° kuppelt, dann erhält man das wichtige *Naphtholblauschwarz B* (C) von der Formel:

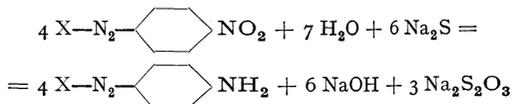


Man verzichtet in diesem Fall auf die Abscheidung des Monoazofarbstoffs: ein Überschuß an diazotiertem Anilin wirkt schädlich. Durch Aussalzen bei 90° mit 15% *Kochsalz* erhält man das *Naphtholblauschwarz B* schön bronzeglänzend. Beiläufig sei erwähnt, daß man durch Reduktion des *Naphtholblauschwarz B* mit  $\text{Na}_2\text{S}$  bei 25° einen wertvollen dunkelgrünen Azofarbstoff erhält, das *Azodunkelgrün*, von nachstehender Formel:



Der Farbstoff wird nach 3 Stunden bei 50° mit 15% *Kochsalz* und wenig Schwefelsäure ausgefällt. Er ist in Bikarbonat schwer löslich; die Mutterlauge ist stark gefärbt.

Ganz allgemein ist folgendes zu bemerken: Farbstoffe aus *p*-Nitranilin lassen sich mit der berechneten Menge Schwefelnatrium sozusagen quantitativ zum *p*-Phenylendiamin-Azofarbstoff reduzieren. Dadurch erhält man neue Aminoazofarbstoffe, die man noch einmal diazotieren und mit andern Komponenten vereinigen kann. Die gleichen Aminoazofarbstoffe erhält man aber auch durch Verseifen der Acetyl-*p*-phenylendiaminfarbstoffe.<sup>1</sup>

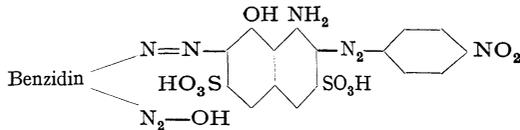


Das Natronsalz löst man in 500 cm<sup>3</sup> *Wasser* und 40 g *Soda* bei 80° auf und läßt unter fortwährendem Rühren auf 20° erkalten. Dann gibt man so viel *Eis* hinzu, daß die Temperatur auf 4° fällt. Ein Teil des Farbstoffs scheidet sich in feiner Verteilung wieder aus. Zu dieser Suspension tropft man eine Lösung von Tetrazobenzidin, die wie auf S. 249 angegeben, dargestellt wurde, und zwar wird so lange von der Benzidinlösung zugegeben, bis ein Tropfen auf Filterpapier im Auslauf mit alkalischer H-Säurelösung einen schwachen, aber deutlichen blauen Rand ergibt. Diese Färbung verschwindet am Anfang immer wieder, so daß man noch mehr Tetrazo-

<sup>1</sup> Auch Formyl- und Oxalyl-*p*-phenylendiamine werden verwendet (vgl. S. 92).

lösung zugeben muß. Man braucht im ganzen gegen 18,6 g *Benzidin*, und die Bildung der Zwischenverbindung bedarf  $\frac{1}{2}$  Stunde.

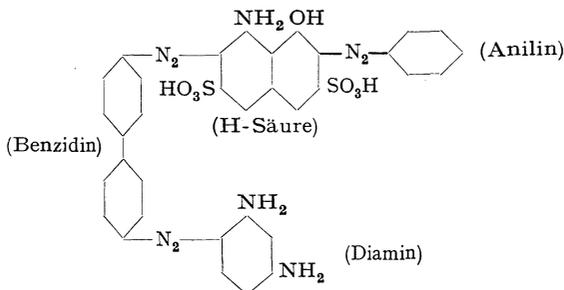
*Formel der Zwischenverbindung:*



Zu dieser Verbindung gibt man 12 g mit wenig Wasser geschmolzenes *Phenol* und beläßt 3 Stunden auf  $10^\circ$ , worauf man langsam auf  $30^\circ$  geht und über Nacht stehen läßt. Darauf erwärmt man auf  $60^\circ$  und gibt so viel *Natronlauge* von 30% NaOH zu (ca. 40 g), daß alles glatt in Lösung geht.<sup>1</sup> Nun versetzt man mit 150 g *Kochsalz* und tropft so lange verdünnte *Schwefelsäure* zu, bis der Farbstoff ausgefallen ist (prüfen durch Tupfen auf Filterpapier). Man filtriert ab, preßt und trocknet bei  $90^\circ$ . Die *Ausbeute* beträgt ca. 110g starke Ware. Statt *Natronlauge* zu verwenden, kann man auch auf  $90^\circ$  erwärmen und heiß mit 300 g *Kochsalz* aussalzen, erhält aber keinen so starken Farbstoff.

*Technische Bemerkungen:* Das Diamingrün B ist trotz seiner mäßigen Lichtechtheit einer der meistgebrauchten grünen Farbstoffe für Baumwolle. Es dient zum Färben der Isolierschicht der Kupferdrähte bei Telephon- und anderen Leitungen und zur Herstellung von Mischfarben. Wenn man an Stelle des Phenols die Salicylsäure verwendet, so muß man diese an erster Stelle kuppeln, da sie sich in diesem Fall nicht gut mit Benzidin an zweiter Stelle kombinieren läßt. Es entsteht dann das *Diamingrün G*, das aber viel weniger gebraucht wird, denn die Bildung des Farbstoffs verläuft nicht so glatt, und der Preis ist infolgedessen bedeutend höher. Man heizt in der Technik immer durch Einblasen von Dampf und kann solche Farbstoffe nicht pressen, da sie einfach durch die Preßtücher hindurchgetrieben werden.

#### Direkt-Tiefschwarz EW (von Bayer).

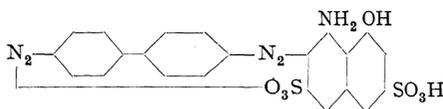


Beim Diamingrün B haben wir eine mineralsaure Kupplung der H-Säure mit p-Nitranilin kennengelernt und gesehen, daß sich diese

<sup>1</sup> In Gegenwart von Holz oder reduzierenden Substanzen darf man dagegen Nitro-Azofarbstoffe nicht mit Lauge behandeln!

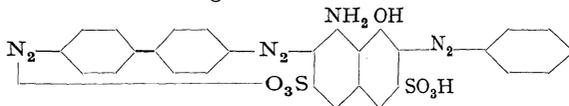
Komponenten sehr leicht zu einem Monoazofarbstoff vereinigen, indem die Diazogruppe in ortho-Stellung zur Aminogruppe eingreift. Das Benzidin kuppelt nun bedeutend weniger energisch, und man ist genötigt, die freiwerdende Mineralsäure fortwährend abzustumpfen. Entgegen den Angaben der Patentliteratur ist es nicht möglich, diese Reaktion in essigsaurer Lösung vorzunehmen, weil die H-Säure in Gegenwart von Natriumacetat sofort in ortho-Stellung zum Hydroxyl kuppelt. Diese Tatsache hat Anlaß zu vielen Patentstreitigkeiten gegeben, die aber alle zugunsten des Patentinhabers der mineral-sauren Kupplung entschieden wurden.

a) Die Zwischenverbindung:



Man diazotiert 19,2 g 100%iges *Benzidin*, wie auf S. 249 angegeben, und stellt die Temperatur auf 10—12°. In diese Tetrazolösung tropft man innert 1 Stunde die *filtrierte* Lösung von 34,1 g *H-Säure*, gelöst in 5,5 g *Soda* und 300 cm<sup>3</sup> Wasser. Die H-Säurelösung soll deutlich lackmus-sauer reagieren. Man rührt, immer bei 12°, während 3 Stunden und tropft nun sehr vorsichtig eine Lösung von 5,5 g *Soda* in 60 cm<sup>3</sup> Wasser in 2 Stunden hinzu, wobei die mineral-saure Reaktion keinen Augenblick verschwinden darf. Nach weiteren 3 Stunden bei 12° tropft man, wenn nötig, noch so viel verdünnte *Sodalösung* hinzu, daß die Reaktion auf Kongopapier schwach, aber deutlich ist, und läßt über Nacht an einem kühlen Orte stehen. Die Reaktion auf Tetrazobenzidin (mit H-Säurelösung) und ebenso jene auf H-Säure (mit diazotiertem Nitranilin) im Auslauf auf Filterpapier ist nach 12 Stunden vollkommen verschwunden. Die Zwischenverbindung hat sich als pulveriger Niederschlag ausgeschieden.

b) Die Zwischenverbindung



Man diazotiert 8,8 g reines *Anilin*, wie auf S. 248 angegeben, und gibt die Diazoniumlösung bei 5° zu der ersten Zwischenverbindung. Wenn nötig, gibt man etwas Eis hinzu. Zu der gut bewegten Mischung stürzt man eine Lösung von 26 g *Soda* in 120 g kaltem *Wasser*. Man beobachtet, daß einen Augenblick alles in Lösung geht, worauf sich die neue Zwischenverbindung vollkommen ausscheidet. Man darf nicht zu viel Soda verwenden, weil sonst ein Teil der Zwischenverbindung in die H-Säure neben das Hydroxyl kuppelt. Die Kupplung kann durch Tüpfelproben leicht im Auslauf auf Filterpapier verfolgt werden. Die Reaktion auf Diazobenzol

verschwindet manchmal nicht vollständig, so daß man nach 15 Minuten zur Darstellung des Farbstoffs schreitet.

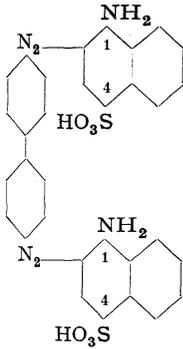
Zu der zweiten Zwischenverbindung gibt man 11 g reinstes *m*-Phenylendiamin, gelöst in wenig Wasser, welches sehr rasch mit der Diazoverbindung kuppelt. Immer geht dabei ein Teil des gebildeten Farbstoffs in Lösung. Nach 1 Stunde bei 14° wärmt man vorsichtig auf 50° und gibt noch 10 g Soda zu. Dann versetzt man mit 120 g Kochsalz und säuert unter stetem Rühren mit ca. 20 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure an, bis der Farbstoff vollständig ausgefallen ist. Er ist bei 50° in 10%iger Kochsalzlösung und Bikarbonat unlöslich, aber nur, wenn er nicht vorher aufgekocht wurde. Das Produkt läßt sich ausgezeichnet filtrieren und wird nach dem Pressen bei 100° getrocknet. Die Ausbeute beträgt ca. 100 g starken Farbstoff. Damit er richtig auf Baumwolle zieht, muß er mit 6% seines Gewichts an Soda gemischt werden.

Mit *m*-Toluyldiamin statt Phenylendiamin erhält man das Tief-schwarz V, welches eine etwas röttere Nuance besitzt. Auch hier ist es nötig, nach dem Aufwärmen etwas Soda zuzugeben, damit ein gut filtrierbares Produkt entstehe.

Technische Bemerkungen: Das beschriebene Baumwollschwarz ist das größte Direktschwarz der Farbentechnik. Es dient zum Färben von allen organischen Materialien, wie Baumwolle, Halbwolle, Leder usw. Man stellt es in den größten Azoeinrichtungen dar und verwendet dazu nur reinste Ausgangsmaterialien. Durch Benutzung des aus Wasser umkristallisierten *m*-Phenylendiamins von READ HOLLIDAY erhält man die höchsten Farbstoffausbeuten und Produkte, welche bis zum letzten Nachzug rein schwarz ausziehen. Es gehörte in die sogenannte Schwarzkonvention, welche die großen Farbwerke schlossen, um die Preise auf einem erträglichen Niveau zu halten. Die Preise für höchstkonz. Ware, die häufig nur mit 3% Salz und 5% Soda verdünnt war, betragen 3 Fr. per Kilogramm, sogar oft weniger.

### Kongorot.

Man diazotiert 18,4 g technisches Benzidin, wie auf S. 249 angegeben, und vermischt diese Lösung mit 50 g 100%igem Naphthionat und 50 g Natriumacetat, die in 200 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst sind. Die Temperatur wird während 1 Stunde auf 5° belassen, dann steigert man langsam auf 20° und läßt 5 Stunden bei dieser Temperatur stehen. Darauf geht man auf 30°, rührt 24 Stunden lang und steigert am 3. Tage bis auf 55°. Wenn die Kupplung 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Tage gedauert hat, kocht man auf und versetzt mit 40 g gebrannter Magnesia, wodurch das schwerlösliche Magnesiumsalz des Kongorots gefällt wird. Dieses filtriert man und wäscht es gründlich aus. Die Verunreinigungen werden so vollkommen entfernt. Das gewaschene Magnesiumsalz teigt man mit 500 cm<sup>3</sup> kochendem Wasser an und versetzt es mit 15 g Soda, wodurch die Magnesia als Karbonat gefällt und der Farbstoff als Natronsalz gelöst wird. Die heiße Lösung wird filtriert, der Magnesit mit Wasser gewaschen und aus dem Filtrat das Kongorot mit 15 Volum-% Kochsalz



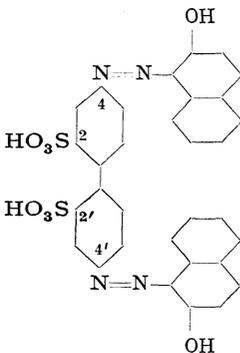
gefällt. Der Farbstoff fällt hellrot aus und ergibt nach dem Trocknen eine *Ausbeute* von ca. 70 g.

Technische Bemerkungen: Das Kongorot, der erste Benzidinfarbstoff überhaupt, wird trotz seiner großen Säureempfindlichkeit viel gebraucht, denn es wird an Schönheit von keinem Direktfarbstoff übertroffen. Es wurde nur noch von zwei oder drei Fabriken erzeugt, da die Preise keinen Gewinn mehr erlaubten. Man bezahlte für Handelsware, welche ca. 60% Salz enthielt, nur 70 Cts. pro Kilogramm.

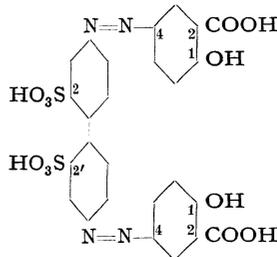
Im großen verfährt man bei der Kupplung oft etwas anders als im Laboratorium. Man kann die Kupplung außerordentlich beschleunigen, wenn man das Naphthionat bei 85° mit der Tetrazolösung des Benzidins mischt, wobei sehr gutes Röhren unerlässlich ist. Man fabriziert in diesem Falle kleine Fabrikationsansätze, kann dafür aber 8—romal im Tage ansetzen. Das überschüssige Naphthionat wird oft regeneriert.

Neben dem Kongorot spielt das *Benzopurpurin 4 B* aus *o-Tolidin* und Naphthionsäure eine große Rolle. Hier kann man nicht heiß kuppeln, da die Tetrazoverbindung des *o-Tolidins* zu leicht zersetzlich ist. Dieser Farbstoff ist etwas weniger säureempfindlich als Kongorot und wurde, wie jenes, besonders im Orient viel gebraucht. Es zeigt sich, daß in den industriearmen Ländern des Mittelmeers, mit ihrer Atmosphäre, die frei ist von schwefeliger und Schwefelsäure, derartige Färbungen viel solider sind als bei uns.

### Säureanthracenrot G und Chromocitronin.



Säureanthracenrot G  
(A. G. f. A.)



Chromocitronin (D. H.)

Die Benzidindisulfosäure ist so schwer löslich, daß man sie indirekt diazotieren muß. Man löst sie in Soda oder Natronlauge und läßt das Natronsalz, gemischt mit Natriumnitrit, in die Säure fließen.

*Säureanthracenrot G*. 34,4 g *Benzidin-2.2'-disulfosäure* (100%ig) werden in 300 cm<sup>3</sup> *Wasser* und 11 g *Soda* warm gelöst und bei 20° mit 14 g *Natriumnitrit* (100%ig) vermischt. Diese Lösung läßt man in 60 cm<sup>3</sup> *Salzsäure* von 30%, 200 cm<sup>3</sup> *Wasser* und 100 g *Eis* einfließen. Dabei darf die Temperatur

ohne Schaden auf 25° steigen. Die Diazotierung ist in wenigen Minuten vollendet. Die Tetrazoverbindung vermischt man mit 30 g  $\beta$ -Naphthol, welches man genau in den gleichen Mengenverhältnissen von Wasser, Natronlauge, Soda und Eis gelöst hat, wie beim Säureorange A angegeben wurde. Die Aufarbeitung schließt sich jener des Säureorange an. Es kann nun aber vorkommen, daß sich die Tetrazobenzidindisulfosäure als schwer löslicher, grob kristallisierter Niederschlag ausscheidet, welcher sich nicht mit der alkalischen Naphthollösung verbindet. Man ist in diesem Falle genötigt, die Tetrazoverbindung eiskalt mit so viel Natronlauge zu behandeln, bis sich das lösliche Natronsalz des Diazotats bildet. Dieses kuppelt augenblicklich mit dem  $\beta$ -Naphthol. Säureanthracenrot G ist ohne Beizen walkecht auf Wolle.

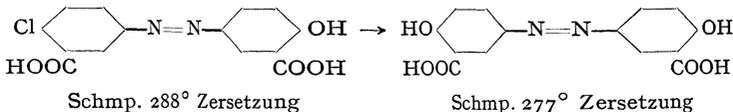
*Chromocitronin* (D. H.). Man vermischt die Tetrazolösung der Benzidindisulfosäure mit 32 g reiner *Salicylsäure*, welche in 80 g *Soda* und 200 cm<sup>3</sup> *Wasser* bei 5° gelöst ist. Der gebildete Farbstoff wird nach 12 Stunden kalt mit 20% *Kochsalz* abgeschieden, stark gepreßt und bei 60° getrocknet.

In diesem Fall ist es unnötig, die sich unter Umständen ausscheidende Tetrazoverbindung aufzulösen, weil das Chromocitronin selbst sofort in Lösung geht. Dagegen ist es, besonders im großen, sehr angezeigt, den fertigen Farbstoff vor dem Aussalzen zu filtrieren, damit er beim Kattundruck, in welchem er starke Verwendung findet, die Druckwalzen nicht verschmiert. Die Holzkufen splintern immer ziemlich viel Holz ab, was dem Drucker oft lästig wird. Chromocitronin ist ein schöner, gelber Farbstoff, dessen Chromlack sich durch Licht-, Wasch- und Chlorechtheit auszeichnet. Es dringt infolge seiner großen Löslichkeit tief in den Baumwollstoff ein, so daß dünne Stoffe als beidseitig bedruckt erscheinen.

### Besondere Methoden.

#### Eriochrom Flavin A<sup>1</sup>

(nach dem D. R. P. 278613, FRDL. XII, 323).



Eine Lösung von 17 g 100%iger *Chloraminobenzoessäure*, wie man sie z. B. nach S. 162 erhält, wird mit 30 cm<sup>3</sup> *Salzsäure* von 30% HCl angesäuert und mit *Eis* auf ungefähr — 2° gekühlt. Dazu fließen innert einiger Minuten 7 g *Natriumnitrit* (35 cm<sup>3</sup> 20%ige Lösung). Die Diazoniumlösung bleibt bei richtiger Herstellung des Ausgangsmaterials farblos und klar. Man vermischt sie mit einer Lösung von 15 g *Salicylsäure* (10% Überschuß) in 15 cm<sup>3</sup> *Natronlauge* von 30%, 40 g *Soda* und 300 cm<sup>3</sup> *Wasser*. Nach 2 Stunden ist die Kupplung beendet, worauf man auf 80°

<sup>1</sup> Dissertation A. KERN, Zürich 1921.

erhitzt und mit 15% des Volumens an *Kochsalz* und so viel *Salzsäure* versetzt, daß der Farbstoff ausfällt. Man filtriert ab und preßt unter der Spindelpresse.

Der so erhaltene Farbstoff ist wertlos und wird direkt weiterverarbeitet. Man füllt den zerkleinerten Kuchen in den Rotierautoklaven (siehe S. 338), gibt 50 cm<sup>3</sup> *Natronlauge* von 30% und 200 g *Wasser* hinzu, sowie 1 g *Kupfersulfat*. Darauf erhitzt man den wohlverschlossenen Autoklaven unter stetem Drehen während 10 Stunden auf 140° (Druck 4 Atm).

Nach dieser Zeit ist das Chlor durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Man filtriert nun die rein rotbraune Lösung vom Kupferoxyd ab und fällt bei 80° die Azosalicylsäure mit 15%iger *Salzsäure* aus. Sie ist in Wasser unlöslich. Die *Ausbeute* beträgt ca. 90—95% der theoretisch möglichen, also rund 28 g Azosalicylsäure. Es können leicht aus 156 g reiner Chlorbenzoesäure 230 g reine Azosalicylsäure erhalten werden, wogegen bei unreinem Ausgangsmaterial und unrichtiger Reduktion der Nitroverbindung die Ausbeute auf weniger als die Hälfte fallen kann.

Man färbt die in Wasser unlösliche Substanz auf Wolle, indem man 1 g in Ammoniak löst und darauf mit Essigsäure deutlich ansäuert. Die Färbung wird mit Natriumbichromat nachchromiert, wodurch sie voller und vollkommen kochecht wird.

Technische Bemerkungen: Die Azosalicylsäure ist ein typisches „Verlegenheits“produkt, indem dem Chemiker die Aufgabe gestellt war, die großen Mengen an Abfall-o-Chlorbenzoesäure zu verwerten, die bei der Fabrikation des o-Sulfobenzaldehyds entstanden. Die Firma Geigy hatte gegen 30000 kg dieses Produkts auf Lager, bevor es C. METTLER gelang, das Problem zu lösen. Die Azosalicylsäure ist der echtste gelbe Chromazofarbstoff der Salicylsäure und erreicht das vorher beschriebene Chromocitronin, welches aber auf Wolle nicht egalisiert. Der o-Kresotinsäurefarbstoff ist gegenüber dem Salicylsäurederivat gegen 25% stärker auf Wolle.

Die Substitution des Chloratoms durch Hydroxyl erfolgt unter katalytischer Mitwirkung des Kupferoxyds. Statt des Oxyds kann man ebensogut „Zementkupfer“ oder feinverteiltes „Blattkupfer“, sogenanntes „Naturkupfer“, verwenden.

### Sonnengelb G aus p-Nitrotoluol.

Man trägt 100 g *p*-Nitrotoluol in 280 g 25%iges *Oleum* ein und erwärmt unter stetem Rühren mittels eines Eisen- oder Glasrührers bis auf 100°. Die Sulfurierung soll innert 20 Minuten beendet sein; wenn nötig, gibt man noch etwas rauchende Schwefelsäure zu. Eine in Wasser gegossene Probe darf gar nicht mehr nach *p*-Nitrotoluol riechen und muß vollkommen klar löslich sein.

Sowie die Sulfuration beendet ist, läßt man die Temperatur auf ca. 40° fallen und gießt die Mischung auf 300 cm<sup>3</sup> *Wasser* und 300 g *Eis*. Darauf salzt man die Sulfosäure in der Form ihres Natronsalzes mit

250 g *Kochsalz* aus, filtriert nach dem Erkalten und preßt gut aus. Es ist vorteilhaft, während der Fällung ununterbrochen mechanisch zu rühren und den Niederschlag auf der Nutsche mit 15%iger *Kochsalzlösung* zu decken, damit der größte Teil der Schwefelsäure entfernt werde. Der Preßkuchen wiegt ca. 220 g.

*Kondensation zum Sonnengelb.* Man löst den Preßkuchen in ca. 400 cm<sup>3</sup> *Wasser* und so viel *Soda*, daß die Reaktion neutral ist, worauf man das Volumen auf 1000 cm<sup>3</sup> und die Temperatur auf 65° stellt. Unter stetem Rühren vermischt man innert 15 Minuten mit der Nitrotoluolsulfosäure 200 g *Natronlauge* von 35% und steigert die Temperatur vorsichtig auf 69°. Es ist ungünstig, die Lauge zu rasch zuzugeben, da sich sonst dicke Klumpen von unlöslichem Natronsalz bilden, die der Kondensation entzogen werden. Nun rührt man ununterbrochen zuerst 1 Stunde bei 70°, darauf 1 Stunde bei 74° und zuletzt 1 Stunde bei 76°, wobei man es vermeidet, daß lokal die Temperatur höher steigen kann. Dies erreicht man am besten durch Erwärmen auf einem Wasserbad.

Nach dieser Zeit ist die Kondensation beendet, und man neutralisiert die Suspension des Farbstoffs mit ca. 220 g konz. *Salzsäure*, in der Art, daß die Farbe nicht nach braunschwarz umschlägt. Nach dem völligen Erkalten filtriert man ab und trocknet bei 80°.

Die *Ausbeute* beträgt ca. 170 g reinen Farbstoff.

*Bemerkungen:* Die Kondensation der Sulfoderivate des p-Nitrotoluols wurde zuerst von JOHANN WALTHER zufällig beobachtet; im Verlauf der Untersuchungen hat man dann gefunden, daß je nach der Art der Reaktion etwas verschiedene Farbstoffe entstehen, die gelber oder röter ausfallen können. Kondensiert man etwas energischer, z. B. mit etwas mehr *Natronlauge* und bei etwas höherer Temperatur, dann werden die Töne etwas grünstichiger. Man kann auch durch vorsichtige Oxydation mit Natriumhypochlorit noch grünstichigere Farbstoffe erhalten (*Sonnengelb* 3 G, *Polyphenylgelb* 3 G).

Durch Reduktion dieser Farbstoffe erhält man bedeutend röttere Nuancen, die bis nach *Rotorange* gehen können. Wenn man z. B. den obenerhaltenen Farbstoff nur teilweise neutralisiert und nach der Kondensation mit 40 g *kristallisiertem Schwefelnatrium* direkt reduziert (z. B. 1 Stunde bei 75°) und darauf wie oben angegeben aussäuert, so erhält man das *Mikadoorange R*, einen recht gut lichtechten Baumwollfarbstoff.

Alle derartigen Produkte haben eine gemeinsame Eigenschaft, nämlich, sie färben aus neutralem Bad im Gegensatz zum *Chrysophenin* Wolle und Seide gar nicht an, dagegen zeigen sie auf vegetabilischen Fasern eine bemerkenswerte Licht- und sogar Waschechtheit. Sie dienen auch zum Färben von Papier. Die Konstitution dieser Farbstoffe ist nicht mit Sicherheit bekannt, dagegen geben sie alle bei der energischen Reduktion, z. B. mit Zinkstaub und *Natronlauge*, oder ammoniakalischem Schwefelammonium ein Gemisch von Diaminostilben- und Diaminodibenzylsulfosäure. Im großen stellt man diese Farbstoffe vorteilhaft in kleinen armierten Betonkufen mit armiertem Betonrührer dar, welche viele Jahre unverändert halten. Auch Kupfer ist sehr geeignet, jedoch meist zu teuer.

## E. Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.

### Auramin 00

(nach TRAUGOTT SANDMEYER).<sup>1</sup>

Man erhitzt in dem auf Abb. 36 a und b dargestellten Rührkessel 127 g ( $\frac{1}{2}$  Mol) 4.4'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan (siehe S. 132) 32 g Schwefel, 70 g Chlorammonium und 1000 g reines Kochsalz auf 110°. Es ist unerlässlich, daß alle Substanzen sehr fein gemahlen sind und kein Wasser enthalten. Man steigert die Temperatur innert 2 Stunden auf 130°,<sup>2</sup> wobei man einen raschen Strom trockenen Ammoniakgases aus einer Bombe in den Apparat leitet. Durch das Gas wird der Rest der Feuchtigkeit weggeführt und bei ca. 140° beginnt eine lebhaftere Schwefelwasserstoffentwicklung, die je nach dem Tempo des Ammoniakstromes 10 bis 15 Stunden dauert. Man steigert die Temperatur unter stetem Rühren innert 5 Stunden auf 175° und absorbiert den Schwefelwasserstoff mit einer konz. Natronlauge. Auch ist es vorteilhaft, durch Drosselung des eintretenden Gases einen kleinen Überdruck von ca.  $\frac{1}{5}$  Atm. zu erzeugen (Manometer!). Das Tempo des Ammoniakstroms entspreche ca. 5 Blasen pro Sekunde. Das Ammoniak muß vor der Verwendung durch eine Waschflasche mit 50%igem Kali und durch zwei Türme geschickt werden, welche mit Ätznatronstücken gefüllt sind.<sup>3</sup>

Wenn die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, öffnet man den Kessel und schöpft die braungelbe, pulverige Masse in eine große Porzellanschale. Man übergießt das Pulver mit 3 l Wasser, um das Kochsalz herauszulösen. Nun filtriert man den Farbstoff ab und löst ihn in ca. 1,5 l Wasser von 60°. Höher darf man nicht gehen, weil sich das Auramin leicht zersetzt. Die geklärte Lösung, deren Rückstand aus wenig Schwefel und etwas MICHLETSchem Keton besteht, fällt man nun mit 1 l der durch das Auslaugen erhaltenen Kochsalzlösung, wobei das Auramin in schönen goldglänzenden Blättern erhalten wird. Die Ausbeute an reinem, trockenem Farbstoff kann bis 155 g betragen. Er färbt Baumwolle, die mit Tannin und Brechweinstein gebeizt ist, rein gelb an.

Technische Bemerkungen: Das Auramin ist das wichtigste basische Gelb und wegen seiner außerordentlich reinen Nuance sehr geschätzt. Die Fabrikation erfolgt in Ölbadkesseln, die sehr genau geheizt werden müssen, da die kleinste Abweichung die Ausbeute erniedrigt. Man arbeitet auch mit FREDERKING-Kesseln, welche eine sehr genaue Regulierung gestatten. Eine sehr große Rolle spielt die Reinheit des Kochsalzes. Spuren von Chlorkalzium oder Chlormagnesium, wie sie in jedem Siedesalz vorhanden sind, wirken schädlich. Das beste Salz ist das galizische Stein-

<sup>1</sup> Obiges Auraminverfahren trägt in der Patentliteratur den Namen Feer. Der wirkliche Erfinder ist SANDMEYER. D. R. P. 53 614, FRDL. II, 60.

<sup>2</sup> Ölbad ca. 25° höher.

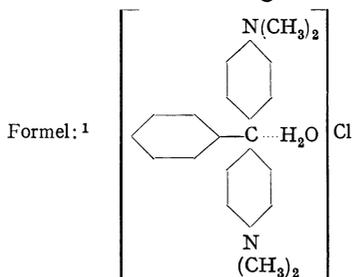
<sup>3</sup> Ammoniak kann nicht mit Chlorkalzium getrocknet werden, alle Amine verbinden sich damit.

salz, das sozusagen chemisch rein ist. Die Trocknung des Ammoniak erfolgt in Türrchen, die mit Ätznatron gefüllt sind. Man leitet nur so viel Ammoniak ein, daß ein Überdruck von  $\frac{1}{2}$  Atm. entsteht, und pumpt mit einer Zirkulationspumpe das Ammoniak im Kreislauf über das bewegte Salzgemisch. Der Schwefelwasserstoff wird absorbiert und kommt als Schwefelnatrium in den Reduktionsbetrieb. Die Ausbeuten steigen bei richtig geleitetem Betrieb bis auf 132%, d. h. man erhält aus 100 kg Tetramethyl-diamino-diphenylmethan bis zu 132 kg reines, 100%iges Auramin. Die Ausbeutebestimmung ist hier sehr schwer, da nur ganz wenige Personen imstande sind, die Ausfärbungen auf tannierter Baumwolle exakt zu beurteilen. Daher ist man dazu übergegangen, diesen Farbstoff nicht zu färben, sondern ihn mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad zu hydrolysieren und darauf das Ammoniak, nach dem Versetzen mit Natronlauge, abzudestillieren und in Normal-Salzsäure aufzufangen, worauf man zurücktitriert. In vielen Fabriken färbt man aber das Auramin zusammen mit einer genau bekannten Menge eines blauen basischen Farbstoffs, weil das so erhaltene Grün viel leichter zu beurteilen ist.

Neben dem Auramin 00 fabriziert man nur noch das *Auramin G*, welches aus Monomethyl-ortho-Toluidin erhalten wird. Es ist noch reiner und grünstichiger als die Marke 00. Das Produkt aus Diäthylanilin wird nicht fabriziert, weil es beim Aussalzen so harzig ausfällt, daß die Aufarbeitung unmöglich ist.

Auramin dient im größten Maßstab zum Färben von Baumwolle und vor allem für Papier. Die schwedischen Zündholzfabriken verbrauchen allein gegen 8 Waggons pro Jahr zum Färben der gelben Zündholzschachteln.

### Malachitgrün.



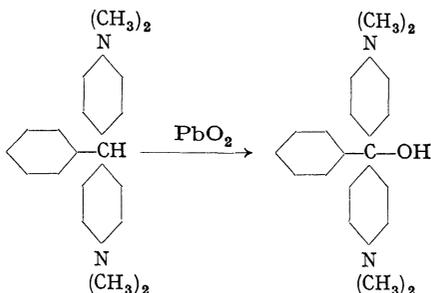
#### a) Leukomalachitgrün.

In einem Kolben von 300 cm<sup>3</sup> erhitzt man 36,3 g ( $\frac{3}{10}$  Mol) *Dimethylanilin* mit 24 g ( $\frac{2}{10}$  Mol) *Salzsäure* von 30% und 10,6 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) *Benzaldehyd* während 12 Stunden unter Rückfluß. Damit nicht zu viel Aldehyd oxydiert wird, verschließt man den Kühler mit einem Wattebausch. Es ist nötig, während der ganzen Reaktion kräftig zu rühren. Nach dieser Zeit ist der Benzaldehyd fast ganz verschwunden; man versetzt mit 12 g kalz. *Soda* und treibt das überschüssige Dimethylanilin ab. Es kann leicht regeneriert werden. Die zurückbleibende Leukobase des Malachitgrüns wird nach dem Erkalten von dem Wasser abgegossen, pulverisiert und noch einmal gewaschen.

Die *Ausbeute* an Trockenware beträgt ca. 24 g.

<sup>1</sup> Die Formel des Malachitgrüns ist schematisch gegeben, entsprechend dem Vorschlag in *Helv. Chim. Acta* I, 210 (1918).

## b) Oxydation der Leukobase zum Farbstoff.



16,5 g ( $\frac{1}{20}$  Mol) reine *Leukobase* werden in 300 cm<sup>3</sup> *Wasser* und 20 g konz. *Salzsäure* gelöst und mit *Eis* auf 400 cm<sup>3</sup> und 0° gestellt. Zu der stark bewegten Lösung gibt man *auf einmal* eine *Superoxydpaste* aus genau  $\frac{1}{20}$  Mol *Bleinitrat* (= 16,5 g).<sup>1</sup> Nach 2 Stunden versetzt man mit einer Lösung von 25 g *Glaubersalz*, wodurch das Blei als unlösliches Sulfat gefällt wird, und filtriert ab. Die Farbstoffbase wird nun mit ca. 15 g kalz. *Soda* ausgefällt und abfiltriert. Sie fällt meistens harzig aus.

Die *Ausbeute* an Trockenware beträgt ca. 16 g oder gegen 100% der Theorie.

*Kristallisation des Malachitgrüns.*

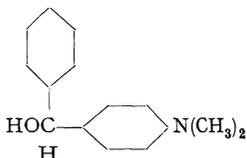
Die Kristallisation gelingt im Laboratorium nicht leicht, da zur Erzeugung schöner Kristalle große Mengen benötigt werden. Man löst 120 g *Base* (oder besser ein Vielfaches davon) in 72 g kristallisierter *Oxalsäure* und 300 g destilliertem *Wasser* und filtriert kochend von Unreinigkeiten ab. Darauf fügt man zu der heißen Lösung eine möglichst konz. Lösung von 7 g *Ammoniumoxalat* und läßt vor Zug geschützt stehen. Am besten ist es, wenn man die Flüssigkeit zur Kristallisation in ein großes Gefäß mit heißem Wasser stellt, damit sie sich langsam abkühlt. Man läßt nun innert eines Tages die Temperatur auf 70° fallen und filtriert die schönen Kristalle ab. Die Mutterlauge scheidet beim Abkühlen eine weitere Menge unreineren Farbstoff aus. Malachitgrün II des Handels.

Die *Ausbeute* beträgt aus 1 Teil *Base* bis 1,45 Teile *Oxalat* oder 145% des Ausgangsmaterials.

**Technische Bemerkungen:** Das Malachitgrün ist noch heute ein sehr großes Produkt und dient zum Färben von zinnbeschwerter Seide, von Wolle und von Papier. Mit anderen Farbstoffen zusammengefärbt, liefert es reine Mischöne von großer Billigkeit, aber mäßiger Echtheit. Es wird auch im Seiden- und Baumwollendruck verwendet, aber hier genügen die Echtheitseigenschaften modernen Ansprüchen nicht mehr, so daß der Verbrauch zurückgeht.

<sup>1</sup> Über deren Herstellung siehe S. 133.

Die Kondensation erfolgt nur noch mit Mineralsäure, und das alte Chlorzinkverfahren ist seit langem verlassen. Auch das DOEBNERSche Verfahren, das von Benzotrichlorid ausgeht, wird nicht mehr ausgeübt. Die Kondensation wird mit Salz- oder Schwefelsäure vorgenommen. Salzsäure soll rascher kondensieren, erfordert aber Emailleapparate, während die schwefelsaure Kondensation in homogen verbleiten Gefäßen ausgeführt werden kann. Wichtig ist ferner, daß man nicht zu viel Säure verwende, weil die Kondensation dadurch zum Teil in anderer Richtung verläuft. Es entsteht als Nebenprodukt das Benzhydrol von der Formel:



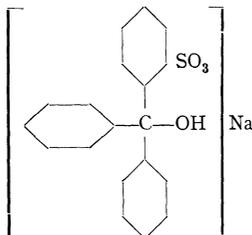
welches natürlich keinen Farbstoff geben kann.

Immer werden im großen verschiedene Fraktionen gewonnen, da die Kunden ganz verschiedene Ansprüche an die äußere Form (Aspekt) stellen. Das Oxalat des Malachitgrüns hat die Formel  $2 \times C_{23}H_{24}N_2 + 3 \times C_2H_2O_4$ . Die Kristallisation dauert bei Mengen von 1–6 m<sup>3</sup> mehrere Tage, und es werden oft Kristalle von großer Schönheit erhalten. Der Zusatz von Ammoniumoxalat als Kristallisationsbeförderer erinnert an ähnliche Verhältnisse der Alkaloidchemie und ist rein empirisch gefunden worden. Weitere Angaben siehe unter Xylenblau.

Durch Kondensation von Benzaldehyd bzw. o-Chlorbenzaldehyd mit Äthylbenzylanilin, Sulfurierung der entstehenden Leukobase mit Oleum und Oxydation der Leukosulfosäure mit Bleisuperoxyd erhält man das *Lichtgrün SF gelblich* bzw. das *Erioviridin B* (GEIGY). Beide Farbstoffe sind wenig lichtecht; trotzdem werden sie wegen ihrer lebhaften Nuance noch viel verwendet.

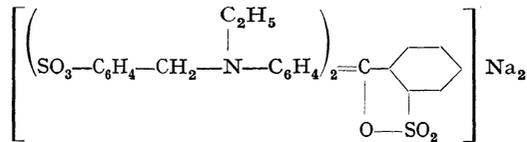
### Xylenblau VS (von Sandoz).

Das Xylenblau gehört zu der Gruppe der sogenannten Patentblau, das sind sulfurierte Triphenylmethanfarbstoffe, welche gegen Alkali echt sind. Diese Produkte haben alle das charakteristische Merkmal, daß die Sulfogruppe in ortho-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom steht. Die allgemeine Formel ist also:



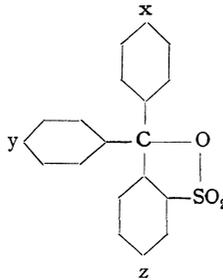
T. SANDMEYER hat zuerst den Zusammenhang zwischen Konstitution und Alkalibeständigkeit klar erkannt, und sein Erioglucin von untenstehender Formel ist der erste Farbstoff, der in Erkenntnis dieser wichtigen Tatsache hergestellt wurde.

## Erioglaucin A von T. SANDMEYER



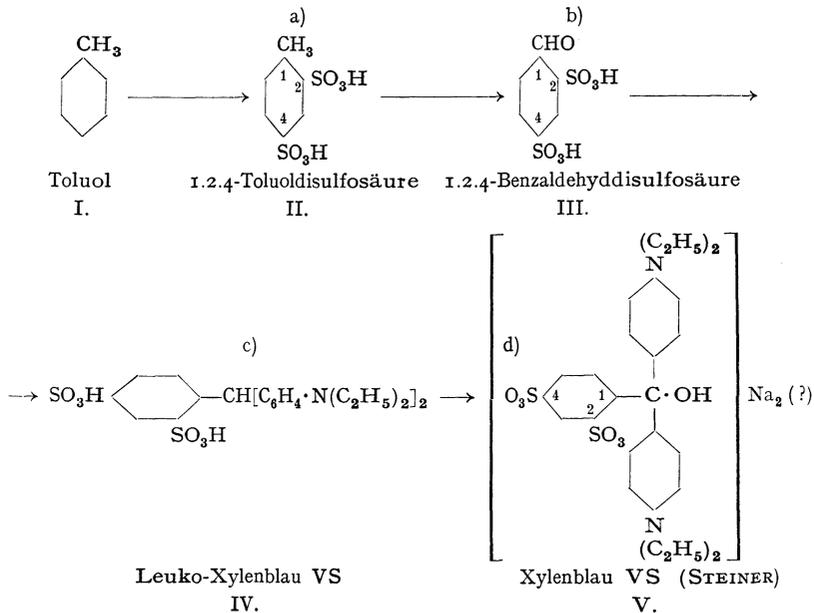
aus Äthylbenzylanilinsulfosäure und 1,2-Benzaldehydsulfosäure

Wahrscheinlich bildet sich zwischen dem Carbinolhydroxyl und der Sulfogruppe ein inneres Anhydrid, und dieses bedingt die gänzliche Beständigkeit gegen Soda und Natronlauge. Diese Annahme ist nicht aus der Luft gegriffen, sondern deshalb wahrscheinlich, weil Farbstoffe von der Formel



ganz unlöslich sind.

\* \* \*



## a) Toluoldisulfosäure. II.

Man vermischt 46 g ( $\frac{1}{2}$  Mol) reines *Toluol* mit 80 g *Schwefelsäuremonohydrat* in der Weise, daß man zu dem siedenden Toluol innert  $\frac{1}{4}$  Stunde die Säure zutropft und dann noch 1 Stunde auf  $125^\circ$  erhitzt. Das Toluol ist nun vollständig verschwunden; man kühlt auf  $30^\circ$  ab, worauf man innert  $\frac{1}{2}$  Stunde unter sehr gutem Rühren 220 g *Oleum* von 66%  $\text{SO}_3$  hinzutropft. Dann erwärmt man 4 Stunden auf  $125^\circ$ , wodurch alles Toluol in die Disulfosäure übergeführt wird. Darauf verdünnt man die Mischung mit 400 g *Schwefelsäure* von  $66^\circ$  Bé und bringt die Flüssigkeit in einen Porzellanbecher mit gutem Eisenrührwerk.

## b) Benzaldehyddisulfosäure. III.

Unter stetem Rühren versetzt man in kleinen Portionen mit 125 g 80%igem *Manganschlamm*.<sup>1</sup> Die Dauer der Zugabe betrage 2—3 Stunden und die Mischtemperatur ca.  $25^\circ$ . Sowie alles gemischt ist, rührt man noch 3 Stunden bei  $30^\circ$  und erwärmt dann langsam auf  $120^\circ$ . Bei dieser Temperatur wird die Masse so dick, daß man meistens nicht mehr rühren kann. Die dunkle Farbe des Mangandioxyds macht allmählich einer hellgrauen Platz. Im Laboratorium gelingt es selten, die Oxydation vollständig bis zum Verschwinden des Dioxyds fortzusetzen, und man muß abbrechen. Nach 12stündigem Stehen verdünnt man mit 2 l *Wasser* und versetzt so lange mit gelöschtem *Kalk*, bis die mineralsaure Reaktion vollkommen verschwunden ist. Dagegen darf Lackmus nicht stark gebläut werden, weil das überschüssige Alkali die Aldehydsulfosäure zerstört. Den Gipsbrei versetzt man nun mit konz. *Sodalösung*, bis eine abfiltrierte Probe keinen Niederschlag auf weiteren Zusatz von Soda gibt. Darauf filtriert man vom Gips und Manganoxyd ab, wäscht gut aus und teigt, wenn möglich, den Gips noch einmal an und filtriert zum zweiten Male. Die ganz schwach alkalisch reagierende geklärte Lösung dampft man im Vakuum auf 250 cm<sup>3</sup> ein und filtriert, wenn nötig, von etwas ausgeschiedenem Gips und Manganoxyd ab. Die Ausbeutebestimmung kann in der Weise erfolgen, daß man eine abgemessene Probe in Gegenwart von Natriumacetat so lange mit einer essigsäuren Phenylhydrazinlösung von bekanntem Gehalt versetzt, bis eine ausgesalzene Probe nicht mehr auf weiteren Zusatz von „Hydrazin“ reagiert. Es entsteht mit diesem Reagens sofort eine intensive Gelbfärbung. Die Bestimmung ist nicht sehr genau.

---

<sup>1</sup> Der Manganschlamm wird auf  $\text{MnO}_2$  berechnet, d. h. man verwendet genau 100 g  $\text{MnO}_2$  in der Form von sogenanntem Manganschlamm, dem Abfallprodukt der Saccharinfabrikation, das die ungefähre Formel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  besitzt. Über die Bestimmung siehe im Analytischen Teil.

## c) Kondensation zum Leukokörper. IV.

Die gesamte Lösung wird mit 45 g *Schwefelsäure* 66° Bé und 100 g reinem *Diäthylanilin* während 2 Tagen unter Rückfluß gekocht, darauf macht man mit ca. 100 g 30%iger *Natronlauge* stark laugenalkalisch und treibt das überschüssige Amin mit Wasserdampf ab. Die alkalische Lösung wird nötigenfalls filtriert und dann mit ca. 50 g konz. *Schwefelsäure* deutlich angesäuert. Im Verlaufe von 24 Stunden fällt das innere Salz des Leukokörpers in der Form von feinen, weißen Nadeln aus, die abfiltriert und mit Wasser gründlich gewaschen werden. Sie werden bei 80° vollkommen getrocknet und wiegen ca. 70 g.

## d) Oxydation zum Farbstoff. V.

Diese Oxydation schließt sich eng an jene des Malachitgrüns an. Man löst 50 g *Leukokörper* in Wasser unter Zusatz von 8 g kalz. *Soda* bei Siedehitze, weil sich die schwer lösliche Leukoverbindung in kalter Soda fast nicht löst. Die Reaktion soll genau neutral auf Lackmus sein. Man stellt die Lösung auf 1000 cm<sup>3</sup> und 0°, worauf man unter sehr kräftigem mechanischem Rühren auf einmal eine Mischung von 15 g konz. *Schwefelsäure* und genau 22 g 100%iger *Bleisuperoxydpaste* beifügt (siehe S. 133). Man beläßt 1 Stunde bei 0—5°, wärmt dann auf 80° und filtriert vom Bleisulfat ab. Die Lösung verdampft man auf 600 cm<sup>3</sup>, vorteilhaft im Vakuum, und gibt 50 g *Kochsalz* zu. Im Verlaufe eines Tages fällt der Farbstoff schön kristallisiert aus, er wird abfiltriert und mit wenig gesättigter *Kochsalzlösung* gedeckt. Man trocknet ihn in einer kleinen Porzellanschale, nachdem man zu den Kristallen einige Tropfen konz. Ammoniak gegeben hat, um die Reste der Mineralsäure abzustumpfen.

Die *Ausbeute* an konz. Farbstoff ist ca. 32 g.

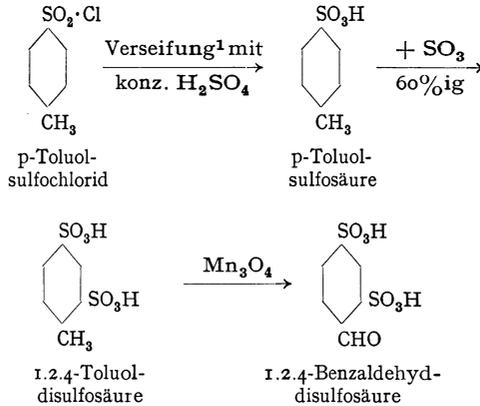
Sorgt man dafür, daß das Volumen der vom Bleisulfat abfiltrierten Flüssigkeit nicht mehr als ca. 1 l beträgt, so kann man den Farbstoff aus der reinblauen Lösung durch Zusatz von 20% *Kochsalz* — auf die Flüssigkeitsmenge berechnet — ohne vorheriges Eindampfen direkt aussalzen. (Man überzeuge sich von dieser Möglichkeit durch einen Vorversuch im Reagenzglas.)

Durch überschüssige Säure wird die Lösung grün; ist dies der Fall, so gebe man vor dem Aussalzen Soda zu bis zum Umschlag nach reinblau.

Technische Bemerkungen: Die Benzaldehyddisulfosäure ist so leicht löslich, daß ihre Abscheidung nicht möglich ist. Die Oxydation erfolgt in großen Knetkesseln mit ineinandergreifenden Knetarmen, wie sie zuerst die Firma WERNER & PFLEIDERER baute. Die Apparate sind mit Dampfmantel heizbar und erlauben infolge der kräftigen Konstruktion, bis zum Schluß durchzumischen. Man kommt auch mit etwas weniger Schwefelsäure als Verdünnungsmittel aus. Kalken und Eindampfen erfolgt nach bekannten Methoden, nur zeigt sich ein Übelstand. Die Heizröhren inkrustieren sich nämlich sehr rasch mit Gips, und man kann wegen der Empfindlichkeit der Aldehyddisulfosäure keinen Überschuß an Soda verwenden, um diesen vollkommen auszufällen. Die Kondensation nimmt man in homogen verbleiten Rührkesseln vor, die Oxydation in Holzkufen mit einem Propellerrührer aus Eschenholz. Das Eindampfen geschieht im Vakuum und die Abscheidung immer durch

Zentrifugieren des gut kristallisierten Farbstoffs. Die Mutterlauge gibt, mit Anilin versetzt, eine Fällung eines unreineren Farbstoffs, der als Marke II gehandelt wird.

Neuerdings geht man vielfach, statt vom Toluol, vom p-Toluolsulfochlorid aus behufs Gewinnung der 1.2.4-Benzaldehydsulfosäure. Durch diese und auch andere Verwendungsarten ist das vorher fast wertlose p-Toluolsulfochlorid im Preis beträchtlich gestiegen.



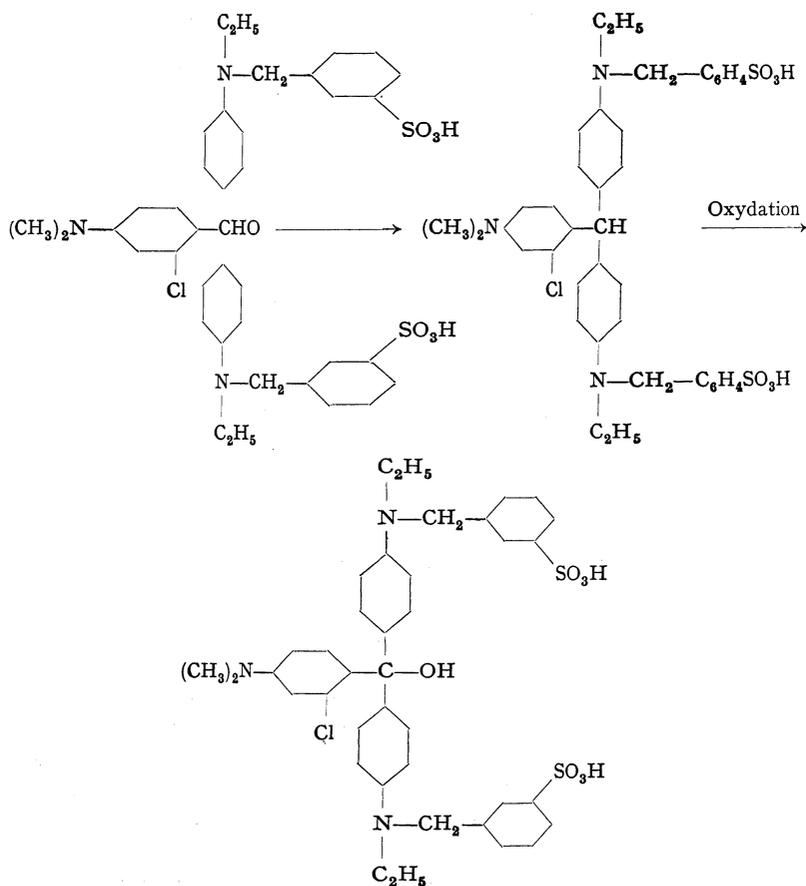
### Wollblau 5 B.

9,2 g *o*-Chlor-*p*-dimethylaminobenzaldehyd ( $\frac{1}{20}$  Mol) (vgl. S. 116) werden mit 32 g Äthylbenzylanilinsulfosäure in 225 g 12,5%iger Schwefelsäure unter Rühren 24 Stunden rückfließend gekocht. Durch vorsichtiges Neutralisieren mit Natronlauge wird die Leukoverbindung als Natriumsalz gefällt. Sie fällt gummiartig aus. Man dekantiert die Mutterlauge, löst in  $\frac{1}{2}$  l Wasser und versetzt mit dem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung. Die Leukoverbindung, weiße Flocken, wird filtriert und mit 10%iger Kochsalzlösung gewaschen. Man trocknet im Vakuum bei 100°. Erhalten werden 36 g Leukokörper entsprechend 91% der Theorie.

7,9 g Leukoverbindung ( $\frac{1}{100}$  Mol) werden gelöst in 100 cm<sup>3</sup> 50%iger Essigsäure und unter intensivem Rühren gleichzeitig mit 30 cm<sup>3</sup> Oxalsäure 1:10 und 12,5 cm<sup>3</sup> Natriumbichromatlösung 1:10 versetzt. Das Gemisch wird sofort tiefblau. Die Oxydation ist in 10 Minuten beendet. Man verdünnt mit dem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung und stumpft die Essigsäure mit Ammoniak ab. Der Farbstoff fällt als rotbronzierender Schleim aus, der bald glashart wird. Man löst in heißem Wasser, filtriert und salzt durch Zufügen des gleichen Volumens gesättigter Kochsalzlösung aus. Auf diese Weise erhält man 7,8 g gereinigten Farbstoff. Er

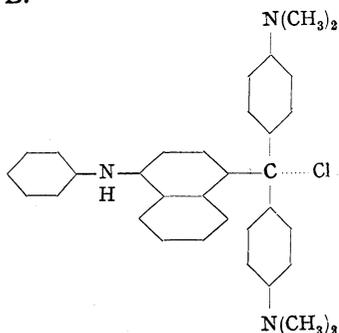
<sup>1</sup> Man kann statt das p-Toluolsulfochlorid zu verseifen dieses erst sulfurieren. Die Verseifung erfolgt dabei unter Bildung von Chlorsulfonsäure und bei Zugabe von wenig Wasser nach der Sulfuration entweicht die Salzsäure fast momentan.

färbt Wolle in leuchtenden Blautönen an. Der Farbstoff zieht neutral bis schwach sauer auf Wolle. Die Lichtechtheit ist gering.



### Viktoriablau B.

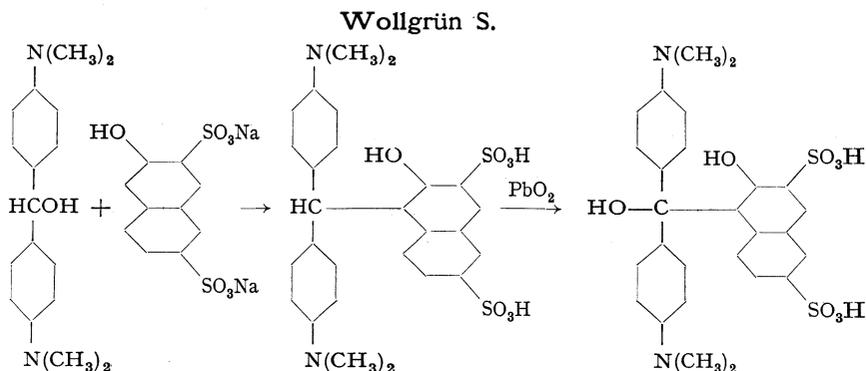
Man kondensiert das MICHLERSche Keton (vgl. S. 134) mit Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin (vgl. S. 171) in der Weise, daß man das Keton mit 25% seines Gewichts an Toluol versetzt und mit genau einem Molekül Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin mischt. Darauf gibt man genau 1 Mol  $\text{POCl}_3$  hinzu und rührt, bis die Masse dick wird. Die Temperatur soll auf 75—80° steigen. Die Masse



wird so dick, daß man nicht mehr rühren kann. Dies dauert ungefähr 45 Minuten. Man gießt nun den Inhalt des Reaktionsgefäßes in die 10fache Menge *Wasser*, kocht auf, um die Phosphorsäureadditionsverbindung zu zersetzen und versetzt mit *Natronlauge*, bis die Masse grünglänzend wird. Das Toluol destilliert mit den Wasserdämpfen weg. Man gießt von der Lauge ab und trocknet bei 80 bis 90°.

Die *Ausbeute* ist quantitativ.

Analog stellt man das *Viktoriareinblau BO* aus dem Tetraäthylketon und Äthyl- $\alpha$ -naphthylamin dar.



13,5 g ( $\frac{1}{20}$  Mol) *Tetramethyl-p-p'-diaminobenzhydrol* (S. 132) werden unter Rühren in 120 g *Schwefelsäure* von 66° Bé derart eingetragen, daß die Temperatur nicht über 40° steigt. Wenn alles vollständig gelöst ist, kühlt man mit Eis auf ca. 5° ab und trägt bei 5—10° unter Rühren die 21,8 g ( $\frac{5}{80}$  Mol) reinem *2-Naphthol-3,6-disulfosaurem Natrium* entsprechende Menge von technischem R-Salz ein. Man rührt 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, bringt dann innert 1 Stunde auf 60° und hält etwa 2 Stunden auf dieser Temperatur, bis eine mit Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von Natriumacetat nur noch eine ganz schwache, beim Erwärmen nicht stärker werdende Blaufärbung gibt. Man gießt nun in 700 cm<sup>3</sup> kaltes *Wasser* und leitet die sehr langsam erfolgende Kristallisation durch Impfen oder durch Kratzen mit dem Glasstab an der Gefäßwand ein. Man rührt einige Stunden und läßt über Nacht stehen. Der sandige Niederschlag wird dann abgesaugt, mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der kongosauren Reaktion, dann zweimal mit Alkohol und zweimal mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

*Ausbeute*: 24 g lockeres grauweißes Pulver = ca. 86% der Theorie.

Die so erhaltene *Leukoverbindung* löst man in 480 cm<sup>3</sup> kaltem *Wasser* unter Zusatz von 15 g calc. *Soda*, versetzt mit 160 g *Eis* und gibt unter lebhaftem Rühren die aus genau 14,3 g Bleinitrat nach S. 133 hergestellte *Bleisuperoxydpaste* auf einmal zu. Das Gemisch färbt sich sofort tiefblau.

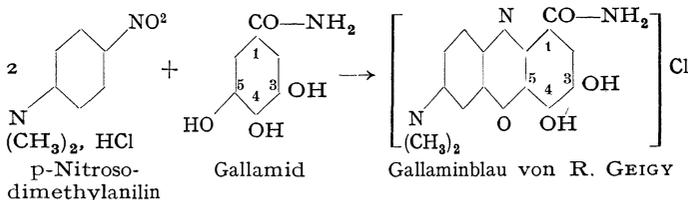
Man rührt  $\frac{1}{2}$  Stunde bei gewöhnlicher Temperatur, erwärmt innert 1 Stunde auf  $80^\circ$ , filtriert heiß vom Bleicarbonat ab und wäscht dieses mit heißem Wasser nach. Das Filtrat wird nach dem Erkalten mit  $20 \text{ cm}^3$  konz. *Salzsäure*<sup>1</sup> angesäuert und unter Rühren mit  $200 \text{ g}$  *Kochsalz* versetzt. Der in bronzierenden Kriställchen ausfallende Farbstoff wird nach Stehen über Nacht auf der Nutsche abgesaugt, mit Kochsalzlösung gewaschen und zweckmäßig im Vakuum bei  $50\text{--}60^\circ$  getrocknet. Man erhält etwa  $24 \text{ g}$  salzhaltigen Farbstoff.

Das *Wollgrün S* färbt Wolle aus saurem Bade in sehr kräftigen blaugrünen Tönen; es ist nebst dem *Naphthalingrün V*, das in ähnlicher Weise aus Tetraäthyl-diaminobenzhydrol und 2.7-Naphthalindisulfosäure erhalten wird, einer der meistgebrauchten grünen Wollfarbstoffe.

## F. Oxazin- und Thiazinfarbstoffe.

### Gallaminblau aus Gallussäureamid.

Durch Erhitzen von Nitrosodialkylanilinen mit Gallussäure oder deren Säureamid erhält man wohldefinierte Verbindungen, welche man als Oxazine bezeichnet. Die Gallussäure entstammt ausschließlich natürlichen Gerbstoffen.



#### a) Nitrosodimethylanilin.

$100 \text{ g}$  *Dimethylanilin* werden mit  $200 \text{ g}$  *Salzsäure* von  $30\%$  HCl gemischt, worauf nach dem Erkalten  $300 \text{ g}$  *Eis* zugegeben werden. Dann tropft man innert 5 Stunden eine möglichst konzentrierte Lösung von  $60 \text{ g}$  *Natriumnitrit* ( $100\%$ ig) hinzu, wobei man den Becher in Eiswasser stellt. Es ist nicht möglich, mit Nitritpapier auf freie salpetrige Säure zu prüfen, da salzsaures Nitrosodimethylanilin selbst darauf reagiert. Man erkennt den Überschuß also nur durch den Geruch. Die Reaktion auf Kongopapier soll natürlich immer vorhanden sein. Man filtriert nach 6 Stunden ab, spült mit der Mutterlauge auf die Nutsche und saugt den Niederschlag möglichst trocken. Zum Schluß preßt man unter der Spindelpresse gut ab und pulverisiert das feuchte salzsaure Nitrosodimethylanilin, so gut es geht. Das Salz soll nicht getrocknet, sondern

<sup>1</sup> Die Farbe der Lösung darf dabei nicht von Blau nach Grün umschlagen, sonst wäre zu viel Salzsäure zugesetzt. Diese verhindert die vollständige Fällung und muß gegebenenfalls durch Zusatz von Natriumacetat abgestumpft werden.

<sup>2</sup> Ein Molekül Nitrosodimethylanilin dient als Oxydationsmittel.

frisch und feucht verwendet werden. Im großen wird es zur genügenden Trocknung lediglich zentrifugiert.

p-Nitrosodiäthylanilin erhält man auf ähnliche Weise, nur darf man wegen der enormen Löslichkeit des salzsauren Nitrosodiäthylanilins gar kein Wasser zur Nitrosierung gebrauchen, sondern lediglich konz. Salzsäure und gesättigte Natriumnitritlösung unter Außenkühlung. In der Technik arbeitet man, wie bei der Tro-päolinkupplung, in Emaille.

### b) Gallaminblau.

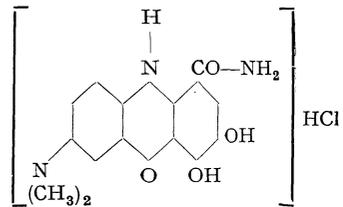
Man löst in einem Glasgefäß mit Rückflußkühler und Rührer (siehe Abb. 6) 20 g *Gallamid* (siehe S. 163) von ca. 92% Reingehalt<sup>1</sup> in 500 cm<sup>3</sup> Alkohol von 90% und gibt unter stetem Kochen in drei Malen *salzsaures Nitrosodimethylanilin*, erhalten aus 75 g Dimethylanilin, hinzu. Es ist am besten, wenn die Zugabe in Intervallen von 15 Minuten erfolgt, so daß nach 45 Minuten alles gemischt ist. Nun kocht man noch 4 Stunden unter Rückfluß und läßt 12 Stunden stehen. Das Gallaminblau fällt als prächtig glänzender, bronzierender Niederschlag aus, er wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der Alkohol wird rektifiziert. Die *Ausbeute* an reinem Gallaminblau beträgt ca. 40 g. Aus der alkoholischen Mutterlauge gewinnt man einen grauen, nigrosinähnlichen Farbstoff, der auf Baumwolle mit Chromacetat sehr echte graue Nuancen ergibt; man nennt das Produkt *Methylenrau*.

Das *Gallaminblau* ist sozusagen unlöslich in Wasser und kann daher nicht als solches verwendet werden. Durch verschiedene Reaktionen kann es aber in leichtlösliche Form übergeführt werden.

Man erwärmt 1 Teil *Gallaminblau* auf dem Wasserbad mit sechs Teilen *Natriumbisulfid* von 25% SO<sub>2</sub> auf 50°, bis die Entwicklung von schwefeliger Säure aufgehört hat. Ist das nach ca. 1 Stunde der Fall, so geht man 1–3 Tage auf 85°, bis die Farbe der Mischung rein graugrün geworden ist.

Der so erhaltene Farbstoff stellt die Sulfosäure des Leukokörpers (wohl komplexes Sulfosalz<sup>2</sup>) dar und färbt mit Chromacetat auf Wolle schöne und echte Marineblau. Er kann auch im Baumwolldruck Verwendung finden, wird aber an Bedeutung von einem anderen Farbstoff dieser Gruppe übertroffen. Man erhält nämlich durch Reduktion

des Gallaminblaus mit Schwefelwasserstoff eine Leukoverbindung, das *Modernviolett* von DURAND & HUGUENIN, das außerordentlich reine und auch echte Chromlacke auf Baumwolle gibt.



Modernviolett von DURAND & HUGUENIN

<sup>1</sup> Die Gehaltsbestimmung erfolgt durch Abdestillieren des Ammoniaks mit Natronlauge und Titrierung desselben.

Man löst 50 g *Gallaminblau* in ca. 40 g *Natronlauge* von 30% NaOH und 400 cm<sup>3</sup> *Wasser* und gibt zu der klaren Lösung 50 g kristallisiertes *Natriumsulfid*. Bei 60° säuert man innert 1 Stunde mit ca. 100 g konz. *Salzsäure* an, bis die Reaktion auf Kongopapier bleibend geworden ist. Die blaue Farbe ist nun verschwunden und eine fast farblose Lösung entstanden. Diese wird vom ausgefallenen Schwefel abfiltriert und der salzsaure Leukokörper mit 150 g *Kochsalz* gefällt. Man filtriert ab, wäscht mit wenig gesättigter Kochsalzlösung aus und preßt gut ab. Den Farbstoff trocknet man bei 60° im Vakuum, da er sich rasch reoxydiert.

Die *Ausbeute* beträgt ca. 55 g.

**Technische Bemerkungen:** Die technische Apparatur besteht aus emailliertem Guß mit Rückflußkühler aus Bleirohr. Eine Operation mit 40 kg Gallamid dauert gegen 12 Stunden.

Das Modernviolett muß wegen der Oxydierbarkeit kalt desintegriert werden, da sonst Selbstentzündung eintreten kann. Offenbar ist der sehr fein verteilte Schwefel die Ursache dieser unangenehmen Erscheinung.

Die Oxazine sind Druckfarbstoffe par excellence. Man stellt außer den Dimethylanilinderivaten auch die Diäthylderivate dar, welche sich durch sehr reine, grünstichige Nuance auszeichnen (*Coolestinblau*). Verwendet man an Stelle des Gallamids die Gallussäure, so erhält man die *Gallocyanine*, welche von HORACE KÖCHLIN zufällig gefunden wurden. Er versuchte mit Tannin und Brechweinstein das Nitrosodimethylanilin auf Baumwolle zu fixieren und bekam blaue Farbstoffe, die er als Oxazine erkannte. Die Gallocyanine können nicht gut in äthylalkoholischer Lösung fabriziert werden, sondern man arbeitet mit Methylalkohol, der aber wegen seiner Giftigkeit und Flüchtigkeit unangenehmer ist. Neben den einfachen Oxazinen gibt es noch sehr viele komplizierte Kondensationsprodukte, auf welche wir hier nicht eingehen können.

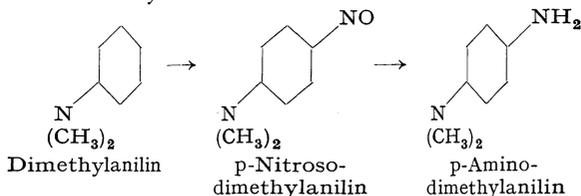
Nebenbei sei daran erinnert, daß das erste Oxazin, welches technische Bedeutung erlangte, das *Meldolblau*, *Naphtholblau* oder *Bengalblau* ist, welches aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und  $\beta$ -Naphthol erhalten wird. Es ist sehr echt, besitzt aber keine schöne Nuance, und sein Staub reizt die Schleimhäute so stark, daß viele Personen gar nicht damit arbeiten können. Trotzdem wird es noch ziemlich viel gebraucht.

### Methylenblau aus Dimethylanilin.

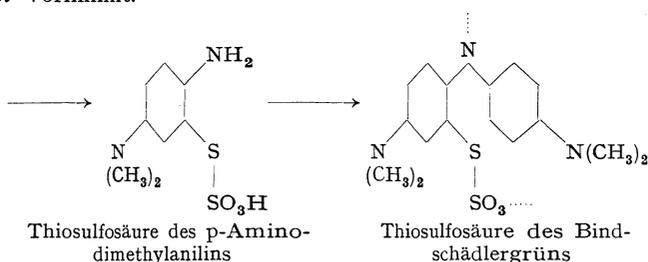
Die Bildung des Methylenblaus ist wissenschaftlich und technisch interessant und soll daher, bevor wir die eigentlichen Darstellungsmethoden beschreiben, erörtert werden.

Man stellt aus dem Dimethylanilin das Nitrosodimethylanilin dar, indem man es in salzsaure Lösung mit Natriumnitrit behandelt. Diesen Nitrosokörper reduziert man und erhält dadurch das p-Aminodimethylanilin.

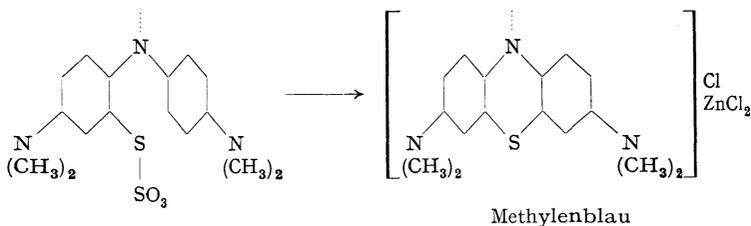
a) *p*-Aminodimethylanilin.



b) Das p-Aminodimethylanilin wird in saurer Lösung mit einem weiteren Molekül Dimethylanilin zusammenoxydiert und gleichzeitig der Rest der Thioschwefelsäure in das Molekül eingeführt. Dies geschieht, indem man die Oxydation in Gegenwart von *Thioschwefelsäure* im *statu nascendi* vornimmt.



c) Diese Thiosulfosäure wird nun mit weiterem Oxydationsmittel durch Ringschluß in das Methyleneblau verwandelt.



\* \*  
\* \*

#### a) p-Aminodimethylanilin.

Man löst 24,2 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) reines *Dimethylanilin* in 75 g konz. *Salzsäure* von 30% HCl und läßt abkühlen. Darauf versetzt man mit 150 g *Eis* und tropft inert 1 Stunde 14,7 g 100%iges *Natriumnitrit* als 20%ige Lösung hinzu. Die Nitrosierung ist in 4 Stunden vollkommen. Nun gibt man noch 110 g *Salzsäure* von 30%, 200 g *Eis* und in  $\frac{1}{4}$  Stunde 35 g guten *Zinkstaub* unter mechanischem Rühren hinzu. Die Temperatur darf ohne Schaden auf 25° steigen. Die Lösung ist nun farblos und mineral-säureneutral geworden, sie wird filtriert und der Zinkstaub mit ganz wenig Wasser ausgewaschen.

#### b) Thiosulfosäure des Bindschädlergrüns.

Die Oxydation muß in diesem Stadium in der Gegenwart von Chlorzinklösung erfolgen, welche keinerlei reduzierende Wirkung ausübt. Man bereitet sich eine derartige Lösung durch Auflösen von Zinkblech in konz.

Salzsäure.<sup>1</sup> Die Thioschwefelsäure verwendet man als Aluminiumthiosulfat, welches so stark dissoziiert ist, daß es wie freie Thioschwefelsäure reagiert.

Bevor man mit der Darstellung des Methylenblaus beginnt, stellt man sich Lösungen der nötigen Reagenzien dar. Es kommt bei dieser Operation darauf an, daß die Substanzen rasch und bei der richtigen Temperatur zugegeben werden.

- Lösung I = 38 g reines *Aluminiumsulfat* in 60 cm<sup>3</sup> *Wasser*.  
 Lösung II = 52,5 g kristallisiertes *Natriumthiosulfat* in 50 cm<sup>3</sup> *Wasser*.  
 Lösung III = 57 g *Natriumbichromat* auf 90 cm<sup>3</sup> Volumen.  
 Lösung IV = 20 g *Dimethylanilin* in 27 g konz. *Salzsäure*.  
 Lösung V = 25 g feinstgemahlener *Braunstein* (MnO<sub>2</sub>) mit 30 cm<sup>3</sup> *Wasser* zu einem homogenen Teig angeschlämmt.

Die klare neutrale Lösung des p-Aminodimethylanilins wird mit 4 g konz. *Schwefelsäure* mineralisauer gemacht und 100 g 50%ige reduktionsneutrale *Chlorzinklauge* zugegeben.

Den Becher stellt man auf eine Filzunterlage und versieht ihn mit einem Rohr zum Einblasen von Dampf. Unter gutem Rühren gibt man nun bei gewöhnlicher Temperatur Lösung I hinzu, darauf Lösung II und sofort nach 2 Sekunden  $\frac{1}{3}$  der Lösung III, entsprechend 19 g Natriumbichromat. Durch Einleiten von trockenem Dampf erhöht man in 1 Minute die Temperatur auf 40°, versetzt mit Lösung IV und dem Rest von Lösung III und heizt rasch auf 70°. Die Lösung wird durch die Bildung der Thiosulfosäure des Bindschädlergrüns dunkelgrünblau. Sowie 70° erreicht ist, gibt man die Anschlämmung V zu und geht auf 85°.

Der Zusatz des Braunsteins hat den Zweck, die bei dem Ringschluß freiwerdende schweflige Säure in unschädliches Dithionat überzuführen. An Stelle des Braunsteins kann man mit gleichem Erfolg 40 g Kupfervitriol nehmen, wobei das Kuprisalz in unlösliches Cu<sub>2</sub>O übergeführt wird.

Bei 85° wird die Lösung schön bronzeglänzend und der gebildete Farbstoff fällt aus der konz. Chlorzinklösung aus. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde läßt man auf 50° abkühlen und gibt 70 g konz. *Schwefelsäure* zu, welche das Mangansalz, das Aluminiumhydroxyd und das Chromoxyd auflöst. Bei 20° filtriert man ab und wäscht mit wenig 10%igem Salzwasser aus. Das Rohblau löst man in 1 l *Wasser* bei 100°, filtriert vom Ungelösten ab und fällt das klare Filtrat mit 50 g gewöhnlicher 50%iger *Chlorzinklösung* und 150 g *Kochsalz*. Nach 24 Stunden ist das Chlorzinkdoppelsalz als prächtig rot bronzierender Niederschlag ausgefallen, den man ab-

<sup>1</sup> Man behilft sich in der Technik auch in der Weise, daß man die käufliche Chlorzinklauge so lange mit Natriumbichromat versetzt, bis sie gar keine reduzierende Wirkung mehr ausübt. Oft braucht man pro 100 kg Zinklauge 100–250 g Bichromat.

filtriert und mit etwas 10%iger Salzlösung deckt. Man trocknet bei höchstens 50° und erhält ca. 44 g reinen, konz. Farbstoff.

**Technische Bemerkungen:** Die Methode, welche beschrieben wurde, stammt von BERNTHSEN und ULRICH, der auch schon die Verwendung des Aluminiumthio-sulfats empfahl. Der Zusatz von Braunstein oder Kupfervitriol ist allgemeiner Brauch. Man fabriziert nicht sehr große Mengen auf einmal, da rasches Aufwärmen wichtig ist. Im großen wird der fertige Farbstoff meistens nur auf Rahmen oder Bockfiltern filtriert (siehe Abb. 27) und nach dem Abtropfen in kleine Säcke gefüllt und zentrifugiert.

Das Methylenblau ist wegen seiner reinen Nuance und Billigkeit sehr geschätzt und wird viel auf tannierte Baumwolle gefärbt. Im Seidendruck wird das zinkfreie *Methylenblau* zur Erzeugung von Ätzartikeln verwendet. Man erhält das zinkfreie Produkt, wenn man das gewöhnliche Methylenblau in Wasser löst, darauf das Zink mit Soda ausfällt und die leichtlösliche Methylenblaubase abfiltriert. Durch Zusatz von Kochsalz fällt das metallfreie Methylenblau schön kristallisiert aus. Die Kristallisation dauert im großen mehrere Tage und wird durch Kühlung mit Bleiröhren, in denen kaltes Wasser zirkuliert, befördert.

Interessant ist das Nitroderivat, das *Methylengrün*. Die Nitrierung wird ganz analog jener des Tropäolins ausgeführt, und zwar kann man ohne weiteres das rohe Chlorzinkdoppelsalz nitrieren.

Man teigt das feuchte rohe *Methylenblau*, so wie es oben erhalten wurde, mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser und 20 g *Salpetersäure* von 62% (40° Bé) an und gibt bei 25° 5 g *Natriumnitrit* in möglichst wenig Wasser zu. Darauf steigert man die Temperatur vorsichtig unter gutem Rühren auf 50°, wo man 2 Stunden beläßt.

Dann verdünnt man mit 200 g gesättigter *Kochsalzlösung* und filtriert nach 12 Stunden ab. Das Rohprodukt wird in 1 l Wasser von höchstens 60° gelöst, abfiltriert und mit 150 g *Kochsalz* und 50 g 50%iger *Chlorzinklösung* gefällt. Nach 12 Stunden filtriert man ab und trocknet bei 45°, bis das *Methylengrün* eben pulverisierbar ist. Es enthält dann noch ca. 20% Wasser. Wenn man es ganz trocknet, geht die Farbstärke rapid zurück und ein Teil wird unlöslich.

Die *Ausbeute* aus der angegebenen Menge beträgt ca. 38 g konz. Ware.

Methylenblau und Methylengrün werden mit *Dextrin* abgeschwächt, da ein Zusatz von Salz die Löslichkeit zu sehr vermindert. Das Methylengrün dient in erster Linie in Verbindung mit Blauholz-Eisenbeize zum Schwarzfärben der Seide, aber

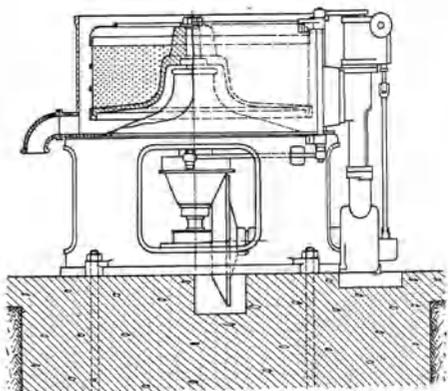


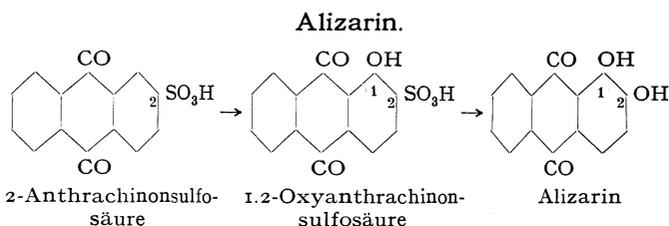
Abb. 33. Zentrifuge mit Untenentleerung.

auch auf Zinnphosphatcharge wird es viel gebraucht. Die damit erzeugten Schwarzfärbungen sind die schönsten und echtsten Seidenschwarz.

Wenn man an Stelle des Dimethylanilins Diäthylanilin oder Monomethyl-o-toluidin verwendet, so entstehen die reinen grünstichigen *Thiazinblau* (auch Thioninblau usw.), welche zur Erzeugung reiner Seidenblau dienen. Ihre Bedeutung geht aber durch die Konkurrenz echterer Alizarinfarben etwas zurück. Das unalkylierte Methylenblau, das Diamino-Phenazthioniumchlorid oder LAUTHSches *Violett*, wird in beschränktem Maß für reine Violetttöne gebraucht. Man stellt es noch heute nach der alten Methode dar, welche in gemeinsamer Oxydation von p-Phenylendiamin und Schwefelwasserstoff mit Eisenchlorid besteht.

## G. Anthrachinonfarbstoffe.

### a) Beizenfarbstoffe.



Alizarin (1,2-Dioxyanthrachinon) entsteht durch Alkalischmelze von 2-anthrachinonsulfosaurem Natrium (Silbersalz); bei dieser auffallenden Reaktion wird also nicht nur die Sulfogruppe durch OH ersetzt, sondern gleichzeitig noch ein zweites Hydroxyl eingeführt. Daher wirkt der Zusatz eines Oxydationsmittels günstig auf den Reaktionsverlauf.

Die Alizarinschmelze wurde zuerst von CARO in die Technik eingeführt, und der Zusatz eines Oxydationsmittels, nämlich Salpeter, von der *Gesellschaft für chemische Industrie in Basel* zuerst benutzt. Anfangs der Siebzigerjahre ging man dann nach dem Vorschlag von KOCH zur Verwendung von Chlorat über, und zwar verwendet man heute meistens das billige elektrolytische Natriumchlorat.

Man erhitzt 100 g 100%iges „Silbersalz“ (siehe S. 217) mit 260 g 100%igem *Ätznatron*, 28 g *Natriumchlorat* und so viel *Wasser*, daß das Gesamtvolumen 670 cm<sup>3</sup> beträgt, unter stetem Rühren auf 185° im Rührautoklaven. Der Druck steigt auf 5—6 Atm. Nach 48 Stunden läßt man erkalten und untersucht, ob die Schmelze fertig ist. Zu diesem Zweck nimmt man 2 cm<sup>3</sup> der Schmelze, fällt das Alizarin mit der nötigen Menge konz. Salzsäure und extrahiert das Filtrat zweimal mit wenig Äther. Die vom Alizarin vollkommen befreite Lösung verdünnt man auf 15 cm<sup>3</sup> und beobachtet die Fluoreszenz, die durch unverändertes Silbersalz, bzw. mono-Oxyanthrachinonsulfosäure verursacht wird. Es soll nur eine ganz schwache oder gar keine Fluoreszenz auftreten. Wenn nötig, erhitzt man

noch einmal 24 Stunden auf  $190^{\circ}$ . Dann verdünnt man die Schmelze mit 2 l Wasser und fällt das Alizarin *kochend* mit 50%iger Schwefelsäure. Man filtriert bei  $50^{\circ}$  und wäscht das Alizarin so lange aus, bis die Mutterlauge salzfrei ist. Das Alizarin wird nicht getrocknet, da es, einmal trocken, nicht mehr gut färbt. Die Ausbeutebestimmung erfolgt durch die Bestimmung des Trockengehalts und Probefärben. Man stellt ganz allgemein auf einen Farbstoffgehalt von 20%.

*Man erhält aus 100 g reinem Silbersalz ca. 70 g reines Alizarin.*

Technische Bemerkungen: Das Alizarin war der erste Naturfarbstoff, der

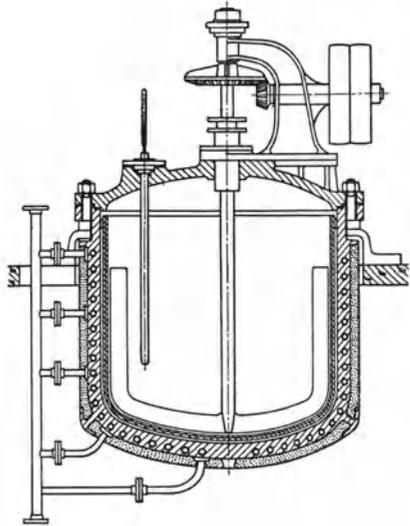
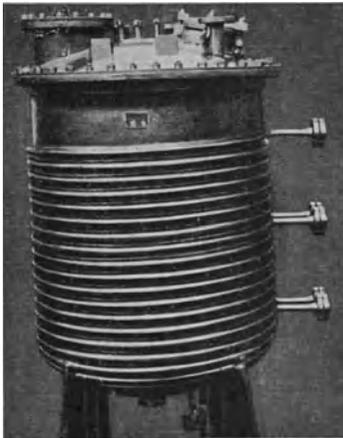
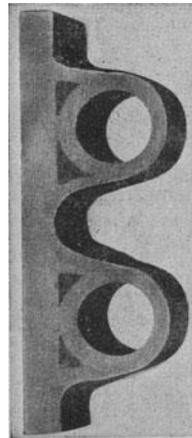


Abb. 34. Kessel mit Dampf- bzw. Heißwasserheizung, System FREDERKING.



a



b

Abb. 35. Reaktionskessel, System Samesreuther & Co., Butzbach (Dr. G. KRÄNZLEIN, Frankfurt a. M.).

Der Kessel wird durch Heizschlangen von außen geheizt oder auch gekühlt. Die Heizschlangen sind durch *Kupferstege* (b), die sich zwischen den einzelnen Windungen befinden, mit dem Kessel wärmeleitend verbunden. Dadurch muß die Kesselwand keinerlei Druck aushalten, im Gegensatz zu den nach FREDERKING geheizten Apparaten.<sup>1</sup> Im Fall der Abnutzung des Kessels kann man das Heizsystem ohne weiteres an einem neuen Kessel anbringen. Derartige Kessel eignen sich z. B. sehr gut für Sulfurationen, bei denen man abwechselnd heizen und kühlen muß (siehe S. 201 unter H-Säure).

<sup>1</sup> Siehe Abb. 34.

mit industriellem Erfolg künstlich hergestellt werden konnte. Diese Synthese war ein Triumph der damals noch jungen Teerfarbenindustrie, und das Alizarin bildete lange ihr wichtigstes Produkt. Die Weltproduktion an 100%igem Alizarin betrug jährlich rund 2800000 kg, wovon die Badische Anilin- und Soda-Fabrik allein 2000000 kg erzeugte. In neuerer Zeit ist jedoch der Verbrauch infolge der Konkurrenz der leichter anwendbaren roten Azofarbstoffe, insbesondere der zum Teil ebenso echten Naphthol AS-Kombinationen, stark zurückgegangen.

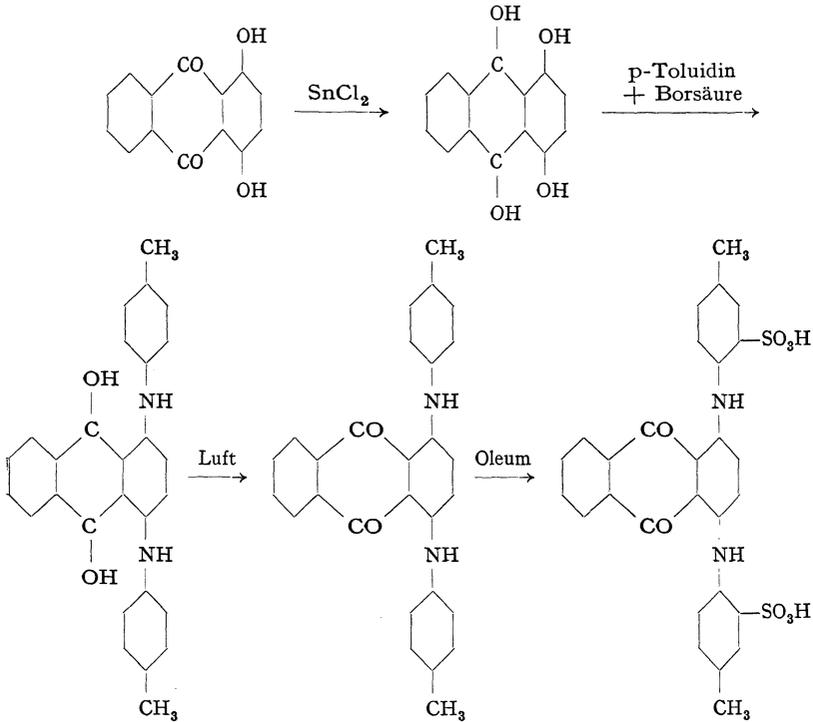
Die Alizarinschmelze erfolgt immer mehr in FREDERKING-Apparaten, wie einer (Abb. 34) gezeigt wird, oder in den ähnlich wirkenden, neueren Kesseln System SAMESREUTHER (Abb. 35 a und b). Da die Chloratschmelze<sup>1</sup> die Apparate stark angreift, arbeitet man immer mit Einsatz aus alkalibeständigem Guß, der leicht ersetzt werden kann. Es gibt viele Varianten derartiger Apparate. Die Ansätze der Technik sind sehr groß, es werden im Großbetrieb auf einmal aus einem Kessel 2000—2500 kg 100%iges Alizarin erhalten, die auf 20%ige oder 16%ige Paste gestellt werden. Die Einstellung erfolgt durch Bestimmung des Trockengehalts und Probefärbungen. Ferner ist es in der Technik möglich, mit viel weniger Ätznatron auszukommen, nämlich mit nur 110% der theoretisch nötigen Menge (in unserem Fall also nur ca. 40 g statt 260 g!). Einmal getrocknetes Alizarin wird durch Lösen in Borax und Wiederausfällen mit Essigsäure oder Schwefelsäure wieder leichtfärbend gemacht. Farbstoffe vom Typus des Alizarins müssen wegen ihrer Schwerlöslichkeit kochend gefällt werden, da nur so die feine Verteilung erhalten wird. Für den Orient stellt man auch ein festes Präparat dar, indem man zu dem Farbstoff so viel Stärke gibt, daß trockene Brocken entstehen, die sich beim Kochen in Wasser verkleistern und leicht färben. Über das Färben des Alizarins siehe die Musterkarten der Fabriken und GNEHM: Taschenbuch.

## b) Säurefarbstoffe.

### Chinizarin grün = Alizarincyanin grün G.

In einem mit Rührer, Thermometer und absteigendem Kühler versehenen 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—2-litrigen Rundkolben schmilzt man 500 g *p*-Toluidin mit 60 g (1/4 Mol) *Chinizarin* (siehe S. 226) zusammen und trägt bei ca. 80° unter Rühren ein Gemisch von 18 g *Borsäure*, 30 g *Zinnchlorür* und 16 g *Kreide* ein. Man erwärmt nun auf 110°, hält 1 Stunde auf dieser Temperatur, dann 1 Stunde auf 120° und schließlich noch 2 Stunden auf 130°. Dabei destilliert das bei der Reaktion entstehende Wasser mit etwas Toluidin ab. Man läßt auf 70° abkühlen, verdünnt mit 350 cm<sup>3</sup> *Alkohol*, gießt nach völligem Erkalten in ein genügend großes, verschließbares Gefäß und spült Reaktionskolben und Rührer mit weiteren 350 cm<sup>3</sup> *Alkohol* nach. Man läßt über Nacht verschlossen stehen, saugt den entstandenen Niederschlag ab, rührt ihn noch zweimal mit je ca. 300 cm<sup>3</sup> *Alkohol* an, saugt wiederum ab und wäscht schließlich auf der Nutsche mit *Alkohol* nach, bis das Filtrat fast farblos abläuft.

<sup>1</sup> In manchen Werken zieht man Salpeter dem Chlorat vor, er greift Eisen weniger an und wird direkt zu Ammoniak reduziert, wodurch er rationeller ist. Chlorat übt dagegen eine Art reinigende Wirkung aus.

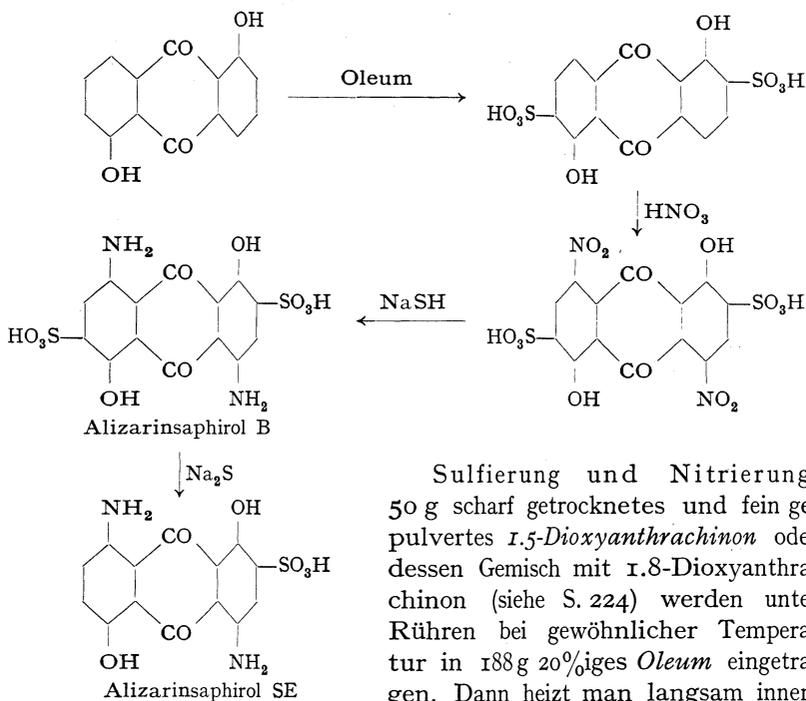


Die so erhaltene Rohbase kocht man zur Reinigung mit etwa 1600 cm<sup>3</sup> Wasser und 70 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure aus, saugt heiß ab und wäscht mit heißem Wasser neutral. Den Rückstand behandelt man in gleicher Weise mit ca. 1600 cm<sup>3</sup> Wasser und 40 cm<sup>3</sup> Natronlauge von 40° Bé. Man erhält nach dem Trocknen 85—90 g Chinizarinröthbase.

Zur Sulfurierung trägt man 25 g derselben in 250 g 10%iges Oleum unter Röhren ein. Man läßt dabei die Temperatur auf 40—45° steigen und hält sie 2—3 Stunden auf dieser Höhe, um eine raschere Lösung zu erzielen. Dann läßt man 24 Stunden stehen, gießt darauf in 1 l Wasser und spült Sulfurierungsgefäß und Röhren mit 1 l Wasser nach. Zur verdünnt sauren Lösung, die 50—60° warm sein soll, gibt man 250 g Kochsalz, worauf der Farbstoff beim Erkalten in gut filtrierbarer Form auskristallisiert. Nach beendeter Abscheidung saugt man ihn ab, preßt, löst in ca. 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> l heißem Wasser wieder auf, neutralisiert mit 15 g kalz. Soda und filtriert bei 70—80° durch ein Faltenfilter, das man mit heißem Wasser nachwäscht. Das noch heiße Filtrat versetzt man mit 500 g Kochsalz. Sobald der Farbstoff vollständig ausgefallen ist, saugt man ihn ab, preßt und trocknet.

Ausbeute: ca. 50 g.

## Alizarinsaphirol B und SE.



Sulfurierung und Nitrierung:  
50 g scharf getrocknetes und fein gepulvertes 1,5-Dioxyanthrachinon oder dessen Gemisch mit 1,8-Dioxyanthrachinon (siehe S. 224) werden unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur in 188 g 20%iges *Oleum* eingetragen. Dann heizt man langsam innert 1 Stunde auf 100° auf, hält 2 Stunden

auf dieser Temperatur, weitere 2 Stunden auf ca. 105° und schließlich noch so lange auf ca. 110°, bis eine Probe in kaltem Wasser klar löslich ist. Ist dieser Punkt erreicht, so kühlt man auf 25–30° ab und läßt bei dieser Temperatur 272 g *Monohydrat* einlaufen. Dann tropft man innert etwa 1 Stunde ein Gemisch von 36 g *Salpetersäure* 48° Bé und 109 g *Oleum* von 20% SO<sub>3</sub><sup>1</sup> zu, wobei man durch gelinde Wasserkühlung dafür sorgt, daß die Temperatur nicht über 30° steigt. Nach beendetem Eintropfen erhöht man die Temperatur langsam auf 35°, hält 2 Stunden auf dieser Höhe, erwärmt dann weitere 2 Stunden auf 55° und noch 2 Stunden auf 80°. Man läßt nun auf 30° abkühlen und gießt das Reaktionsgemisch, so rasch als es der auftretende Schaum erlaubt, unter Rühren in 200 cm<sup>3</sup> kaltes *Wasser*. Die Temperatur steigt dabei auf etwa 110–115°, und es entsteht eine ca. 75%ige Schwefelsäure. Man läßt erkalten und saugt nach zweitägigem Stehen über einer Stein- oder Glasnutsche (in deren Ermanglung über Asbest) möglichst scharf ab. Den sauren Saugkuchen löst man in etwa 1 l *Wasser* wieder

<sup>1</sup> Die Mischung muß mit größter Vorsicht vorgenommen werden, indem man das *Oleum* langsam unter Rühren in die stark gekühlte Salpetersäure einlaufen läßt.

auf und filtriert von einem geringen Rückstand ab. Das Filtrat soll völlig klar sein und auch beim Stehen klar bleiben.

**Reduktion:** Diese erfolgt mittels einer konz. Lösung von Natriumsulfhydrat, NaSH (über deren Herstellung im Laboratorium, siehe S. 109). Wieviel davon erforderlich ist, bestimmt man in einer Probe wie folgt: Man pipettiert von der filtrierten Lösung der Nitroverbindung  $25\text{ cm}^3$  in einen  $\frac{3}{4}\text{ l}$  fassenden ERLÉNMEYER-Kolben und verdünnt mit  $350\text{ cm}^3$  heißem Wasser, dann neutralisiert man mit Sodalösung, bis die auftretende Rotfärbung eben bestehen bleibt. Dazu läßt man eine Natriumsulfhydratlösung, die man durch Verdünnen von  $10\text{ cm}^3$  der konz. NaSH-Lösung auf  $100\text{ cm}^3$  bereitet hat, bei  $60\text{--}70^\circ$  aus einer Bürette zufließen, bis die Farbe der Lösung in ein reines Blau übergeht. Man gibt nun weiter je  $1\text{ cm}^3$  der verdünnten Sulfhydratlösung zu, bis der farblose Auslauf einer ausgesalzten Probe auf Filtrierpapier durch Ferrosulfatlösung deutlich geschwärzt wird (FeS). Aus dem Verbrauch an Sulfhydrat berechnet man die zur Reduktion der gesamten Nitrolösung nötige Menge an konz. NaSH-Lösung.

Die Hauptmenge der Nitrolösung neutralisiert man nun unter Rühren mit kalz. Soda bis zur bleibenden Rotfärbung, dann wärmt man auf  $60\text{--}65^\circ$  auf und läßt bei dieser Temperatur die nach dem Vorversuch errechnete Menge an konz. NaSH-Lösung unter Rühren langsam einlaufen. Man hält noch 3 Stunden auf  $60\text{--}65^\circ$ , gibt dann allmählich  $10\%$  des Flüssigkeitsvolumens an Kochsalz zu und läßt unter Rühren erkalten. Der vollständig abgeschiedene Farbstoff wird abgesaugt, mit  $15\%$ iger Kochsalzlösung gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft, dann gepreßt und bei  $90^\circ$  getrocknet.

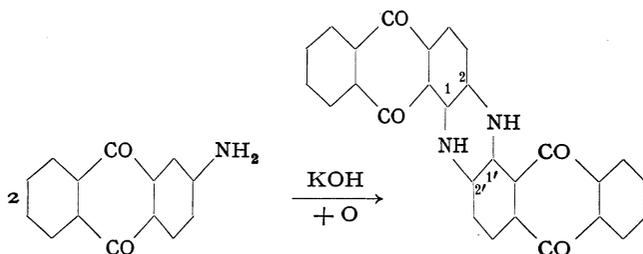
*Ausbeute:* ca. 105 g Alizarinsaphirol B.

**Abspaltung einer Sulfogruppe:** Man übergießt 25 g des wie vorstehend erhaltenen Farbstoffs mit  $800\text{ cm}^3$  heißem Wasser, läßt bei  $90^\circ$  46 g Natronlauge von  $40^\circ$  Bé einlaufen und erwärmt, bis alles gelöst ist. Dann gibt man eine Lösung von 10 g  $\text{Na}_2\text{S}$  in  $50\text{ cm}^3$  Wasser langsam zu und rührt bei  $95\text{--}100^\circ$  unter Aufrechthaltung eines Gesamtvolumens von ca. 1 l, bis eine verdünnte und mit Schwefelsäure angesäuerte Probe nicht mehr ein blaues, sondern ein weinrotes Filtrat liefert. Ist dieser Punkt erreicht, so gibt man sofort 200 g Kochsalz zu und läßt unter Rühren erkalten. Wenn die Temperatur auf  $30\text{--}40^\circ$  gefallen ist, saugt man den abgeschiedenen Farbstoff ab, wäscht mit  $10\%$ iger Kochsalzlösung, preßt und trocknet.

*Ausbeute:* 22–24 g Alizarinsaphirol SE.

**Technische Bemerkungen:** 1.5- und 1.8-Dioxyanthrachinon geben bei obiger Reaktionsfolge so ähnliche Farbstoffe, daß vielfach ihr Gemisch verwendet wird. Zur Herstellung der SE-Marke ist die vorhergehende Isolierung des Alizarinsaphirols B nicht notwendig. Man kann vielmehr auch direkt die mit Natriumsulfhydrat reduzierte Lösung mit Schwefelnatrium weiterbehandeln.

## c) Küpenfarbstoffe.

Indanthrenblau RS aus  $\beta$ -Aminoanthrachinon.

Dianthrachinonyldihydroazin = Indanthrenblau RS

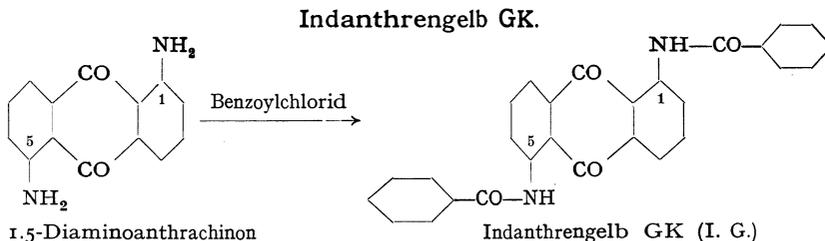
50 g reines  $\beta$ -Aminoanthrachinon (siehe S. 218) werden mit 25 g *Kaliumacetat* und 6 g *Kaliumnitrat* innig gemischt. Diese Mischung trägt man in kleinen Portionen in eine Schmelze von 150 g *Kaliumhydroxyd* + 20 g *Wasser* ein, deren Temperatur auf 210° gehalten wird. Als Schmelzgefäß benutzt man einen Nickeltiegel oder einen solchen aus V2A-Stahl. Der Rührer soll aus dem gleichen Material bestehen. Eisen ist schädlich. Man bemißt die Dauer des Eintragens so, daß alles in 20 Minuten eingetragen ist. Darauf schmilzt man, immer unter gutem mechanischem Rühren, noch 5 Minuten bei 215—220°, aber nicht höher. Wenn die Schmelze beendet ist, gießt man sie sofort auf 1000 g *Eis* und löst den Rest der Schmelze in dem Kessel in wenig *Wasser*. Man löst die ganze Schmelze in dem *Wasser* auf und versetzt sie mit 40 g konz. *Schwefelsäure*. Dies hat den Zweck, den Farbstoff auszusalzen. Darauf erwärmt man die alkalisch-wässrige Lösung auf 60° und versetzt sie mit 30 g *Natriumhydrosulfit*. Es bildet sich der blaue Leukokörper des Indanthrenblau RS, der in der vorhandenen Salzlösung unlöslich ist. Wenn die Lösung erkaltet ist, filtriert man den Niederschlag durch ein Baumwollfilter auf einer Nutsche und wäscht ihn mit einer 2%igen Natronlauge aus, die man mit 5 g *Natriumhydrosulfit* pro Liter versetzt hat. Man wäscht so lange, bis das Filtrat klar und hellblau abläuft. Darauf teigt man den Niederschlag mit 500 cm<sup>3</sup> *Wasser* von 60° an und bläst so lange *Luft* hindurch, bis der Leukokörper oxydiert ist. Man erkennt dies daran, daß eine kleine Probe in viel *Wasser* unlöslich ist. Nun filtriert man den Farbstoff ab und wäscht ihn mit *Wasser* aus. Nach dem Trocknen erhält man rund 22 g *Indanthrenblau RS*, welches aus blauer Hydrosulfitküpe auf *Baumwolle* ein reines kräftiges *Blau* färbt, das sich durch hervorragende *Lichtechtheit* auszeichnet. Die *Chlorechtheit* ist mäßig, kann aber durch *Chlorieren* verbessert werden (z. B. durch *Chlorieren* der schwefelsauren Lösung, in Gegenwart von etwas *Natriumnitrit* [Marke GCD]). Man kann auch in *Nitrobenzol* mit *Sulfurylchlorid* chlorieren [Marke BCS]

oder in Chlorsulfonsäure mit Chlor, eventuell in Gegenwart eines Überträgers, wie Eisenchlorid oder Antimonpentachlorid).

Trotz vieler Versuche ist es nicht gelungen, die Ausbeute an Indanthrenblau bis jetzt auf über 45% der Theorie zu steigern. Immer entstehen Nebenprodukte, wie z. B. Alizarin u. a. m. Auch wird während der Schmelze ein Teil des Farbstoffs fortlaufend zerstört.

Die neuerdings (D. R. P. 656944, FRDL. 24, 868, Du Pont de Nemours & Co.) vorgeschlagene Darstellung aus 1-Chlor-2-aminoanthrachinon durch Erhitzen mit Kupferjodür (ULLMANN-GOLDBERGSche Reaktion) gibt noch weniger befriedigende Resultate.

Je reiner das zur Verwendung gelangende Aminoanthrachinon ist, desto chlorreicher ist das Indanthren. Man kann auch den fertigen Farbstoff nachträglich dadurch reinigen, daß man ihn in konz. Schwefelsäure mit Oxydationsmitteln behandelt (Braunstein z. B.), wodurch die Unreinigkeiten zerstört werden. Derartige gereinigte Indanthrenmarken kommen unter dem Namen Indanthrenbrillantblau in den Handel. Sie sind etwas lebhafter und auch etwas besser chlorecht als der ursprüngliche Farbstoff. Die Verwendung des Kaliumacetats wurde zuerst in dem D. R. P. 382178 (W. J. POPE und Scottish Dyes Ltd.) FRDL. XIV, 871 vorgeschlagen. Dort wird auch angegeben, daß man vorteilhaft ein Oxydationsmittel neben dem Acetat (oder auch Formiat) zusetze. Wichtig ist es, die Schmelztemperatur nicht zu hoch zu halten und nicht zu lange zu schmelzen. Im Betrieb schmilzt man daher besser kleine Ansätze, z. B. 20 kg auf einmal. Die Reaktionsgefäße bestehen aus Reinnickel oder nichtrostendem Stahl.



Man löst 1,5-Diaminoanthrachinon (siehe S. 225) in der zofachen Menge 1,2-Dichlorbenzol (man kann auch Nitrobenzol nehmen) und versetzt bei 140° langsam mit der berechneten Menge Benzoylchlorid. Es entweicht Salzsäuregas (Abzug!). Wenn die Salzsäureentwicklung aufgehört hat, was ungefähr 1 Stunde dauert, läßt man erkalten und filtriert den Farbstoff ab.

*Ausbeute:* quantitativ.

Das 1,5-Dibenzoylaminoanthrachinon färbt aus schwachalkalischer Hydro-sulfitküpe bei 45° ein Gelb von ausgezeichneten Eigenschaften. Über die Färbemethode informiere man sich an Hand der Musterkarten der Farbenfabriken. (Die Bezeichnung K bedeutet, daß ein Farbstoff vorliegt, der nicht zu heiß gefärbt werden darf, weil er sonst zerstört wird. Kaltküper!)

Literatur z. B. HEFTI: Helv. chim. Acta XIV, 1404ff.; D. R. P. 225232; FRDL. IX, 1197. (By.) R. E. SCHMIDT.

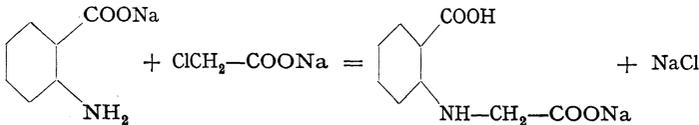
In analoger Weise erhält man durch Benzoylieren des 1,4-Diaminoanthrachinons (S. 221) das Indanthrenrot 5GK und aus dem 1-Aminoanthrachinon (S. 220) das Algotgelb WG.

## H. Indigoide Farbstoffe.

### Indigo.

#### 1. Indigo nach HEUMANN.<sup>1</sup>

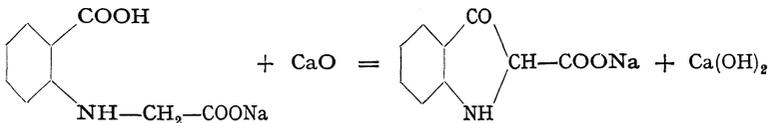
##### a) Phenylglycin-o-carbonsäure.<sup>2</sup>



137 g (1 Mol) *Anthranilsäure* (S. 167) werden mit wenig *Wasser* angefeuchtet und mit ca. 120 g *Natronlauge* 40° Bé genau neutralisiert. Andererseits werden 94,5 g (1 Mol) *Monochloressigsäure* in 200 cm<sup>3</sup> *Wasser* gelöst und unter Rühren vorsichtig mit ca. 55 g *calc. Soda* genau neutralisiert. Die beiden Lösungen werden vereinigt und das Gemisch 4 Tage auf einer Temperatur von 40° gehalten. Dann wird das auskristallisierte Mononatriumsalz der Phenylglycin-o-carbonsäure auf der Nutsche abgesaugt, mit wenig kaltem *Wasser* gewaschen und im Dampftrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

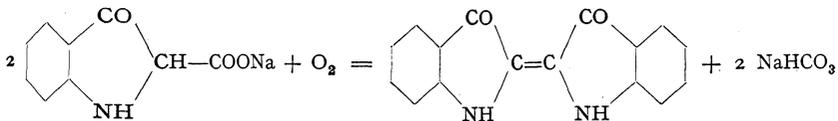
*Ausbeute*: ca. 75% der Theorie.

##### b) Indoxylcarbonsäure.



25 g durch Schmelzen im Eisentiegel völlig entwässertes *Ätznatron*, 25 g ebenso entwässertes *Ätzkali*, 7,5 g durch Glühen im Porzellantiegel unter Vermeidung einer Sinterung entwässerter *Ätzkalk* und 25 g scharf getrocknetes *Mononatriumsalz der Phenylglycin-o-carbonsäure* werden zusammen unter Feuchtigkeitsausschluß in der Kugelmühle gemahlen. Das so erhaltene innige Gemisch wird in dem S. 173 abgebildeten Vakuumbackapparat (Abb. 30) im Graphitbad zuerst 2 Stunden im Vakuum auf 150°, dann 6 Stunden auf 230—235° erhitzt. Es entsteht eine gleichmäßig gelbbraune, harte Masse.

##### c) Indigo.



<sup>1</sup> D. R. P. 56273; FRDL. III, 281 (B. A. S. F.).

<sup>2</sup> D. R. P. 127178; FRDL. VI, 538 (B. A. S. F.).

Die nach b erhaltene Schmelze wird in 2 l Wasser gelöst und bei 80° ein lebhafter Luftstrom durchgeleitet, bis eine filtrierte Probe beim Schütteln mit Luft keinen Indigo mehr abscheidet. Der ausgefallene Farbstoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, zur völligen Entfernung des Kalks mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, wiederum abfiltriert, mit Wasser gründlich ausgewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet.

*Ausbeute:* 12—12,5 g = ca. 80—82% der Theorie (auf Phenylglycino-carbonsäure bezogen).

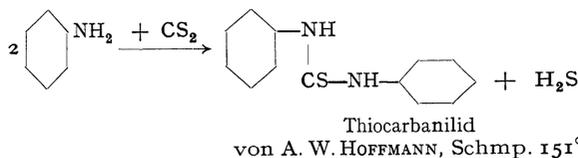
Das vorstehende, von HEUMANN gefundene und von der Badischen Anilin- und Sodafabrik ausgearbeitete Verfahren zur Darstellung von Indigo ist das erste, das mit Erfolg im großen angewandt wurde. Es ist lange Zeit neben dem Verfahren der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, nach welchem Phenylglycin mit Ätzalkali und Ätznatron unter Zusatz von Natriumamid verschmolzen wird, in Betrieb gestanden und ist erst in neuester Zeit von letzterem Verfahren verdrängt worden.

## 2. Indigo nach TRAUGOTT SANDMEYER.<sup>1</sup>

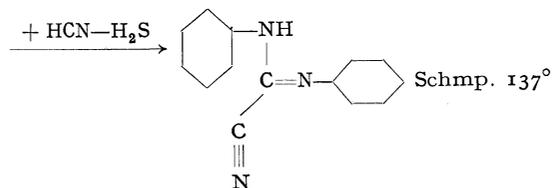
Obschon die Indigosynthese nach SANDMEYER heute nicht mehr ausgeübt wird, ist sie doch ein so interessantes Beispiel der Zusammenarbeit von Wissenschaft und Technik, daß sie in diesem Buch ihren Platz finden soll.

Bevor ich die einzelnen Operationen beschreibe, soll der Chemismus erläutert werden.

a) Man verwandelt Anilin durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff in das Thiocarbanilid von A. W. HOFFMANN:



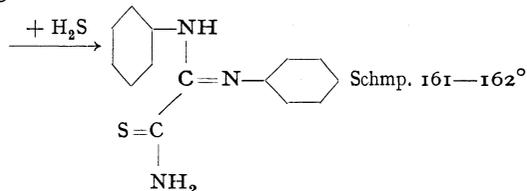
b) Das Thiocarbanilid wird mit basischem Bleicarbonat entschwefelt und gleichzeitig Blausäure angelagert unter Bildung des Hydrocyan-carbodiphenylimids von LAUBENHEIMER:



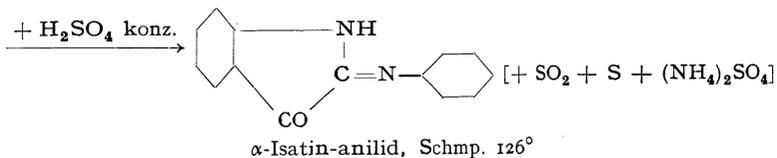
Hydrocyan-carbodiphenylimid von LAUBENHEIMER

<sup>1</sup> Siehe auch SANDMEYER: Ztschr. Farben- u. Textilchem. 1903, Heft 7, S. 129; ferner: Helv. chim. Acta 2, 234 (1919).

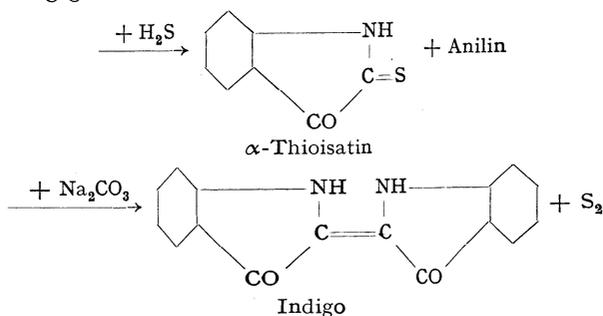
c) Das Hydrocyancarbodiphenylimid wird mit gelbem Schwefelammonium in das Thiooxamin-diphenyl-amidin, oder einfacher „Thioamid“, übergeführt:



d) Dieses Thioamid bildet unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure glatt das  $\alpha$ -Isatin-anilid:



e) Das  $\alpha$ -Isatin-anilid kann auf verschiedene Weise in Indigo übergeführt werden. Entweder reduziert man es in alkoholischer Lösung mit verdünnter Schwefelammoniumlösung, oder man führt es in das  $\alpha$ -Thioisatin über, das mit Alkalien sofort Indigo bildet. Ich habe den letzteren Weg gewählt, weil er in der Technik ausgeführt wurde:



#### a) Thiocarbanilid.

Man kocht 186 g reines *Anilin* mit 100 g reinem *Schwefelkohlenstoff* so lange unter Rückfluß, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung aufhört, was rund 2 Tage dauert. Darauf erhöht man die Temperatur des Ölbads auf  $160^\circ$  und destilliert den überschüssigen Schwefelkohlenstoff ab. Das geschmolzene Thiocarbanilid gießt man auf ein flaches Blech und pulverisiert es nach dem Erkalten. Man kristallisiert das Rohprodukt vorteilhaft aus Alkohol um und erhält es in der Form von glänzenden Kristallen vom Schmp.  $151^\circ$ . Die *Ausbeute* beträgt gegen 200 g gereinigtes Produkt. (Man hat in der Technik meist darauf verzichtet, das Thio-

carbanilid zu kristallisieren, erhielt dann aber bei der weiteren Verarbeitung immer eine kleine Menge ölicher Nebenprodukte, die man durch die Reinigung vermeiden kann.)

#### b) Hydrocyan-carbodiphenylimid.

Man fällt 350 g *Bleinitrat*, das in 1 l heißem *Wasser* gelöst ist, bei 95° vorsichtig mit ca. 120 g kalz. *Soda* und wäscht den Niederschlag gründlich mit Wasser aus. Das feuchte basische *Bleikarbonat* wird in einem Zweiliterkolben mit Rührer und Rückflußkühler (Abb. 6) mit 600 g *Alkohol* von 90% vermischt und zu einem vollkommen homogenen Teig verrührt. Dann gibt man rasch 228 g (1 Mol) staubfein pulverisiertes *Thiocarbanilid* zu und bei 25° ca. 60 g technisches *Cyannatrium* (= 1,3 Mol).<sup>1</sup> Unter heftigem Rühren steigert man die Temperatur innert 1 Stunde auf 77° und filtriert dann eine kleine Probe ab. Die farblose Lösung darf eine Messerspitze basisches Bleikarbonat nicht mehr schwarz färben. Sollte dies dennoch der Fall sein, so erwärmt man eine weitere Stunde und nimmt wieder eine Probe. Ist dann noch keine vollkommene Entschwefelung eingetreten, so setzt man noch etwas Bleikarbonat und Cyannatrium zu. Wenn die Reagenzien aber richtig berechnet waren, ist dann ein Zusatz nicht mehr nötig.

Man erhitzt, sowie die Schwefelreaktion verschwunden ist, zum Kochen und filtriert die heiße Lösung ab. Den Rückstand extrahiert man noch zweimal mit  $\frac{1}{2}$  l *Alkohol* und läßt das Hydrocyan-carbodiphenylimid auskristallisieren. Die erste Fraktion ist ganz rein und wiegt ca. 160 g. Die Mutterlauge scheidet nach dem Einengen noch ca. 40 g fast reines Produkt aus. Die *Ausbeute* beträgt gegen 98%. Das Hydrocyan-carbodiphenylimid kristallisiert in schönen, gelblichen Prismen vom Schmp. 137°. Die Mutterlauge sind blausäurehaltig und müssen sorgfältig behandelt werden.

#### c) „Thioamid“.

Die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an das Hydrocyan-carbodiphenylimid erfolgt sehr leicht, wenn es staubfein pulverisiert ist, weshalb man das Produkt auf einer Walzenmühle oder durch Beuteln in die gewünschte Form überführen muß. 200 g *Hydrocyan-carbodiphenylimid* werden mit 500 g gelber *Schwefelammoniumlösung* bei 35° durch energisches Rühren emulgiert.<sup>2</sup> Die Schwefelammoniumlösung bereitet man sich durch Einleiten von 35 g *Schwefelwasserstoff* in 460 g 20%igen *Salmiakgeist* und 25 g pulverisierten *Schwefel*. Wenn das Hydrocyan-carbodiphenylimid genügend fein verteilt ist, lagert sich der Schwefelwasserstoff innert 12 Stunden quantitativ an, was man daran erkennt,

<sup>1</sup> Der Gehalt des Cyannatriums an HCN muß ermittelt werden!

<sup>2</sup> Durch Zusatz von einem gleichen Volumen Alkohol kann man die Reaktion enorm beschleunigen.

daß sich eine gewaschene Probe in verdünnter Salzsäure auflöst. Man filtriert ab und wäscht gründlich mit Wasser aus. Das Produkt ist rein genug zur Weiterverarbeitung.

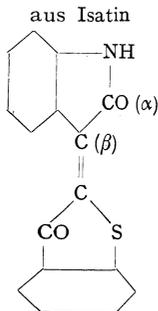
*Ausbeute:* ca. 220 g. Aus Alkohol kristallisiert es in gelben Prismen vom Schmp. 162°.

d)  $\alpha$ -Isatinanilid.

Die Ringbildung zum Isatinderivat erfolgt nur unter genau bestimmten Bedingungen. Wichtig ist es, daß man mit heißer Schwefelsäure arbeitet.

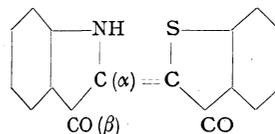
Man trägt innert  $\frac{1}{4}$  Stunde 200 g reines, fein verteiltes, trockenes *Thioamid* in 800 g *Schwefelsäure* von 94%  $H_2SO_4$  (66° Bé) bei einer Temperatur von genau 94° ein. Die Mischung erwärmt sich ziemlich stark und muß gekühlt werden. Wenn alles eingetragen ist, wärmt man noch 1 Stunde auf 106—108°, nach welcher Zeit die  $SO_2$ -Entwicklung aufgehört hat. Die Lösung wird auf 20° abgekühlt und direkt in das Chlorhydrat des  $\alpha$ -Isatinanilids übergeführt, indem man sie in dünnem Strahl auf eine Mischung von 1 l *Wasser*, 2 kg *Eis* und 500 g *Kochsalz* gießt. Dabei muß man ununterbrochen rühren. Das salzsaure Salz des Isatinanilids scheidet sich als hellrotbrauner Niederschlag aus, vermischt mit feinverteiltem Schwefel.

Will man das Anilid rein gewinnen, so filtriert man es ab und wäscht mit 20%iger Kochsalzlösung gründlich aus. Dann verrührt man das *von der Säure befreite* Salz mit *Wasser* und verdünnter *Sodalösung*, bis die Reaktion schwach alkalisch ist. Den Niederschlag von Anilid und Schwefel filtriert man ab, wäscht ihn gründlich aus und extrahiert das trockene Gemisch mit kaltem *Schwefelkohlenstoff*. Zum Schluß kristallisiert man das Anilid aus heißem *Alkohol* um. Man erhält es in der Form von dunkeln Nadeln vom Schmp. 126°, und die *Ausbeute* aus 200 g Thioamid beträgt bis 150 g reine Substanz. Beim Kochen mit einem kleinen Überschuß an verdünnter Schwefelsäure wird die Anilingruppe als Anilin abgespalten, und reines Isatin fällt direkt aus. Schmp. 200—201°. Es wird aus heißem



Thioindigoscharlach R von KALLE  
Cibarot G = Dibromderivat

aus  $\alpha$ -Isatinanilid



Tribromderivat = Cibaviolett B  
Dibromderivat = Cibaviolett 3 B  
Monobromderivat = Cibagrau G

Wasser, in dem es leicht löslich ist, umkristallisiert. Man verwendet das Isatin als solches zum Aufbau von wertvollen Küpenfarbstoffen.

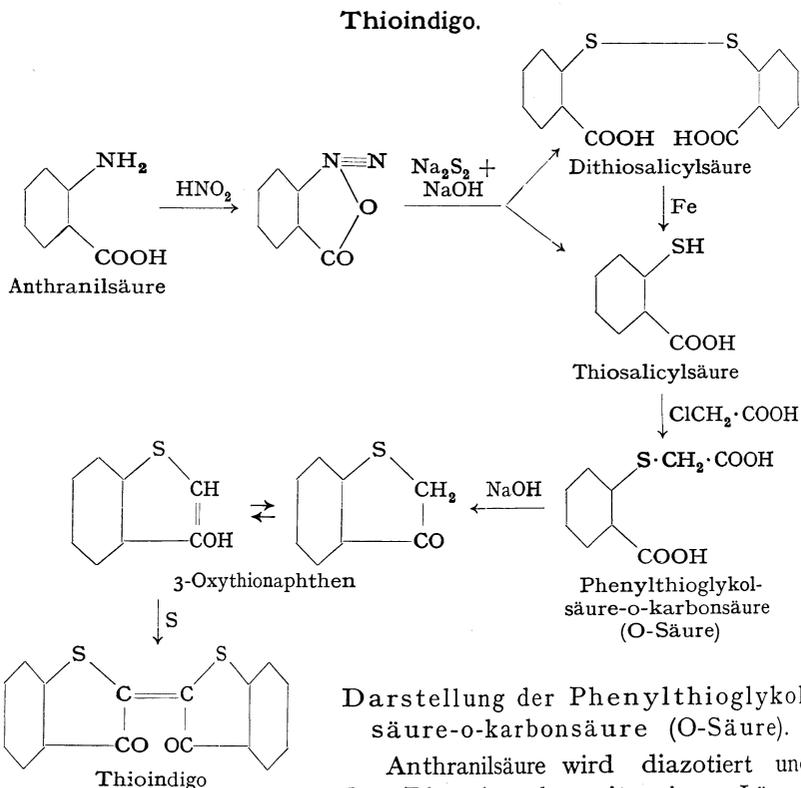
Noch wichtiger sind solche Küpenfarben, die man direkt aus dem  $\alpha$ -Isatinanilid durch Kondensation mit  $\beta$ -Oxythionaphthen erhält. G. ENGI hat als erster beobachtet, daß sich bei der Kondensation von Isatin einerseits und dessen Anilid andererseits ganz verschiedene Farbstoffe bilden. Das Isatin kondensiert sich, indem die  $\beta$ -Gruppe ihr Sauerstoffatom austauscht, während das Anilid merkwürdigerweise das Anilin abspaltet und  $\alpha$ -Kondensationsfarbstoffe bildet. Die  $\alpha$ -Kondensationsprodukte sind viel wertvoller als die Isomeren (Formeln s. S. 310).

#### e) $\alpha$ -Thioisatin und Indigo.

Um aus der schwefelsauren Lösung des Isatinanilids Indigo zu gewinnen, ist es nicht nötig, das reine Isatinanilid oder das salzsaure Salz zu isolieren, sondern man kann direkt aus der Lösung das Thioisatin erhalten. Man bereitet sich durch Einleiten von *Schwefelwasserstoff* in eine Lösung von 45 g *Ätznatron*, gelöst in 150 cm<sup>3</sup> *Wasser*, eine Natriumsulfhydratlösung. Diese vermischt man mit der schwefelsauren Lösung des Isatinanilids, erhalten aus 200 g Thioamid, in der Weise, daß man beide gleichzeitig in 6 l *Eiswasser* einfließen läßt. Dabei soll immer ein deutlicher, aber schwacher Überschuß an Schwefelwasserstoff vorhanden sein. Die Reduktion dauert etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde, und das Thioisatin scheidet sich als voluminöser, brauner Niederschlag aus. In der Lösung bleibt das Anilinsulfat zurück. Man filtriert das *Thioisatin* erst ab, wenn eine abfiltrierte Probe der Flüssigkeit mit mehr Schwefelnatrium keine Fällung mehr gibt, was in ca. 1 Stunde der Fall ist. Dann wäscht man so lange aus, bis die Mutterlauge nur noch ein spezifisches Gewicht von 1,007 zeigt (1° Bé). Den so gewaschenen Niederschlag verrührt man mit 3 l *Wasser* und gibt nun so lange eine konz. *Sodalösung* zu, bis die Reaktion bleibend stark alkalisch ist. Man braucht rund 30 g Soda. Die Bildung des Indigos erfolgt sehr rasch, man erwärmt vorteilhaft noch 1 Stunde auf 60° und läßt über Nacht weiterrühren. Am andern Tag filtriert man Indigo und Schwefel ab, wäscht gut aus und trocknet bei 80°. Den trockenen Farbstoff extrahiert man mit dem doppelten Gewicht an *Schwefelkohlenstoff* und erhält 80 g reinen Indigo.

**Technische Bemerkungen:** Die Reaktionen der SANDMEYERSchen Indigosynthese verlaufen überraschend glatt. Man erhält vom Anilin aus berechnet ca. 80% der theoretisch überhaupt möglichen Farbstoffmenge. Das Verfahren wurde kurze Zeit bei J. R. GEIGY ausgeführt, und der Einstandspreis betrug 10,80 Franken pro Kilogramm 100%iger Ware. Der SANDMEYERSche Indigo verküpte sich besser als irgendein anderes künstliches Produkt, und er fand bei den Färbern sofort Aufnahme. Es gelang, die ganze Fabrikation ohne Alkohol auszuüben, da alle Substanzen bei genügender Verteilung leicht in wässriger Lösung reagieren. Die Hauptschwierigkeit bereitete nicht die Blausäure, sondern der Schwefelwasserstoff, der ein gefährliches industrielles Gift ist, weil man ihn nach kurzer Zeit nicht mehr riecht. Das Bleisulfid ließ sich mit konz. Salzsäure in  $\text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$  spalten, welche in den Betrieb zurückgingen. Das Verfahren der

deutschen Gold- und Silberscheideanstalt verdrängte dann bald nach Beginn die vielversprechende Fabrikation. Die Ausbeuten stiegen bei diesem durch die neuesten Verbesserungen auch gegen 85%, so daß es nicht mehr möglich war, dagegen zu konkurrieren.



Anthranilsäure wird diazotiert und das Diazoniumsalz mit einer Lösung von Natriumpolysulfid in ein Gemisch von Thiosalicylsäure und Dithiosalicylsäure übergeführt. Zu diesem Zweck werden vorerst folgende drei Lösungen hergestellt:

- I. 68,5 g Anthranilsäure ( $\frac{1}{2}$  Mol),  
500 cm<sup>3</sup> Wasser,  
78,5 g Salzsäure, 21° Bé.
- II. 34,5 g Natriumnitrit, 100%ig,  
75 cm<sup>3</sup> Wasser.
- III. 85 g Natriumsulfid, krist. ( $\text{Na}_2\text{S}$ , 9H<sub>2</sub>O),  
11,1 g Schwefelblüten,  
100 cm<sup>3</sup> Wasser.

Lösung I wird erhalten durch Eintragen der Anthranilsäure in die wässrige Salzsäurelösung, Lösung III durch Kochen des Schwefels in der Natriumsulfidlösung. Wenn die Lösung III klar geworden ist, gibt

man noch 12 g *Natronlauge* von 40° Bé zu. Nun kühlt man in einem Becherglas von 1 l die Lösung I unter kräftigem mechanischem Rühren auf 0° ab und läßt die Lösung II langsam zufließen, dabei steigt die Temperatur auf etwa 5°. Jodkaliumstärkepapier wird schwach gebläut. Hierauf wird die Lösung III zusammen mit 500 g *Eis* in ein 4-l-Becherglas gegeben und an das Rührwerk angeschlossen. Unter kräftigem Rühren läßt man jetzt die Diazoniumlösung portionenweise im Verlauf von 10 Minuten in die alkalische Polysulfidlösung einfließen. Unter starkem Schäumen entsteht ein gelber Niederschlag. Es wird noch 2 Stunden weitergerührt und dann mit 90 g *Salzsäure* von 21° Bé kongosauer gemacht. Die ausgefallene Thio- und Dithiosalicylsäure wird abgenutscht und säurefrei gewaschen. Zur Weiterverarbeitung des Niederschlags muß zuerst die Dithiosalicylsäure zu Thiosalicylsäure reduziert werden. Dazu gibt man das Säuregemisch zusammen mit 500 cm<sup>3</sup> *Wasser* in ein 2 l-Becherglas, fügt unter Rühren allmählich 25,8 g *Soda* zu und erhitzt auf Siedetemperatur. Es muß lackmussaure Reaktion auftreten. Nun reduziert man mit 100 g *Reduziereisen* (BÉCHAMP-Eisen, vgl. S. 76) während 2 Stunden bei 95°. Das verdampfende Wasser wird dabei von Zeit zu Zeit ersetzt. Zur Prüfung, ob die Reduktion beendet ist, wird eine Probe herausgenommen, stark alkalisch gemacht, kurz aufgekocht, filtriert und das Filtrat mit *Salzsäure* gefällt. Die ausgeschiedene Säure wird abgenutscht, gewaschen und auf Ton etwas getrocknet. Sie muß in kaltem Alkohol glatt löslich sein. (Nicht reduzierte Dithiosalicylsäure ist sehr schwer in Alkohol löslich.)

Wenn die Probe gut ist, wird der ganze Ansatz mit 60 g *Natronlauge* von 40° Bé alkalisch gemacht und darauf bei 95° eine Lösung von 52 g *Monochloressigsäure*, 29 g *Soda* und 150 cm<sup>3</sup> *Wasser* zufließen gelassen. Die Flüssigkeit muß immer noch alkalisch reagieren. Sie wird noch etwa 1/2 Stunde auf 90° gehalten und dann erkalten und absitzen gelassen. Nachdem man von den Eisenrückständen abgesaugt und mit stark verdünnter *Natronlauge* nachgewaschen hat, fällt man unter gutem Kühlen die entstandene O-Säure mit 150 g *Salzsäure* von 21° Bé aus. Je kälter die Lösung ist, um so schöner scheidet sich die Säure ab. Es empfiehlt sich auch, die Fällung möglichst langsam und unter gutem mechanischem Rühren zu vollziehen. Die O-Säure wird nun abgenutscht, säurefrei gewaschen und bei 80° getrocknet.

Die *Ausbeute* beträgt etwa 85 g (80% der Theorie).

#### Darstellung des 3-Oxy-thionaphthens.

50 g gut getrocknete O-Säure werden zusammen mit 100 g festem technischem *Ätznatron* während 24 Stunden in einer Kugelmühle möglichst fein gemahlen. Das Pulvergemisch wird in einen Vakuumbackapparat (siehe Abb. 30, S. 173) gegeben und das Ölbad dieses Apparats

nach dem Evakuieren im Verlauf von 2—3 Stunden möglichst gleichmäßig auf 205° erhitzt. Bei dieser Temperatur läßt man 24 Stunden reagieren. Nach dem Erkalten wird das Backprodukt herausgenommen. Es ist gleichmäßig gelb gefärbt und hat noch ein Gewicht von etwa 135 g.

### Oxydation des Backgutes zu Thioindigo.

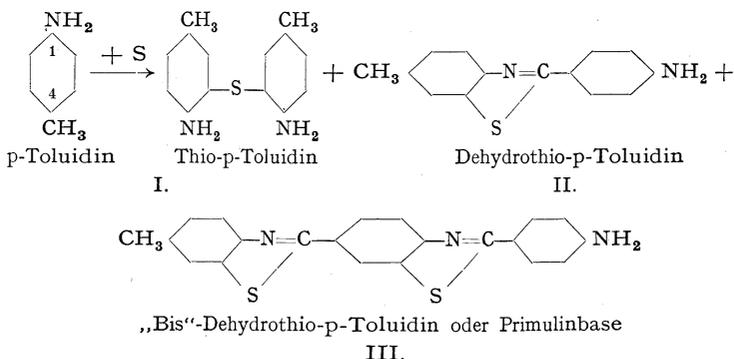
Das Backgut wird unter Rühren in 1 l Wasser gelöst und mit 50 g konz. Schwefelsäure, die man zuvor etwas verdünnt, versetzt. Darauf gibt man 40 g Schwefelblüten zu und rührt während 3 Stunden bei 95°, wobei man von Zeit zu Zeit wieder etwas Wasser nachgibt. Der entstandene Farbstoff wird absitzen gelassen, abgenutscht und mit kaltem Wasser gewaschen. Man trocknet bei etwa 80°.

*Ausbeute:* Etwa 25 g (70%, auf O-Säure berechnet), enthält noch Schwefel und kann zur Reinigung umgeköpft werden.

## I. Schwefelschmelzen.

### Primulin (von Green).

Chloramینگelb FF (Naphthamingelb NN) und Thiazolgelb.



Schwefel wirkt auf aromatische Amine im allgemeinen substituierend ein. Dabei werden durch ein Schwefelatom zwei aromatische Kerne zu einem Thiokörper verknüpft. Es entstehen dabei aber immer verschiedene Verbindungen, und es ist ganz unmöglich, einheitliche Reaktionsprodukte zu erhalten. Auch bei der Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin erhält man, trotz verschiedener anderslautender Angaben, vier Produkte, die man leicht erkennt. Diese sind erstens etwas unverändertes p-Toluidin, dann Thiotoluidin, Dehydrothiotoluidin und Bis-Dehydrothiotoluidin. Die vorstehenden Formelbilder erläutern das Gesagte.

Man erhitzt in dem auf Abb. 36 a und b abgebildeten Rührkessel mit Rückflußkühler 214 g (2 Mol) p-Toluidin mit 140 g Schwefelpulver (keine

Schwefelblumen!) und 2 g *kalz. Soda*<sup>1</sup> auf 180°. Es entweicht Schwefelwasserstoff, den man in *Natronlauge* oder in einem mit feuchten Ätznatronstücken gefüllten Turm absorbiert. Nach ungefähr 8 Stunden läßt die Schwefelwasserstoffentwicklung nach, man steigert die Temperatur langsam auf 220° und beläßt während 5 Stunden darauf. Es entweicht nun fast gar kein Schwefelwasserstoff mehr, und man schöpft die Schmelze auf ein flaches Blech mit Rand, wo sie zu einem hellgelben kristallinen Kuchen erstarrt.

*Ausbeute:* 325 g.

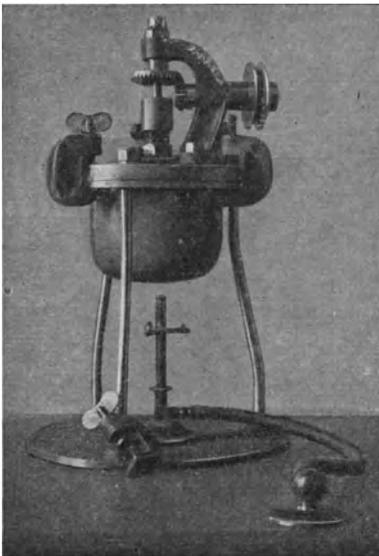


Abb. 36a.

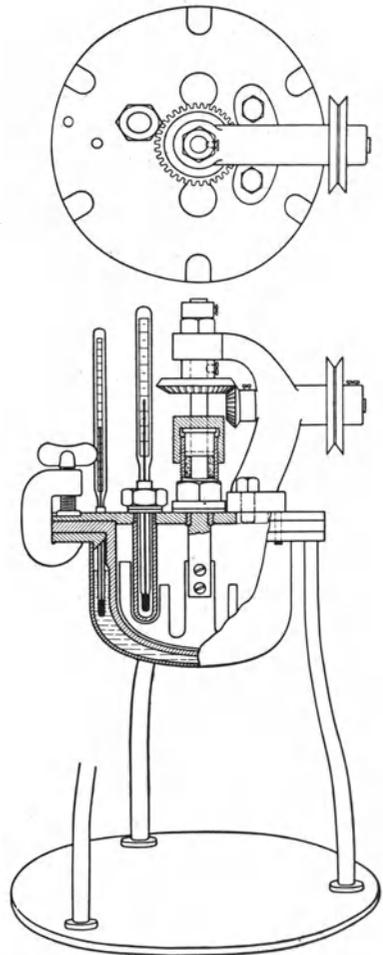


Abb. 36b.

Schmelzkessel aus Eisen mit Ölbad aus Kupfer für Primulin, Indigo, Alkalischmelzen usw. Inhalt ca. 450 cm<sup>3</sup>. Von H. ZOLLINGER, Zürich 6.

### *Trennung der Schmelze.*

*1. Methode.* Die erkaltete, harte Schmelze wird fein pulverisiert und mit 1% ihres Gewichts an *kalz. Soda* innig vermischt, was den Zweck

<sup>1</sup> Der Zusatz der Soda geschieht, um Spuren von sauren Bestandteilen, die sich immer im Schwefel befinden, zu neutralisieren. Unterläßt man dies, so entstehen fast immer dunkle bis schwarze Primulinschmelzen.

hat, die Klumpenbildung beim Sulfurieren zu verhindern. Man trägt nun 100 g Schmelze in 300 g *Monohydrat* ein, wobei die Temperatur beliebig steigen darf. Wenn alles gelöst ist, was ungefähr 1 Stunde dauert, kühlt man unter stetem Rühren auf 25° und tropft innert ca. 1 Stunde unter bester Kühlung und Rühren 200 g *Oleum* von 66% SO<sub>3</sub> hinzu, wobei die Temperatur unter 30° bleiben soll. Nach 5stündigem Rühren bei 30° erhöht man die Temperatur auf 40° und erwärmt so lange, bis sich eine kleine Probe der Sulfurationsmasse glatt in verdünntem Ammoniak auflöst. Vollkommene Lösung wird meistens in 10 Stunden erreicht, aber ich empfehle, die Operation dann noch nicht abzubrechen, da für die spätere Filtration die Masse vollkommen „aussulfuriert“ sein muß. Man gießt nun auf 500 g *Eis* und 500 cm<sup>3</sup> *Wasser* und filtriert nach 12 Stunden ab. Die Sulfosäure wird sehr gut mit kaltem Wasser ausgewaschen, wobei der größte Teil der vorhandenen Toluidinsulfosäure und der Thiotoluidinsulfosäure weggewaschen wird. Wenn das Waschwasser nur noch schwach mineralisierende Reaktion zeigt, löst man den Kuchen in ca. 50 g *Ammoniak* von 20% NH<sub>3</sub> und ca. 800 cm<sup>3</sup> *Wasser* und stellt das Ganze auf 80° und 1200 cm<sup>3</sup>. Das schwerlösliche Ammoniumsalz der Dehydrothiotoluidinsulfosäure scheidet sich innert 2 Tagen vollständig aus, es wird dann filtriert und mit wenig 5%igem Ammoniak gedeckt. Die Mutterlauge enthält das Primulin, welches kochend mit 15% *Kochsalz* gefällt wird.

Die *Ausbeute* an trockenem Ammoniumsalz beträgt ca. 25 g, jene an Primulin ca. 80 g konz. Ware.

2. *Methode*. Man extrahiert die fein pulverisierte Gesamtschmelze mit *Alkohol* von mindestens 90%. Dabei geht nur das Toluidin, Thiotoluidin und das eigentliche Dehydrothiotoluidin in Lösung, während eine reine Primulinbase zurückbleibt. Den alkoholischen Extrakt verdampft man zur Trockne und treibt schließlich durch trockenes Erhitzen das Toluidin und einen Teil des Thiotoluidins bei 250° ab. Die Sulfuration der so erhaltenen Produkte erfolgt mit 25%igem *Oleum*.

3. *Methode*. Man sulfuriert genau wie zuerst angegeben. Die gewaschene Sulfosäure löst man in dem 20fachen Volumen *Wasser* und der nötigen Menge *Natronlauge* bei 80°, versetzt mit so viel *Kochsalz*, daß eine 8%ige Salzlösung entsteht, und filtriert bei 75° ab. Das Primulin bleibt zurück, während das Dehydrothiotoluidin in der Form des leichtlöslichen Natronsalzes der Sulfosäure in Lösung bleibt und nachträglich ausgesalzen wird.

Das *Primulin*, von GREEN erfunden, war der erste künstliche gelbe Direktfarbstoff, der sich auf der Faser diazotieren und mit Phenolen und Aminen zu waschechten Farben entwickeln ließ. Mit  $\beta$ -Naphthol entsteht das Primulinrot, ein Farbstoff, der einst in enormen Mengen verbraucht wurde. Die Waschechtheit ist gut, aber die Lichtechtheit ungenügend, auch läßt es sich nicht weiß ätzen, nur gelb, da die Primulinbase jedem Ätzmittel widersteht.

*Naphthamingelb NN (auch FF) und Thiazolgelb.*

Das Dehydrothiotoluidin war zuerst ein Nebenprodukt und wurde zu Beginn der Primulinfabrikation mit Schwefel auf Primulinbase verschmolzen. Heute hat sich dieses Verhältnis ganz verschoben, indem das früher wertlose Dehydrothiotoluidin zum Hauptprodukt geworden ist. Leider ist es unmöglich, die Schmelze so zu leiten, daß nur das einfache Dehydrothiotoluidin entsteht; gegenteilige Behauptungen sind unrichtig. Das Primulin ist heute Nebenprodukt geworden. Die Farbstoffe, welche man aus dem Dehydrothiotoluidin fabriziert, sind verschiedener Art. Man diazotiert die freie Base oder auch deren Sulfosäure und kombiniert diese mit verschiedenen Naphtholsulfosäuren, z. B. mit der sogenannten  $\epsilon$ -Säure, der Naphtholdisulfosäure 1.3.8. Dieser Farbstoff zeichnet sich durch große Reinheit aus und läßt sich vollkommen weiß ätzen. Derartige rote Direktfarbstoffe kommen unter verschiedenen Namen in den Handel, und man bezeichnet sie meist als Farbstoffe vom Typus des *Erikarots*.<sup>1</sup> Neben eigentlichen Azofarbstoffen aus Dehydrothiotoluidin fabriziert man noch zwei Produkte, welche bedeutende gelbe Farbstoffe sind. Der eine dieser Farbstoffe ist das *Naphthamingelb NN* (auch Chloramingelb) von KALLE, entstanden aus der Dehydrothiotoluidinsulfosäure durch Oxydation mit Natriumhypochlorit, der andere ist das *Thiazolgelb* oder *Claytonyellow*, welches durch Kombination der Diazoverbindung der Dehydrothiotoluidinsulfosäure mit einem weiteren Molekül der gleichen Verbindung entsteht. Es bildet sich dabei eine Diazoaminoverbindung, welche weiter unten beschrieben ist.

Nebenbei sei erwähnt, daß man durch Alkylierung der „Primuline“ schöne gelbe basische und auch saure Farbstoffe erzeugt, die aber keine große Bedeutung haben (Thioflavin T und S).

**Naphthamingelb NN.**

Dehydrothiotoluidinsulfosäure —N=N— Dehydrothiotoluidinsulfosäure.

Man löst 67,4 g ( $\frac{2}{10}$  Mol) reines 100%iges *Ammoniaksalz* der Dehydrothiotoluidinsulfosäure vom Molekulargewicht 337, entsprechend 14 g *Natriumnitrit*, in genau 8,2 g 100%igem *Ätznatron* und 300 cm<sup>3</sup> *Wasser* und kocht das Ammoniak weg. Spuren von Ammoniak stören die Oxydation. Wenn der Geruch des Ammoniaks nach 1 Stunde verschwunden ist, so stellt man die Lösung auf 500 cm<sup>3</sup> und 20° und vermischt mit 10,5 g HOCl in der Form einer ca. 5%igen *Natriumhypochloritlösung*. Sowohl das Ammoniaksalz als auch das Hypochlorit müssen titrimetrisch genau bestimmt werden. Die Temperatur steigt um etwa 4°. Man erwärmt nach 1 Stunde eine kleine

<sup>1</sup> Das Erika Z der A. G. f. A. ist die Kombination: Dehydrothioxyldin +  $\epsilon$ -Säure. Mit der Naphtholdisulfosäure 1.3.6 erhält man ganz ähnliche Farbstoffe.

Probe im Reagenzglas und salzt aus. Der Niederschlag muß orange sein und Jodkaliumstärkepapier deutlich unterchlorige Säure anzeigen. Sollte das nicht der Fall sein, dann gibt man noch etwas Hypochlorit zu. Nach 5 Stunden kocht man auf, fällt mit 15% Kochsalz und filtriert ab.

Die *Ausbeute* beträgt ca. 75 g starken Farbstoff.

Das Naphthamingelb NN ist das lichtehteste Gelb für Baumwolle und gegen Chlor vollkommen beständig. Es wird daher, besonders in den Vereinigten Staaten, wo die Wäsche immer mit Bleichmitteln behandelt wird, in großen Mengen verbraucht. Es ist nicht so rein wie Chrysophenin und in bezug auf Stärke unterlegen.

### Thiazolgelb oder Claytonyellow.

Dehydrothiotoluidinsulfosäure —N<sub>2</sub>—NH— Dehydrothiotoluidinsulfosäure.

Man löst z. B. eine Menge *Dehydrothiotoluidinsulfosäure*, welche 14 g Natriumnitrit entspricht, in 25 g 30%igem *Ätznatron*, halbiert die Lösung und säuert die eine Hälfte mit 25 cm<sup>3</sup> konz. *Salzsäure* an. Bei 10° diazotiert man innert 2 Stunden mit 7 g 100%igem *Natriumnitrit*. Die orangegelbe Diazoverbindung vermischt man darauf mit der anderen Hälfte der Sulfosäure, zu welcher man noch 25 g kalz. *Soda* in wenig *Wasser* und 25 cm<sup>3</sup> konz. *Ammoniak* gegeben hat. Die Kupplungstemperatur betrage 4—5°, und es ist gut, die Lösungen möglichst konzentriert zu halten. Nach 2 Stunden erwärmt man auf 30° und läßt über Nacht stehen. Dann wärmt man auf 80° und salzt mit 20% *Kochsalz* aus.

Die *Ausbeute* an starkem Farbstoff beträgt ca. 85 g.

Das Thiazolgelb (Claytonyellow, Mimosa usw.) ist, im Gegensatz zum Chloramingelb, das unechtste Gelb der ganzen Farbenindustrie, und es ist eigentlich erstaunlich, daß ein derartiges Produkt überhaupt verwendet wird.

Das Thiazolgelb wird durch Natronlauge von rein gelb in lebhaft rot verändert und wird deshalb als Reagens auf Alkali verwendet (siehe Thiazolpapier). Es ist, wie oben erwähnt, außerordentlich unecht, aber von großer Reinheit und Stärke, so daß es für billige, auf den ersten Anblick gefärbte Textilwaren leider gebraucht wird.

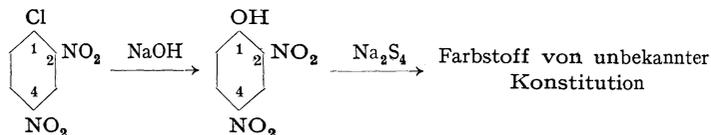
Durch Sulfuration primulinartiger Farbbasen nach dem „Backverfahren“ erhält man Sulfosäuren, deren Azofarbstoffe lichtechter sind als jene, welche aus den gewöhnlichen Sulfosäuren dargestellt werden. Man nimmt an, daß beim „Backen“ die Sulfogruppe in o-Stellung zur Aminogruppe eintritt, wodurch die Lichtehtheit bedeutend erhöht wird. Ich habe schon einmal bei den Pyrazolonfarbstoffen auf diesen Zusammenhang hingewiesen.

Technische Bemerkungen: Die Primulinschmelze erfolgt in Ölbadkesseln, die einen Rückflußkühler besitzen, welcher mit warmem Wasser geheizt wird, damit das hinaufsublimierende p-Toluidin die Röhren nicht verstopft. Der Schwefelwasserstoff wird in Natronlauge aufgefangen und zu Reduktionen gebraucht. Nur ganz am Anfang der Fabrikation verbrannte man ihn unter dem Kessel, ein Vorgehen, das in jeder Hinsicht unrationell und für die Nachbarschaft belästigend war. Die Extraktion mit Alkohol erfolgt in eisernen Kesseln mit feinem Siebboden und Fil-

ter, wobei der Alkohol ähnlich wie im „Soxhlet“ immer wieder zurückdestilliert wird. Nach dem Verdampfen des Alkohols aus dem Extrakt erhitzt man die Masse wieder im Ölbadkessel auf 240°, bis kein Toluidin mehr entweicht.

Man kann aus dem eigentlichen Primulin die analogen Produkte (Chloramingelb, Thiazolgelb usw.) darstellen, aber diese Farben sind viel trüber in der Nuance, röter und schwächer, so daß sie keinen Anklang finden.

### Schwefelschwarz T aus Dinitrochlorbenzol.



In einem Glas- oder Eisengefaß<sup>1</sup> erhitzt man unter Rühren 120 cm<sup>3</sup> Wasser und 70 g 2,4-Dinitrochlorbenzol auf 90° und tropft innert 2 Stunden 80 g Natronlauge von 35% hinzu, wobei die Reaktion nie stark alkalisch werden soll. Man erwärmt so lange, bis sich eine Probe in Wasser klar auflöst, und gibt, wenn nötig, Natronlauge nach. Die Suspension des Dinitrophenolnatriums kühlt man auf 45° und vermischt damit eine Auflösung von 50 g Schwefel in 125 g Wasser und 125 g kristallisiertem Schwefelnatrium. Dann erhöht man die Temperatur auf 60°, wobei das Gesamtvolumen 600 cm<sup>3</sup> betragen soll. Auf dem Wasserbad erwärmt man vorsichtig auf 80° und dann innert 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden auf 105°, wozu man ein Ölbad benötigt. Unter Rückfluß kocht man nun, ohne zu rühren, 30 Stunden und verdünnt darauf mit 600 cm<sup>3</sup> Wasser. Bei einer Temperatur von 60° bläst man so lange Luft in die Flüssigkeit, bis der Farbstoff ausgefallen ist, filtriert und trocknet bei 70°. Die Ausbeute beträgt ca. 70 g. Man färbt mit dem vierfachen Gewicht, bezogen auf den Farbstoff, von kristallisiertem Schwefelnatrium kochend auf Baumwolle unter Zusatz von 100% Kochsalz vom Gewicht der Baumwolle.

Technische Bemerkungen: Das Schwefelschwarz T ist das größte Schwefelschwarz des Handels, und an Wasch- und Lichteinheit wird es nicht übertroffen. Man stellt es in Fabrikationsansätzen von 500—1500 kg Dinitrochlorbenzol dar. Die Schmelzkessel halten bis 12000 l und die Oxydationskessel gegen 30000 l. Bei so großen Ansätzen ist es nicht nötig, zu erwärmen, da die Reaktionswärme genügt. Die Kessel bestehen aus Gußeisen und werden rasch zerfressen. Aus der Mutterlauge gewinnt man vor allem Natriumthiosulfat, das in der Photographie und im Textilgewerbe Verwendung findet. Einen Teil braucht man in den Farbenfabriken zur Fabrikation des Metylenblaus. Die Preise von Schwefelschwarz T für ca. 35%ige Ware betragen 80—90 Rappen, so daß nur solche Farbenfabriken erfolgreich arbeiteten, welche alle Nebenprodukte restlos gewannen. Ferner können Farbenfabriken, welche kein Chlorbenzol und Dinitrochlorbenzol fabrizieren, von vornherein nicht mitkommen. Das Dinitrochlorbenzol soll frei sein vom 2,6-Isomeren.

<sup>1</sup> Z. B. in der Apparatur Abb. 36 a und b.

### III. Technische Angaben.

#### K. Über die Vakuumdestillation im Laboratorium und im Betriebe.

Die Destillation unter vermindertem Druck, einfach Vakuumdestillation genannt, gehört zu den wichtigsten Operationen der Farbentechnik. Man destilliert gewisse Produkte unter vermindertem Druck, weil sie sich bei dem Siedepunkt unter gewöhnlichem Atmosphärendruck zersetzen, aber auch, weil die Vakuumdestillation andere Vorteile bietet. Durch die niedrigere Siedetemperatur sind die Strahlungsverluste geringer, ferner kann man häufig, statt mit Feuer, mit Dampf heizen, so daß die Apparatur irgendwo im Betriebslokal aufgestellt werden kann und eine Feuersgefahr ausgeschlossen ist. Dazu kommt noch eine sehr wichtige Tatsache, die allein schon genügen würde, viele Substanzen unter vermindertem Druck zu verarbeiten, nämlich die leichtere Trennung von Gemischen, die aus Körpern bestehen, deren Siedepunkte nahe beieinanderliegen. So ist man nur durch die Destillation im Vakuum befähigt, die drei isomeren Nitrotoluole befriedigend zu trennen, und auch die Alkylbenzylaniline lassen sich nur im Vakuum glatt in die einzelnen Bestandteile zerlegen.

Die Apparate des Laboratoriums, so wie sie seit vielen Jahren verwendet werden, um fraktionierte Destillationen auszuführen, sind in den meisten Fällen schlecht, da sie keine richtige Dephlegmation des Gemisches ermöglichen. Meist wird der *Form* der Fraktionierkolonne viel zu große Wichtigkeit beigemessen und vollkommen übersehen, daß es in erster Linie wesentlich ist, die Destillation so zu leiten, daß eine richtige *Dephlegmation* erfolgt. Unter Dephlegmation versteht man das systematische Auswaschen der höher siedenden Bestandteile des Gemisches in der Kolonne, was dadurch bewirkt wird, daß man einen bestimmten Teil des Destillats fortlaufend in die Kolonne zurückleitet. Zu diesem Zweck bringt man oben an der Kolonne einen Kühler (Dephlegmator) an, der so beschaffen ist, daß es möglich ist, beliebig viel Destillat in die Kolonne zurückzuleiten.

Die Abb. 37 a und b zeigen eine praktische Kolonne aus Glas, wie

man sie vorteilhaft im Laboratorium verwendet. Die Füllung der Kolonne besteht aus kleinen Glasringen vom RASCHIG-*Typus*, d. h. sie sind ebenso hoch wie breit, so daß sie ganz unregelmäßig in der Kolonne liegen und eine ausgezeichnete Verteilung der zurückfließenden Flüssigkeit bewirken.

Der *Dephlegmator* (*D*) wird je nach dem gewünschten Wirkungsgrad mit Luft, Wasser oder Alkohol usw. gekühlt. Man kann z. B. bei genau

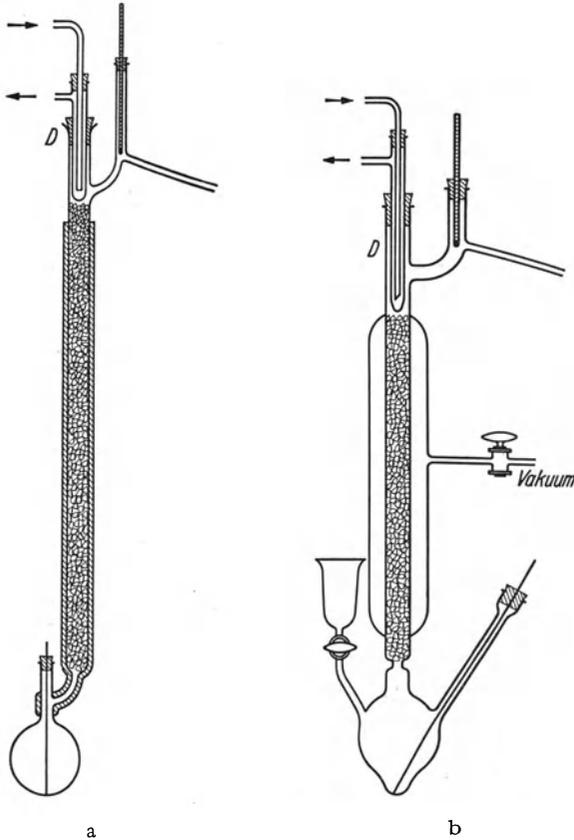


Abb. 37. Fraktionierkolonne mit Dephlegmator (*D*).

100° dephlegmieren, wenn man in das Kühlgefäß fortlaufend destilliertes Wasser tropft oder man kann bei größerer Ausführung einen Kühler auf den Dephlegmator setzen und den Inhalt des letzteren beim Siedepunkt halten.

Es ist sehr wichtig, daß bei sorgfältigen Dephlegmationen eine ganz regelmäßige Rückleitung des Destillats erfolge. Daher ist es nötig, die ganze Kolonne gut zu isolieren, was z. B. auch durch einen Vakuum-

mantel geschehen kann (Abb. 37b), und sie vor Zugluft zu schützen. Auch muß die Heizquelle (Ölbad z. B.) ganz konstant gehalten werden. Es kann vorkommen, daß beim bloßen Vorbeigehen einer Person die Destillation gestört wird. Daher ist es besser, derartige Operationen nicht im allgemeinen Arbeitsraum vorzunehmen, sondern in einem getrennten Laboratorium.

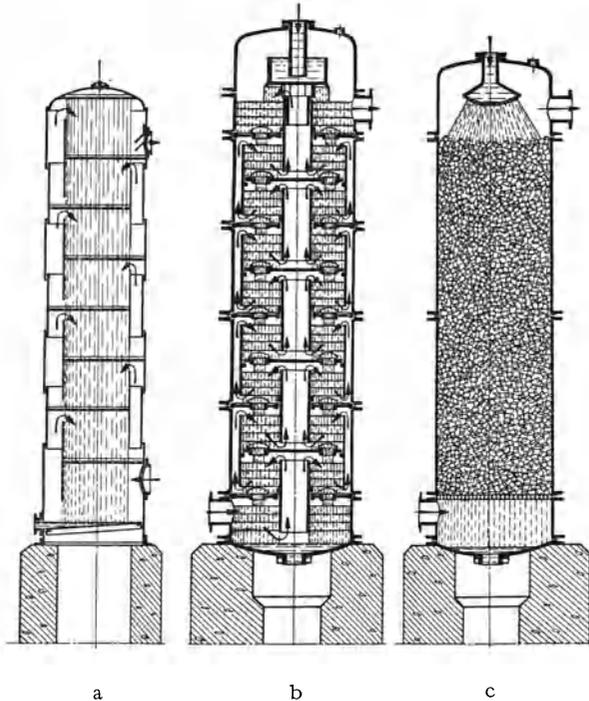


Abb. 38. a und b Kolonnen nach KUBIERSCHKY. c Kolonne nach F. RASCHIG. Durchmesser der Kolonnen 50—120 cm. Höhe 8—16 m. Der obere Teil (1—2 m) wird bei der Rektifizierung von außen gekühlt; der Rest der Kolonne (7—15 m) wird gut isoliert und die obere Öffnung verschlossen.

Ferner muß das Vakuum *vollkommen konstant* sein. Es ist daher bei Verwendung von Wasserstrahlpumpen nötig, daß der Wasserdruck genügend groß ist, damit die Pumpe nicht „zurückschlägt“. Ist der Wasserdruck ungenügend, dann kann man sich oft in der Art behelfen, daß man an die Wasserstrahlpumpe ein 10 m hohes, genügend weites *Fallrohr* anbringt, welches als barometrische Röhre wirkt und ein sehr konstantes Vakuum ermöglicht, welches dem jeweiligen *Dampfdruck des Wassers* ganz entspricht.

Für größere Mengen kann man Apparate aus Eisen konstruieren. So

wird im hiesigen Laboratorium seit Jahren eine Kolonne von 2,5 m Höhe verwendet mit einem Destillationsgefäß von 4 l Inhalt.

Mit derartigen Kolonnen kann man sehr leicht die isomeren Nitrotoluole, die isomeren Chlornitrobenzole usw. trennen. Sogar Gemische, die sehr nahe beieinander siedende Bestandteile enthalten, wie die Nitrochlortoluole, kann man fraktionieren. *Allerdings ist Bedingung, daß die Substanzen kristallisieren*, damit man die reine Substanz vom Eutektikum abschleudern kann. Siehe z. B. Nitrochlorbenzol auf S. 88. Es ist uns z. B. nicht gelungen, die beiden Chlortoluole 1.2 und 1.4 zu trennen. Ob das dennoch möglich ist, müßte natürlich ein Versuch mit viel Material zeigen.

Die Fraktionierkolonnen der Technik sind ganz analog gebaut, und man hat besondere Kolonnen ersonnen, um eine gute Dephlegmation zu bekommen. Die drei Kolonnen, Abb. 38 a, b und c auf S. 322, zeigen der-

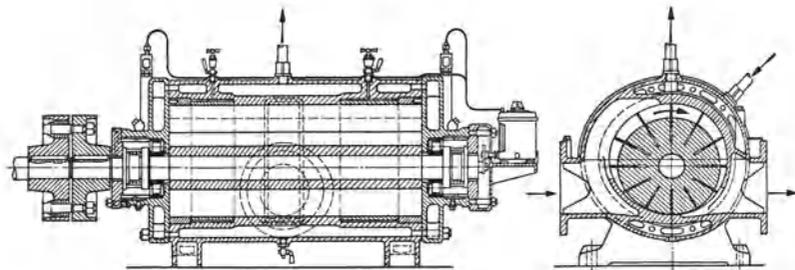


Abb. 39. Rotationskompressor und Vakuumpumpe der Schweiz. Lokomotiv- und Maschinenfabrik in Winterthur.

artige Ausführungsformen. Man heizt im großen mit gespanntem Wasserdampf, mit Öl oder auch mit direktem Feuer, namentlich, wenn keine besondere Dephlegmation nötig ist, was z. B. bei der Destillation des Anilins, der Naphthole oder des Diphenylamins der Fall ist. Die Abb. 40 auf S. 325 zeigt eine ganz einfache Vakuumdestillationseinrichtung, die trotz ihrer scheinbaren Primitivität sehr gut arbeitet. Wichtig ist es oft, daß man einen sogenannten *Windkessel* zwischen der Vakuumpumpe und dem Rezipienten anbringe, damit kein Sublimat in die Pumpe gelange.

Viele Maschinenfabriken liefern heute diese Apparate, weshalb darauf verwiesen sei.

Das Vakuum erzeugt man durch Stiefelpumpen, die gestatten, auf einen Druck von ca. 50 mm Quecksilbersäule zu kommen. Niedrigere Drucke, bis ca. 8 mm, bekommt man durch Hintereinanderschalten von zwei Pumpen. Aber auch hier vollzieht sich ein Wandel. In den letzten Jahren braucht man in steigendem Maß moderne Rotationspumpen,

wie z. B. die ausgezeichnete Pumpe der Schweiz. Lokomotiv- und Maschinenfabrik in Winterthur, deren Kompressor und Vakuumpumpe (System WIRTE) Abb. 39 zeigt. Die Wirkungsweise ergibt sich aus der schematischen Skizze. Die beweglichen Schieber schließen ein bestimmtes Volumen Luft ein und drängen es gegen die Auspufföffnung, wodurch es komprimiert wird. Die Maschine ist doppelwirkend, kann also als Kompressor oder als Vakuumpumpe verwendet werden. Man erzielt damit 4 Atm. Überdruck und ca. 12 mm Vakuum. Der Apparat muß gekühlt werden, wie auch aus der Abbildung hervorgeht. Man kuppelt ihn direkt auf den Drehstrommotor, welcher 1500—2000 Touren pro Minute macht, und der Verlust durch die Kraftübertragung ist minimal. Auch hier werden oft zwei Rotationspumpen hintereinandergeschaltet.

Wenn es sich darum handelt, flüssige Substanzen im Vakuum zu destillieren, so verwendet man einfache Kessel von oft sehr großen Dimensionen. So destilliert man z. B. im Vakuum bis 20000 kg Anilin in Kesseln mit vielen Dampfschlangen. Nicht so große Mengen kann man destillieren, wenn es sich um  $\beta$ -Naphthol oder Ähnliches handelt. Zwar destilliert man auch hier 2000 kg und darüber, wobei man aber eine andere Apparatur verwenden muß. Die hohe Destillationstemperatur des  $\beta$ -Naphthols gestattet es nicht, mit Dampf zu heizen, obschon auch hier Versuche mit FREDERKING-Apparaten vielversprechend sind. Man heizt mit Feuer, und zwar ist die Gasfeuerung wegen ihrer leichten Regulierbarkeit allen anderen überlegen. Sehr oft arbeitet man ohne Ölbad, riskiert dann aber, daß das zurückbleibende Pech verbrennt, sich nur schwierig aus dem Kessel entfernen läßt und wertlos wird.<sup>1</sup> Es ist im großen unnötig, während der Vakuumdestillation Luft einzuleiten, da keinerlei Stoßen eintritt. Dagegen muß die ganze Apparatur gut isoliert werden und alle Röhren, in welchen Verstopfungen eintreten können, leicht zugänglich und heizbar sein. Der Rezipient ist durch den Doppelmantel heiz- und kühlbar. Durch ein Steigrohr drückt man nach beendeter Destillation die flüssige Masse aus dem Kessel in verschlossene Formen, damit man durch die ausgestoßenen Dämpfe nicht belästigt wird. Zwischen Pumpe und Rezipienten schaltet man einen großen Windkessel, der Wasser und auch Sublimat aufnimmt. Besonders beim  $\beta$ -Naphthol gehen größere Mengen an feinem Schnee über, die die Pumpe verschmieren würden.

Bei großen Apparaturen benutzt man verschiedene Thermometer. Eines geht bis auf den Boden des Destillationskessels und erlaubt, die Temperatur des rohen Gemisches zu beobachten. Man erkennt daran,

<sup>1</sup> Naphtholpech ist ein großes Handelsprodukt. Es ist eine schwarze, glasglänzende, spröde Masse, die als Isolationsmaterial für Verbindungsmuffen von Elektrizitätskabeln dient.

ob die Destillation bald beginne und ob sie beendet ist. Wenn nämlich die Temperaturdifferenz zwischen dem übergehenden Dampf und dem Rückstand im Kessel über  $50^{\circ}$  beträgt, ist es Zeit, abzubrechen, da man sonst das Pech verbrennt.

Die Abb. 40 stellt eine Apparatur für die Destillation von  $\beta$ -Naphthol dar. Sie besitzt Gasheizung (drei Gasleitungskränze) und ist für ca. 1000 kg berechnet. Eine solche Destillation dauert etwa 4 Stunden. Das Pech macht rund 5% des Rohnaphthols aus.<sup>1</sup> Man läßt das Naphthol in zuckerhutähnlichen Formen erstarren und schleudert es, nachdem es vorher gebrochen wurde.

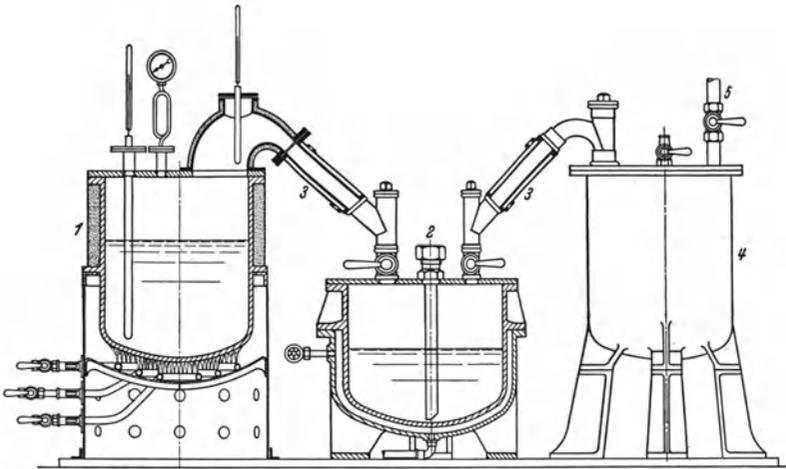


Abb. 40. Vakuumdestillationseinrichtung für Substanzen, die leicht erstarren (Naphthole, Phenylendiamin usw.). Apparate für große Mengen (1000—3000 kg) haben ein Rührwerk, welches das Anbrennen verhindert.

1 Destillationsgefäß; 2 Rezipient mit Dampf- oder Kühlmantel; 3 dampfgewärmte Röhren, welche das Erstarren verhindern; 4 Windkessel für Wasser und Sublimat; 5 zur Pumpe.

Für Flüssigkeiten verwendet man Schlangenkühler oder auch gerade Röhrenkühler, welche ein Röhrenbündel von 20—30 Stück enthalten. Man kann derartige Kühler auch heizen, so daß man auch Diphenylamin oder andere leichtschmelzende Produkte damit verarbeiten kann, wenn man es nicht vorzieht, sie mit Wasserdampf zu destillieren (siehe S. 135—137).

Häufig bringt man auch an dem absteigenden Teil des Kühlers ein Schauglas an, durch welches man den Flüssigkeitsstrahl genau beobachten kann.

<sup>1</sup> Die meisten Destillationsapparate für Naphthol haben ein Rührwerk, damit die Masse nicht am Boden anbrennt.

Im Laboratorium bewährt sich die auf Abb. 41 skizzierte Anordnung sehr gut. Der Destillationskolben aus gutem Glas besitzt einen doppelten Hals für die feine Kapillare und für das Thermometer. Durch diesen wird zugleich verhindert, daß Spritzer übergehen. Meist heizt man nicht direkt, sondern im Ölbad, dessen Temperatur 30—40° höher ist als die Destillationstemperatur. Die Kapillare wird aus einem gewöhnlichen dünnen Glasrohr ausgezogen und soll leicht beweglich wie

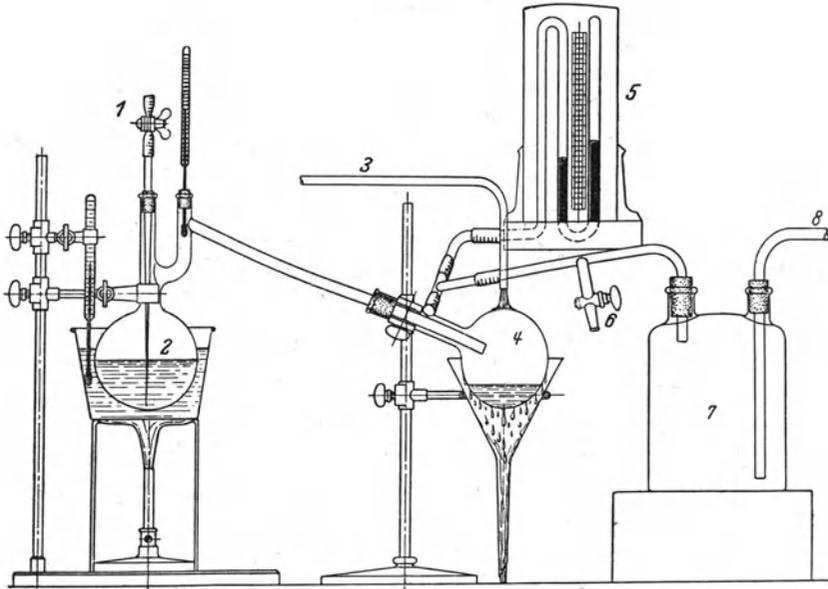


Abb. 41. Schematische Darstellung der Vakuumdestillation im Laboratorium. 1 Schraubenquetschhahn, 2 Kapillare und Claisenkolben; 3 Wasserkühlung; 4 Rezipient; 5 Manometer; 6 Sicherheitshahn; 7 Sicherheitsgefäß; 8 zur Vakuumpumpe.

ein Seidenfaden sein. Sie soll den Boden des Kolbens gerade berühren und oben mit einem Kapillarschlauch und einer Schraubenzwinde verschlossen sein. Während der Destillation läßt man gerade so viel Luft in den Kolben, daß sie ruhig verläuft.

Als Rezipienten verwende man keine komplizierten Gefäße, sondern einen Destillierkolben mit langem Hals. Sollen verschiedene Fraktionen aufgefangen werden, dann unterbricht man die Destillation und wechselt das Gefäß, was wenige Sekunden dauert. Die Kühlung ist aus der Skizze ersichtlich. Das Manometer wird nicht in den Kreis der Pumpe angeschlossen, sondern, damit keine Flüssigkeit hineinkommt, an eine besondere Röhre. Wichtig ist ein sogenannter Sicherheitshahn, der gestattet, sofort ein wenig Luft einzulassen, wenn die Flüssigkeit im Destilla-

tionskolben heraufsteigen will. Dadurch kann jede Destillation in kurzer Zeit bewältigt werden. Die Pumpe soll durch ein großes Sicherheitsgefäß von der Destillationsapparatur getrennt sein. Ich empfehle auch, die Wasserstrahlpumpe an der Hauptleitung anzubringen, damit sie von Druckschwankungen unabhängig ist.

Man kann in sehr vielen Fällen als Rezipienten statt des Destillationskolbens einen angeschmolzenen sogenannten „Wurstkolben“ verwenden. Besonders für Anfänger ist diese Einrichtung sehr zu empfehlen.

*Ausführung der Destillation.* Man setzt die Pumpe in Gang und erhitzt das Ölbad auf die richtige Temperatur. Anfangs geht meistens Wasser oder Lösungsmittel über, so daß man das Vakuum vermindern muß, was durch den Sicherheitshahn leicht möglich ist. Hat sich die Schmelze beruhigt, so reguliert man die Kapillare, durch welche ein lebhafter Strom kleinster Luftblasen strömen soll. Mit der Zeit beginnt die Destillation, welche bei Flüssigkeiten keine Schwierigkeiten bereitet; dagegen verstopft sich bei festwerdenden Substanzen, wie  $\beta$ -Naphthol, Naphthylamin usw., das Übergangrohr leicht. Man erhitzt daher schon, bevor die Destillation beginnt, den Kolbenhals, damit die ersten Tropfen überhitzt werden. Unter Umständen muß man sogar die Stelle mit dem Kork mit der Bunsenflamme erhitzen, um den Durchgang des Destillats zu erzwingen. Bei gutem Glas besteht aber keine Gefahr des Zerspringens, *immerhin ist es ratsam, immer eine Schutzbrille zu tragen.* Die Destillation soll rasch vonstatten gehen. Man destilliert z. B. 200 g  $\beta$ -Naphthol in 15—20 Minuten, wobei man den Rezipienten leicht kühlt. Das Manometer schließt man von der Apparatur ab und prüft nur von Zeit zu Zeit, ob das Vakuum richtig ist. Oft versuchen Anfänger, ihre Apparate mit Paraffin, Kollodium und anderen Substanzen zu verschmieren, um sie dicht zu erhalten, was aber als Unfug bezeichnet werden muß. Am einfachsten ist es, die guten Korke vorher mit heißem, hartem Paraffin vollständig zu tränken, worauf eine weitere Dichtung ganz unnötig ist. Nur bei Destillationen im Hochvakuum muß man Kautschukstopfen verwenden, oder besser zusammengeschnitzene Apparaturen gebrauchen.<sup>1</sup>

Die destillierte Substanz schmilzt man durch Erwärmen über freier Flamme und gießt die Flüssigkeit in eine kleine Porzellanschale. Die erstarrte Masse ist rein und muß nicht mehr umkristallisiert werden.

---

<sup>1</sup> Die technische Destillation von Guajacol ist eine derartige Operation, wo man eine Quecksilberpumpe verwendet.

## L. Die Filterpresse.

Im Laboratorium benutzt der Farbstoffchemiker zum Trennen fester Körper von Flüssigkeiten mit Vorliebe die Saugnutsche. Im Betrieb ist

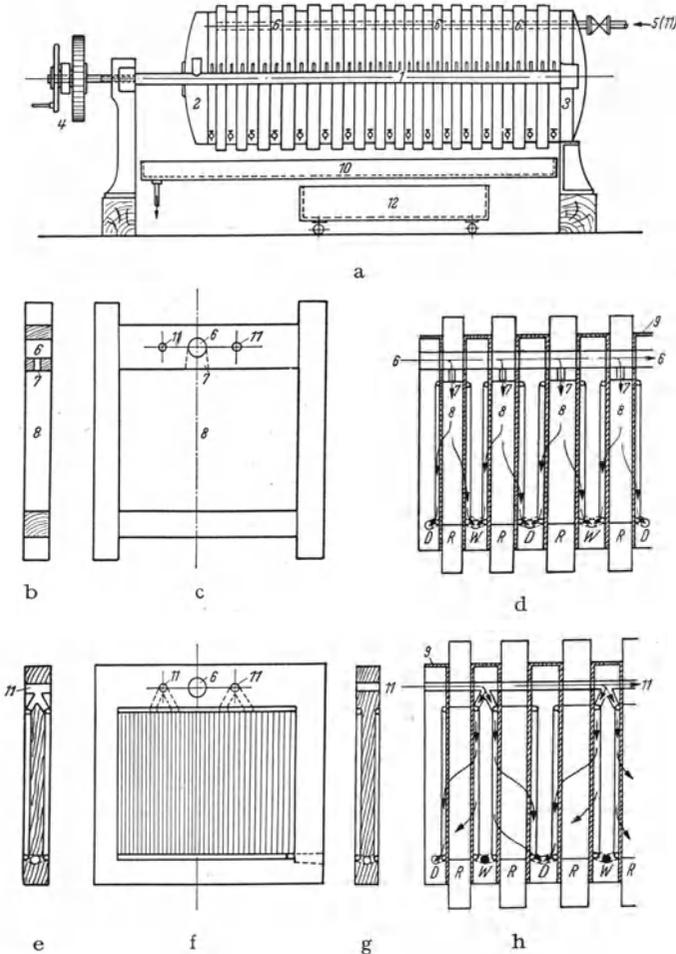


Abb. 42. Filterpresse (a).

b, c Filtrerrahmen (R); d Filtrieren; e, f Waschplatte (W); g Druckplatte (D); h Wässern.

diese jedoch nur anwendbar bei grobkörnigen Substanzen, die auch in dicker Schicht dem Durchtritt der Flüssigkeit keinen zu großen Widerstand entgegensetzen. Feine Niederschläge — und das sind weitaus die meisten Farbstoffe — müssen im Großen durch die Filterpresse filtriert werden (siehe Abb. 56, S. 355, und schematische Zeichnungen Abb. 42 a—h).

Die zu filtrierende Mischung wird aus dem Druckfaß (vgl. 3, Abb. 56, S. 355) durch die Zuleitung (5) (Abb. 42 a) mit Druckluft in die Filterpresse gedrückt. Durch den durchlaufenden Eintrittskanal (6), die gelochten Filter und die absteigenden Bohrungen (7) (Abb. 42 b, c und d) der Filterrahmen fließt sie in deren Hohlräume (8); das feste Filtergut wird von den Filtern (9) zurückgehalten, die Mutterlauge dagegen dringt durch die Filter, sammelt sich dahinter in den Kannelierungen der Platten, fließt nach unten, durch Bohrungen und Hähne, und, falls sie nicht weiter verarbeitet wird, durch die Ablaufrinne (10) in die Kanalisation (siehe Abb. 42 b—d: Filtrieren). Anfänglich filtriert man mit schwachem Druck, bis sich die Filter, besonders die neuen, durch das Filtergut abgedichtet haben, später wendet man den ganzen Druck an (meist mehrere Atm). Ist die Presse gefüllt, so läuft die Mutterlauge nur mehr tropfenweise ab; bei richtig bemessenem Ansatz bläst sie ab. — Im Bedarfsfalle kann das Filtergut gewaschen werden. Dies geschieht entweder durch das geleerte Druckfaß auf dem gleichen Weg wie beim Filtrieren, oder aber, wenn schwerlösliche Niederschläge vorliegen, von der Wasserleitung aus, die an die zwei seitlichen Zuleitungen (11) des festen Kopfstücks angeschlossen ist und zu den Kannelierungen der Waschplatten führt (siehe Abb. 42 e—h: Wässern). Beim Wässern müssen die Hähne der Waschkammer *W* geschlossen sein. Wenn die Mutterlauge verdrängt ist und das Waschwasser sauber wegläuft, wird durch den gleichen Weg (11) mit Preßluft das Filtergut trockengeblasen. Dann wird die Presse durch Aufschrauben geöffnet, die gefüllten Rahmen werden mit Holzspateln in die Kiste (12) entleert und die Filter abgeschabt.<sup>1</sup> Dann wird die Presse wieder geschlossen und weiter filtriert.

Läuft die Presse trüb, so wird das Filtrat gesammelt und zurückgenommen. Dies sollte höchstens kurze Zeit zu Beginn des Filtrierens vorkommen. Doch können schlecht plan gelegte oder während des Filtrierens zerreißende Filter am dauernden Trüblaufen schuld sein. Ist es der Hahn einer Druckplatte, der trüb läuft, so darf er geschlossen werden, nicht aber der einer Waschplatte, da in diesem Fall die trübe Flüssigkeit durch den Weg des Waschwassers (11) rückwärts hochsteigen und sich auf alle Waschkammern verteilen würde. In diesem Fall wird die schlecht filtrierte Flüssigkeit des geradzahigen Hahnes für sich aufgefangen und zurückgenommen.

Für ausführlichere Beschreibungen der zahlreichen Spezialformen und über andere technische Filtrierapparate sei auf die Spezialwerke verwiesen, z. B. auf ULLMANN, Enzyklopädie der techn. Chemie, 2. Aufl., Bd. V, S. 358 ff.

<sup>1</sup> Dies erfordert verhältnismäßig viel Handarbeit. Der Betrieb der Filterpresse stellt sich infolgedessen teurer als derjenige der Saugnutsche oder der Zentrifuge. Man wird daher letzteren den Vorzug geben, wenn die Beschaffenheit des Niederschlags ihre Anwendung gestattet.

## M. Über die Konstruktion und Verwendung von Autoklaven.

Autoklaven oder Druckgefäße werden überall da verwendet, wo die Temperatur über den Siedepunkt eines Stoffes gesteigert werden

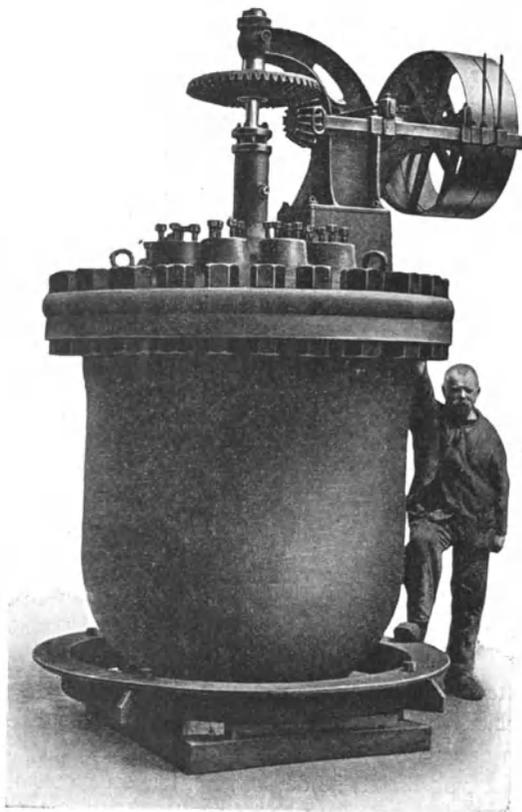


Abb. 43. Großautoklav aus Stahlguß von v. ROLL.  
Inhalt 1500 l; Maximaldruck 40 Atm. (Die Stopfbüchse ist zu nahe am Rührbock, wodurch das Verpacken erschwert ist.)

muß, oder wo sich beim Erhitzen Gase entwickeln, welche für die Reaktion wesentlich sind. In der Farbentechnik kommen in erster Linie wässrige Lösungen und Mischungen in Betracht, aber auch Alkohol und Chloralkyle spielen eine wichtige Rolle. Die Drucke steigen bis zu 60 Atm. und die Temperaturen gegen 300°. Höher zu gehen verbietet im allgemeinen die Apparatur.

Man verfertigt stehende und liegende Autoklaven mit oder ohne Rührwerk. Wenn die Mischung homogen ist, braucht man nicht zu rühren; wenn sich aber verschiedene Schichten bilden oder feste und flüssige Substanzen zusammen verarbeitet werden, ist ununterbrochenes Rühren unerlässlich. Als Typus einer Druckreaktion, bei welcher kein Rühren erforderlich ist, nenne ich die Fabrikation des Dimethyl-

anilins; als Reaktionen, bei welchen immer gerührt wird, alle Alkalischnmelzen.

Die Druckgefäße sind zylindrische Hohlkörper von 100—10000 l Inhalt mit Flansch, auf welchem der Deckel mit Schrauben und Schraubmuttern befestigt wird. Ihr Boden ist der größeren Festigkeit wegen meist halbkugelförmig. Sie werden fast immer aus Eisen, und zwar aus Gußeisen oder Stahlguß, hergestellt. Der letztere bietet die größere

Betriebssicherheit bei hohen Drucken (siehe auch über Stahl und Eisen bei den Konstruktionsmaterialien). Neben Gußeisen und Stahl verwendet man auch Blech. Druckgefäße aus Blech werden in Wandstärken bis zu 40 mm gefertigt. Sie werden entweder genietet oder dann autogen geschweißt. Die Abneigung vieler Farbenfabriken gegenüber geschweißten Autoklaven ist ganz unberechtigt und erklärt sich einfach dadurch, daß am Anfang die Technik des autogenen Schweißverfahrens nicht vollkommen war.

Den schwachen Punkt jedes Autoklaven bilden die Schraubenbolzen, die daher immer aus bestem, handgeschmiedetem Flußeisen gefertigt werden. Der Deckel besitzt aufgegossene Stützen, wie die Abb. 43 (S. 330) und Abb. 44 deutlich zeigen. Diese dienen zum Festschrauben der Armaturen und der Stopfbüchse des Rührers. Der Rührbock, welcher das Getriebe trägt, soll so hoch sein, daß die Verpackung der Stopfbüchse jederzeit leicht nachgesehen und erneuert werden kann. Die Stopfbüchse selbst, durch welche die Rührerwelle hindurchgeht, soll möglichst einfach konstruiert und mit Wassergekühlt werden. Es werden auch hohle Stopfbüchsen gegossen, durch welche das Wasser zirkuliert. Ölzir-

kulationskühlung oder Labyrinthdichtungen, wie sie bei den Dampfturbinen mit Erfolg gebraucht werden, sind hier unnötig, da die Voraussetzungen ganz andere sind. Die Deckelstützen tragen neben 2 Manometern und 2 Thermometern noch 2 Ablaßventile mit Stahlkegel. Man ist in den letzten Jahren, im Einverständnis mit den Fachleuten, in gewissen Fällen von den Sicherheitsventilen abgekommen, weil diese oft

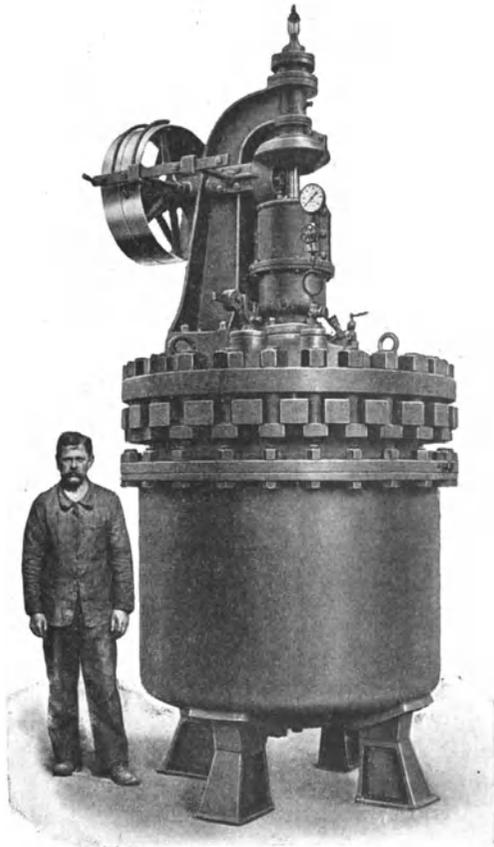


Abb. 44. Großautoklav aus Gußeisen mit Dampfheizung von Gebr. SULZER.

Inhalt 1400 l; Maximaldruck 25 Atm. Die wassergekühlte Stopfbüchse ist infolge des hohen Rührbockes leicht zugänglich. Man sieht oben rechts einen Hahn, durch den man Proben entnehmen kann.

nicht richtig funktionieren und Grund zu beständigem Ärger geben. Durch Verwendung von je 2 Thermometern und Manometern hat man ein genügendes Mittel, die Operation genau zu verfolgen. An großen Autoklaven bringt man am Deckel auch eine besondere Öffnung, das Füllloch (Mannloch) an, und nur dieses wird regelmäßig geöffnet. Die Dichtung des Deckels geschieht mit einem besonderen Dichtungsring, der in den Flansch des Autoklavenkörpers eingelassen wird. Als Dichtungsmaterial verwendet man Kupfer, Blei, verbleites Eisen und Asbestpappe. Die Ringe müssen genau abgedreht sein und haben eine Breite von 20—50 mm und eine Dicke von 1—6 mm. Blei wird durch den Druck der Schrauben leicht herausgepreßt, widersteht aber Ammoniak sehr gut; Kupfer ist die ideale Dichtung, wird aber von Ammoniak angegriffen. Asbest kann bei niedrigen Drucken oft verwendet werden, hat aber den Nachteil, daß beim Öffnen des Autoklaven die Packung fast immer reißt. Man schraubt den Deckel in der Weise fest, daß man zuerst leicht übers Kreuz anzieht, dann im Kreise herum immer stärker, bis man zuletzt mit schweren Bleihämmern auf die langen Schlüssel schlägt. Es besteht dabei keinerlei Gefahr, daß die Bolzen abgerissen werden.

Man sollte einen Autoklaven nicht direkt mit der Substanz in Berührung bringen, da jede Schmelze die Wandung angreift, wodurch der Apparat mit der Zeit zu schwach wird und dann, wie der Ausdruck lautet, „heruntergesetzt“ werden muß. Daher setzt man in das eigentliche Druckgefäß fast immer einen Einsatz ein, der mit Bleizinn festgossen wird. Es geht nicht an, das Futter einfach in den Autoklaven zu stellen, da die Wärmeübertragung ungenügend ist, so daß die Wandung glühend gemacht werden kann. Zum Einsetzen befestigt man den Einsatz mit einem starken Querbalken unverrückbar in den Autoklaven und gießt durch einen Eisenblechtrichter das Metall hinein. Emaille und Blei schützt man durch Belegen der Innenseite des Einsatzes mit feuchten Tüchern, auch ist es möglich, den Einsatz mit Wasser zu füllen, dann muß man aber anheizen und das Wasser mit einer Schlange kühlen. Unterläßt man das Heizen, so kann es vorkommen, daß das Bleizinn gar nicht auf den Boden gelangt, sondern halbwegs erstarrt; kühlt man aber das innere Gefäß mit Wasser ohne Wasserschlange, dann kocht das Wasser vollkommen weg. Die ungenügende Wärmeübertragung wird aber nicht nur durch einen Luftzwischenraum bedingt, sie wird es in erhöhtem Maße durch Salzkrusten im Innern des Gefäßes. Da wo sich Salze abscheiden, muß immer gerührt werden und der Rührer muß möglichst nahe an der Wandung vorbeigehen, um diese frei zu halten. Wenn sich aber große Mengen Salz abscheiden, dann nützt auch bestes Rühren nicht mehr. Es ist mir ein Fall bekannt, wo wegen einer nur 4 cm dicken Salzkruste ein Autoklav rotglühend wurde, so daß er bei 240°

Innentemperatur und einem Druck von 48 Atm. wie ein Glasballon aufgeblasen wurde, wodurch der Boden riß. Die ausströmenden Dämpfe kühlten den Stahl so weit ab, daß eine Gefahr nicht mehr vorhanden war. Es ist aber mit Sicherheit anzunehmen, daß Grauguß explodiert wäre.<sup>1</sup>

Aus den angegebenen Gründen ist es nötig, die Autoklaven, wenn immer möglich, in ein *Heizbad* zu setzen. Man verwendet als Heizflüssigkeit Öl oder Bleizinn. Auch wenn sich keine Krusten abscheiden, welche die Wärmeübertragung stören, treten bei höheren Temperaturen Phänomene auf, die die Verwendung eines Bleizinnbades erwünscht machen. Das Bleizinn, mit welchem der Einsatz eingegossen wird, wird, wenn der Autoklav direkt geheizt wird, immer flüssig und der Einsatz steigt in die Höhe. Er steht zuletzt an dem Deckel an und verhindert beim Abkühlen die Schrauben am Zusammenziehen. Dadurch entstehen mit der Zeit derartige Spannungen, daß jeder Autoklav undicht wird, und die Streckung der Schrauben bildet zudem eine große Gefahr. Aber nicht nur der Autoklav leidet bei unrichtiger Heizung, sondern auch die verarbeitete Substanz. Ich habe solche Fälle beim  $\alpha$ -Naphthol und beim  $\beta$ -Naphthylamin eingehend besprochen.

Der Autoklav wird entweder durch das Fülloch beschickt und dieses sorgfältig verschlossen oder, wenn möglich, saugt man die Substanz durch Evakuieren durch den Abdruckstutzen ein, damit möglichst wenig Gelegenheit zum Undichtwerden gegeben wird. Wasser dehnt sich nun beim Erwärmen stark aus, nach MENDELEJEW von 0—250° um 20% seines Volumens, weshalb man einen Autoklaven höchstens zu 80% des Gesamtvolumens füllen darf. Wenn das Gefäß ganz voll ist, so entstehen so unmeßbar hohe Drucke, daß es zersprengt wird. Es ist daher angezeigt, über jedem Autoklaven eine Tafel anzubringen, auf welcher das Gesamtvolumen, der Maximaldruck, die Maximalfüllung und auch die Art des Einsatzes genau vermerkt wird.

<sup>1</sup> Eine derartige Schmelze ist z. B. jene für  $\beta$ -Naphthol, wo das Schmelzen ohne Metallbad mit Sicherheit jedes Druckgefäß ruiniert.

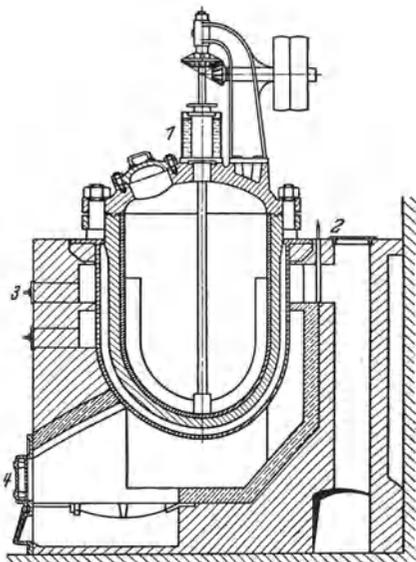


Abb. 45. Durchschnitt durch einen Autoklaven.

Die Berechnung eines Druckgefäßes ist Sache des Ingenieurs, welchem amtliche Normen als Grundlage zu dienen haben. Außerdem aber empfiehlt es sich, jeden Apparat von einer erstklassigen Maschinenfabrik nachrechnen zu lassen, worauf die amtliche Stelle um Genehmigung des Projekts ersucht wird.

Zum Betrieb setzt man einen Autoklaven mit dem gemeinsamen Laufkran in die fertige Mauerung ein. Diese soll in Abständen von 30 cm mit eisernen Stangen verankert werden, und die herausstehenden Enden der Armierung müssen mit Eisenplatten von  $25 \times 25$  cm gegen das Mauerwerk verschraubt werden. Den Autoklaven oder das Bad setzt man auf einen versenkten Ring, den man auf Abb. 43 am Boden sieht und heizt den gefüllten Apparat mit guten Kohlen an. Wenn die Verankerung richtig ist, so braucht auch das erste Heizen nicht übertrieben sorgfältig zu geschehen, obschon man gut tut, mit kleiner Flamme zu beginnen. Die Roststäbe sind frei zu halten, und, wenn nötig, einer oder mehrere herauszunehmen, wenn der Zug ungenügend ist. Ich empfehle auch für je zwei große Autoklaven einen eigenen Kamin, damit man von den nebenstehenden Apparaten unabhängig ist. Das Anheizen dauert im großen immer mehrere Stunden, wenn aber das Mauerwerk heiß ist, dann genügt sehr wenig Holz oder Kohle, um die Temperatur oben zu halten. Die Ausstrahlung wird bei Temperaturen über  $200^\circ$  so groß, daß der aus der Feuerung herausstehende Teil mit einer asbestgefütterten Blechhaube isoliert werden muß. Zum Abkühlen nimmt man die Haube, die aus verschiedenen Stücken besteht, weg und öffnet zugleich die Feuer- und Rußtüren. Durch Abblasen eines Teiles der Füllung in die Luft, oder bei Alkohol und Ammoniak in die Kondensationsanlage, kann man die Abkühlung des Autoklaven sehr beschleunigen, ohne daß das Mauerwerk zu viel Wärme verliert, was für die nächste Operation wichtig ist. Während der Schmelze muß der Autoklav streng beaufsichtigt werden. Die Temperatur des Ölbadts soll ca.  $30^\circ$  höher als die Innentemperatur sein, und die beiden Thermometer und Manometer innert 2 Teilen übereinstimmen. Wenn sich größere Abweichungen zeigen, so sind die Thermometer zu kontrollieren, unter Umständen muß die Fabrikation unterbrochen werden. Durch Fernthermometer kann man sogar im Laboratorium den Betrieb genau überwachen, auch verwendet man immer mehr registrierende Manometer, welche auch nachträglich eine Kontrolle erlauben. In einem *Journal* trägt man alle Vorkommnisse genau ein, damit man immer einen Beleg hat, wenn ein Unterbruch oder ein Unfall begegnet. Sollte sich trotz aller Vorsicht eine wesentliche Betriebsstörung ereignen, wie rasches unerwartetes Steigen des Druckes oder der Temperatur, so reißt man unverzüglich das Feuer heraus, öffnet Ventile und Rußtüren und räumt das Autoklaven- und die umstehenden Lokale. Die Explosion eines Autoklaven, wie z. B. die beiden Abb. 43

und 44 zeigen, kann ein ganzes Werk in Trümmer legen. Da aber alle Druckgefäße auf achtfache Sicherheit gebaut sind, so ist bei sachgemäßer Bedienung keine Gefahr vorhanden. Man kontrolliert auch alle Jahre durch den Kesselinspektor jedes Druckgefäß, das zu diesem Zweck gereinigt und gut abgekühlt wird. Erst wenn eine Kerze im Innern des Apparats ruhig brennt, darf er betreten werden. Meistens öffnet man nur das Mannloch und bläst Druckluft hinein. Immer sollen zwei Personen mit der

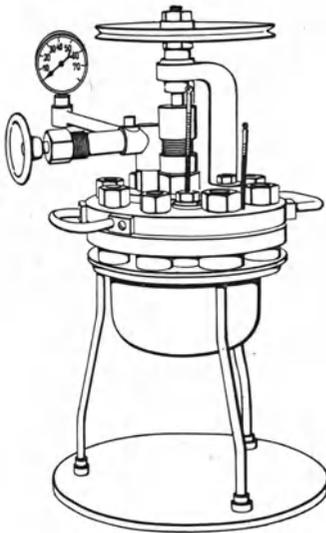


Abb. 46. Laboratoriumsautoklav mit Rührwerk.

Stahlguß; Arbeitsdruck 60 Atm., Inhalt 1 l. Gewicht 33 kg; Gewicht des Ölbades (aus Kupfer) 11 kg. Konstrukteur: H. Zollinger, Zürich 6.

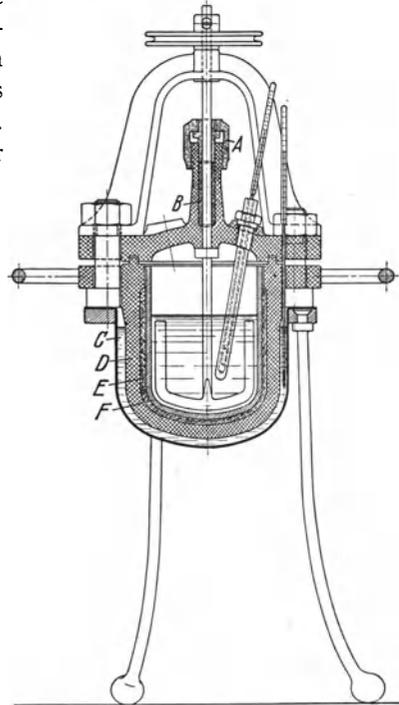


Abb. 47. Durchschnitt durch einen Laboratoriumsautoklaven.

A Stopfbüchse; B Packung; C Ölbad; D Stahlgußkörper; E Blei; F Einsatz.

Arbeit beschäftigt sein. Über den Befund der Untersuchung erhält man eine amtliche Beglaubigung. Oft stellt man sich eine Lehre dar, mit der man jede Veränderung der Wandung genau messen kann. Den Einsatz nimmt man für die Untersuchung heraus, indem man darin ein Feuer entzündet, das man mit Druckluft unterhält. Wenn das Blei geschmolzen ist, steigt der Einsatz etwas hinauf und wird mit dem Kran herausgehoben. Das Blei schöpft man mit Eisenkellen in Barrenform.

Autoklaven stellt man gemeinsam in hohen hellen Räumen auf, die mit einem Laufkran ausgestattet sind. Die Abb. 56, S. 355, zeigt im Schnitt ein Fabrikationslokal der Farbentechnik mit anschließendem

Autoklavenlokal. Man sieht, wie die Materialien an die Gefäße gebracht werden und wie man durch das Abdrückrohr die fertige Masse direkt in das Aufarbeitungslokal hinüberbefördert.

Die Konstruktion der *Laboratoriumsautoklaven* entspricht durchaus jener der Betriebsapparate. Die Abb. 46 und 48 zeigen solche Autoklaven

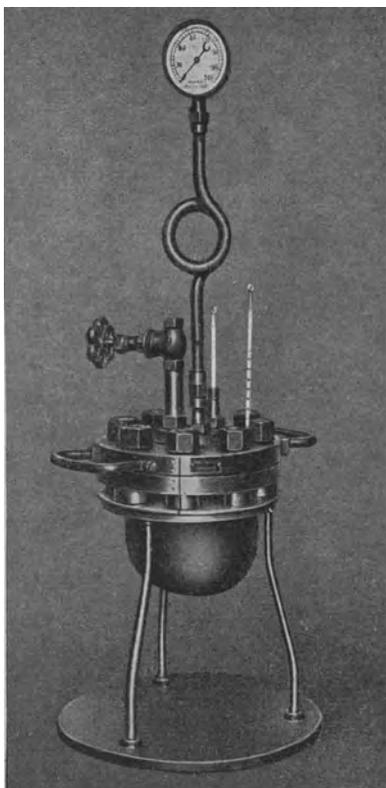


Abb. 48. Stehender Autoklav aus  
Stahlguß.

Arbeitsdruck 60 Atm. Inhalt 1 l, Gewicht 30 kg.

aus Stahlguß mit und ohne Rührwerk in der Ansicht, Abb. 47, den ersteren im Schnitt. Der Einsatz wird, wie schon erwähnt, sorgfältig eingegossen. Wenn man statt Öl-Bleizinnbäder verwendet, muß ein eisernes Bad benutzt werden, weil Kupfer von dem Blei angegriffen wird. Im Laboratorium verzichtet man meistens auf die Kühlung der Stopfbüchse, da der Verlust durch eventuelles Abblasen minimal ist. Nur bei höheren Drucken und Temperaturen muß gekühlt werden, aber ich ziehe für solche Fälle den weiter hinten beschriebenen Rotierautoklaven vor. Es sei noch darauf hingewiesen, daß man rechtsherum rühren soll, damit die Schraube der Stopfbüchse nicht aufgedreht wird. Man zieht im Laboratorium die Schraubenmuttern genau wie im großen sorgfältig und regelmäßig an, wobei es aber nicht angeht, auf die Schrauben mit Hämmern zu schlagen, weil sie abgerissen werden könnten. Daher genügt es, wenn man mit einem langen Schraubenschlüssel gut anzieht und den Autoklaven in ein Gestell setzt, das ihn am Drehen verhindert.

Der Deckel kann gewölbt oder eben sein, wie aus der Durchschnittsskizze Abb. 47 und aus den Abb. 46 und 48 hervorgeht. Im allgemeinen ziehe ich ebene Deckel vor, weil man den Rührbock besser festschrauben und die Stützen leichter dichten kann. Der stehende Autoklav auf Abb. 48 hat einen gewölbten Deckel mit Stützen für die Armaturen.

Das Anheizen geschieht mit einem FLETCHER-Ofen, und später heizt man mit einem guten BUNSEN-Brenner direkt unter der Mitte, nicht mit

verschiedenen Brennern von verschiedenen Seiten. Der Autoklav muß vor Zugluft geschützt und mit einer Blechhaube isoliert werden, dadurch spart man gegen 70% an Gas. Zum Abkühlen hebt man den ganzen Apparat aus dem Bad und läßt das Öl auf einem Eisendreieck in das Bad abtropfen. Anheizen und Abkühlen dauern nur ca. 1 Stunde. Für unvorhergesehene Ereignisse gelten die gleichen Regeln, sinngemäß modifiziert, wie im großen. Die Deckelschrauben sollen, solange Druck herrscht, nicht angezogen werden, während das bei der Stopfbüchse ohne Gefahr geschehen darf. Im übrigen verweise ich auf die nachstehenden allgemeinen Regeln (S. 339).

Statt einen emaillierten Einsatz zu verwenden, kann man auch den Deckel und das Innere eines Laboratoriumsautoklaven direkt emaillieren, aber es gibt nur wenige

Werke, welche das befriedigend fabrizieren. Der Preis der Emaillierung wird nach dem Gewicht des Apparats berechnet.

Wenn es sich im Laboratorium darum handelt, eine Druckoperation

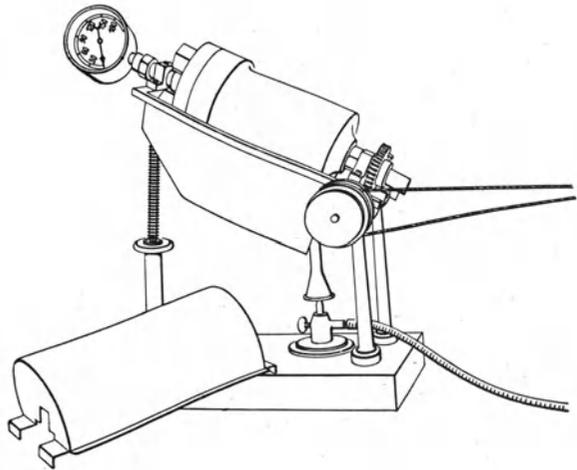


Abb. 49. Drehaufkochen aus Schmiedeeisen mit Schneckenantrieb. Ausgeführt von H. ZOLLINGER in Zürich 6.

Gewicht 11 kg; Inhalt 400 cm<sup>3</sup>; Arbeitsdruck 100 Atm.

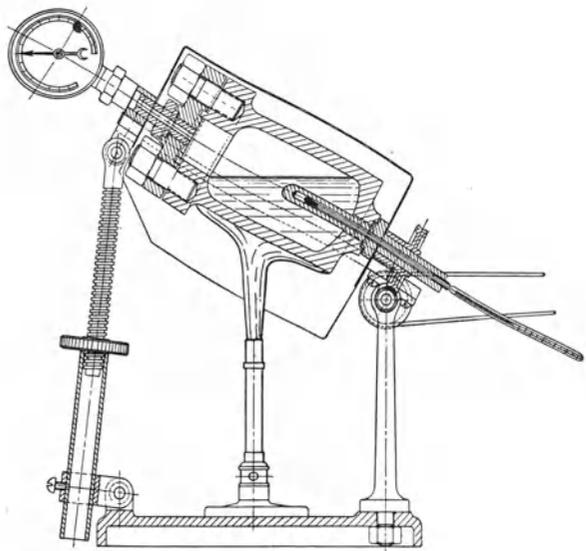


Abb. 50. Durchschnitt durch den Drehaufkochen.

unter Röhren auszuführen, so stößt man von ca. 20 Atm. an auf ziemliche Schwierigkeiten, da man die Stopfbüchse stark anziehen und auch kühlen muß. Daher habe ich seit einer Reihe von Jahren einen Apparat benutzt, der sich schon bekannten Konstruktionen anschließt, aber einige Neuerungen zeigt. Die Abb. 49 und 50 zeigen einen solchen *Drehautoklaven* in der Ansicht und im Durchschnitt. Die Öffnung ist eingezogen, damit man weniger Schrauben braucht, und der ganze Körper ist aus einem einzigen Stück, aus einer alten, schmiedeeisernen Druckwalze ausgedreht. Damit man sowohl den Druck als auch die Temperatur

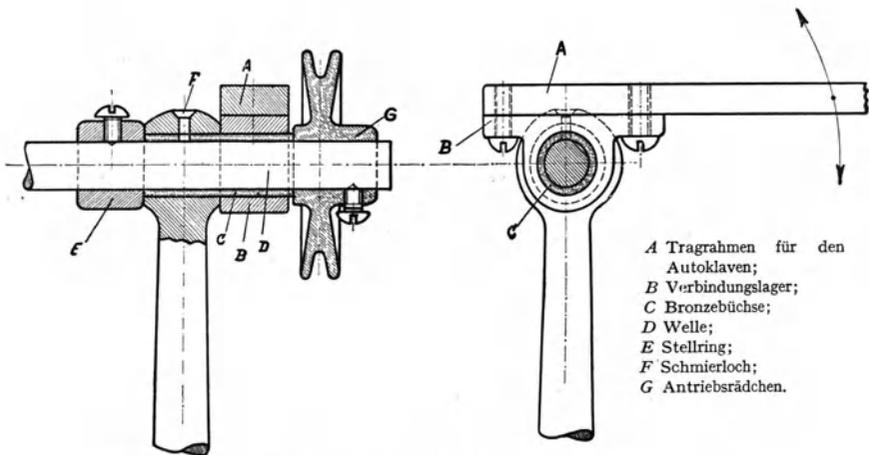


Abb. 51. Detail des Drehautoklaven.

messen kann, ist der Apparat schief gestellt, und die Neigung kann beliebig verändert werden; sie ist auf jeden Fall so wählen, daß der Autoklaveninhalt mit der Dichtung nicht in Berührung kommen kann. Oben ist die Öffnung für das Manometer, unten jene für das Thermometer, welches mit Asbestpapier festgeklemmt wird. Das Gewicht des Autoklaven ruht nicht auf der Achse mit der „Schmecke“, sondern auf einer Bronzebüchse, die durch die Tragsäulen hindurchgeht (siehe Abb. 51). Dadurch braucht man zum Antrieb erstaunlich wenig Kraft. Der Apparat wiegt bei einem Inhalt von 400 cm<sup>3</sup> 11 kg und ist für 100 Atm. Druck gebaut. Das Gestell wiegt ebensoviel. Während des Heizens bedeckt man die Walze mit einer Blechhaube; der Gasverbrauch beträgt dann weniger als 20% des bei anderen Autoklaven nötigen. Versuche, statt der teuren Schraubenbolzen einen einfachen Schraubenverschluß zu verwenden, waren erfolglos, weil bei ca. 180° eine Schraubendichtung immer bläst. Die Packung klemmt sich einfach beim Zuschrauben an den Deckel, und es ist unmöglich, Dichtung zu erzielen.

Der Drehautoklav eignet sich besonders zur Behandlung von breiartigen Massen oder sonstigen Suspensionen fester Körper. Wenn sich aber bei der Reaktionstemperatur flüssige Schichten von stark verschiedenem spezifischem Gewicht bilden, die sich gegenseitig nicht lösen, dann ist die Durchmischung oft ungenügend. Man kann sie durch Zugabe einiger Stahlkugeln verbessern, oder man verwende, wenn der Druck nicht zu hoch ist, in solchen Fällen einen stehenden Rührautoklaven.

#### Allgemeine Angaben über die Benützung von Druckgefäßen.

1. Die Dichtung muß immer sauber sein.
2. Die Schrauben werden übers Kreuz angezogen, indem man zuerst schwach anzieht und dann im Kreis herum immer stärker.
3. Wenn man neutrale oder solche Flüssigkeiten erhitzt, welche kein Ammoniak entwickeln, kann man ein Manometer mit Bronzefederrohr benutzen. Entwickeln sich aber Dämpfe, welche Kupfer und Bronze angreifen, dann verwendet man Stahlrohrmanometer. Kupfer und Bronze werden in kürzester Zeit zerfressen.
4. Man soll immer mit einem eingegossenen Einsatz arbeiten. Das herausgedrückte Bleizinn muß ersetzt werden. Nur unter ganz besonderen Verhältnissen kann man ohne Einsatz arbeiten.
5. Die Temperatur muß im Ölbad (Metallbad) und im Innern gemessen werden. Die äußere Temperatur ist ca.  $25^{\circ}$  höher.
6. Der Autoklav muß vor Zug geschützt werden, wozu man ihn isoliert und im großen mit einer Schutzhaube bedeckt.
7. Wenn das Gefäß undicht ist, muß der Versuch unterbrochen werden. Niemals darf man, solange im Innern Druck herrscht, die Schrauben anziehen. Die Stopfbüchse darf man während der Operation ohne Bedenken anziehen.
8. Ein Druckgefäß darf erst nach dem Abblasen geöffnet werden, da das Manometer oft keinen Druck anzeigt, obgleich im Innern Druck vorhanden sein kann.
9. Ölbad und Inneres sollen nie ganz gefüllt werden. Wasser und Öl dehnen sich beim Erhitzen stark aus. Ist das Gefäß ganz voll, so wird es unter allen Umständen zerspringen.
10. Jedes Druckgefäß soll einmal jährlich von amtlicher Seite untersucht, geprüft und ein Schein über den Befund ausgestellt werden. Das Revisionsdatum ist auf dem Gefäß einzustempeln. Ebenfalls soll man auf dem Gefäß den Inhalt und den Maximaldruck vermerken.
11. Autoklaven des Betriebes sollen vor der Revision gründlich gereinigt, abgekühlt und mit Luftzufuhrrohr versehen werden.
12. Die Mauerung eines Betriebsautoklaven wird fertig erstellt, gut verankert und dann der ganze montierte Autoklav eingesetzt. Nach dem Einsetzen soll der Apparat sofort betriebsfähig sein.

## N. Konstruktionsmaterialien der Farbenchemie.

Die zersetzende Wirkung der Chemikalien bringt es mit sich, daß das Konstruktionsmaterial in der Farbenchemie eine sehr große Rolle spielt. Man ist genötigt, von Fall zu Fall zu entscheiden, welches Material verwendet werden kann, und Erfahrung, oft chemisches Gefühl, wenn ich mich so ausdrücken darf, müssen gegebenenfalls zu Rate gezogen werden.

Die für die Farbentechnik in Frage kommenden Stoffe zerfallen in anorganische und organische. Die anorganischen teilen wir in Metalle und Nichtmetalle, die organischen in natürliche und künstliche ein.

### 1. Metalle.

Das *Eisen* ist das wichtigste Konstruktionsmaterial der Farbentechnik und wird in allen möglichen Formen und Arten gebraucht.

Als *Gußeisen* braucht man es für Sulfurier- und Nitrierkessel, ferner für Eindampfapparate, Hahnen, Rührwerke, Autoklaven, kurz überall da, wo die Flüssigkeiten neutral oder alkalisch reagieren. Die ungenügende Zugfestigkeit dieses wohlfeilen und leicht gießbaren Metalls verhindert die noch größere Anwendung.

Gußeisen verändert bekanntlich je nach der chemischen Zusammensetzung seine Eigenschaften in hohem Maß. Für *säurefesten Guß*, d. h. solchen, der von konz. Säuren wenig angegriffen wird, braucht man das gewöhnliche graue Gußeisen, dessen Beständigkeit durch Zusätze verbessert wird. Diese Zusätze werden von vielen Gießereien geheim gehalten. Gegen Schwefelsäure von mindestens 75% und gegen Salpetersäure, gemischt mit konz. Schwefelsäure, genügt das graue Gußeisen allen Anforderungen. Es wird passiv und dadurch sogar gegen ziemlich verdünnte Säure recht widerstandsfähig. Man darf sich aber niemals auf gut Glück darauf verlassen, und nur der Versuch kann entscheiden, ob im vorliegenden Fall Grauguß genügt. Ferner muß nach jeder Betriebs-einstellung der Kessel sorgfältig gereinigt werden. Man muß Graugußgefäße beim Stillelegen der Fabrikation auswaschen, mit kochender Soda-lösung entsäuern und das Waschwasser kochend herausdrücken. Der kleine Rest wird mit Putzfäden entfernt, so daß der Kessel vollkommen trocken ist. Steht ein Kessel in einem Wasserbad aus Holz, dann muß dieses wegen des Schwundes mit Wasser gefüllt bleiben. Das Wasser wird mit Soda stark alkalisch gemacht, damit es nicht fault.

Aus Grauguß verfertigt man ferner die Rührböcke der Kufen, Autoklaven und anderen Gefäße. Die Zahnräder sollten des leichten Gangs wegen gefräst werden, auch ist es wünschenswert, alle größeren Getriebe auf Kugellagern zu montieren, weil man dadurch an Kraft und Schmiermitteln spart. Filterpressengestelle und -kopfstücke bestehen aus Guß,

nicht aber die Zugstangen, weil das Gußeisen keine genügende Zugfestigkeit hat. Autoklaven können bis zu 40 Atm. Arbeitsdruck aus Grauguß erstellt werden. Für höhere Drucke muß man dagegen Stahlguß verwenden, da das Gußeisen bei zu großen Dimensionen blasig wird und viel zu dicke Wandungen erforderlich wären. Der auf Abb. 43 wiedergegebene Autoklav aus Stahlguß hat beispielsweise eine Wandstärke von 80 mm und wiegt 10 t. Bei einem Durchmesser von 1200 mm und einem Arbeitsdruck von 40 Atm. müßte man ihn, wenn er aus Grauguß bestünde, gegen 400 mm dick machen, und sein Gewicht betrüge über 60 t. Ein solches Ungetüm ist technisch schon wegen der riesigen Spannungen, die beim Heizen entstehen würden, nicht zu verwenden. Aus Grauguß werden auch die Schmelzkessel der Naphtholfabrikation erstellt, und ein Zusatz von 1–3% *Nickel* erhöht die Alkalibeständigkeit außerordentlich. Schmelzendes Alkali, ganz besonders *Kaliumhydroxyd*, korrodiert Eisen sehr stark.

Vollkommen oder sehr gut säurebeständiger Guß wird in Form von Legierungen mit ca. 12% *Silicium* und 4–6% *Aluminium* auf den Markt gebracht. Nur Salzsäure, die am stärksten korrodierende Säure, greift auch diese Ferro-Aluminium-Silicium-Legierungen ziemlich stark an. Zuerst wurden sie in England unter dem Namen *Ironac* und *Tantiron* verwendet. Nachahmungen sind der Kieselguß, *Acidur* und *Clusiron*, welche alle sehr leicht gießbar, aber leider glashart und spröde sind, so daß sie auf der Schmirgelscheibe bearbeitet werden müssen. Für Salpetersäuredestillationsanlagen bewähren sich diese Legierungen ausgezeichnet. Auch für andere Spezialzwecke bilden sie eine willkommene Ergänzung. Zu Autoklaveneinsätzen sind diese Legierungen wegen ihrer Sprödigkeit nicht zu gebrauchen.

Da, wo es auf große Festigkeit ankommt, muß man *Schmiedeeisen*, *Flußeisen* und *Stahl* verwenden. Man verwendet diese Eisensorten für Zugstangen an Filter- und hydraulischen Pressen. Die Kopfstücke letzterer müssen aus *Stahlguß* gefertigt werden, da Gußeisen zu schwach ist. In den letzten Jahren wird auch schweizerischer Elektro Stahl verwendet. Stahl braucht man auch für die Spiralaröhren der Federmanometer, wenn man mit Ammoniak arbeitet. Für die Reifen der Kufen braucht man Flußeisen und bei armierten Betonkufen das Betoneisen.

In den letzten Jahren sind eine Anzahl von besonders widerstandsfähigen Eisenlegierungen auf dem Markt erschienen, die sich rasch eingebürgert haben. Es sind im wesentlichen Nickel-Chrom-Eisen-Legierungen, die meist sehr wenig Kohlenstoff enthalten. Diese Legierungen sind gegen Säuren und gegen Alkalien recht widerstandsfähig und werden überall da verwendet, wo die Resistenz des Materials gegen Chemikalien ausschlaggebend ist. Ich nenne die verschiedenen VA-Stähle, dann den S 80 des englischen Markts, die je nach der Verwendungsart verschieden

zusammengesetzt sind. Diese Metalle widerstehen z. B. konz. Salpetersäure ausgezeichnet; auch andere Säuren, außer Salzsäure greifen sie kaum an. Eine besonders große Rolle spielen diese Stähle in der modernen Hochdrucksynthese, die aber hier weniger in Frage kommt. Kaliumhydroxyd z. B. greift diese Legierungen auch im Schmelzfluß kaum an, so daß man z. B. die Indanthrenschmelze vorteilhaft darin ausführt. (Auch Nickel eignet sich in diesem Spezialfall sehr gut.)

*Kupfer* wurde früher mehr gebraucht, aber auch heute ist es unentbehrlich. Man braucht es für Schöpflöffel (nicht bei gewöhnlichen Diazotierungen!), für Zentrifugenkörbe, Röhrenleitungen und besonders für die Trockenbleche, wo es fast ausschließlich gebraucht wird. Gegen lufthaltiges Ammoniak ist es unbeständig und wird zum Schutz oft verzinkt. Destillierapparate für Alkohol werden meistens aus Kupfer verfertigt.

*Zinn* wird kaum als solches gebraucht, wohl aber in Legierungen, wie Bronze,<sup>1</sup> Bleizinn-Bäderfüllung<sup>2</sup> und besonders zum Verzinnen eiserner und kupferner Geräte (siehe homogene Verbleiung).

Auch *Zink* wird meist nicht als solches, sondern als Messing und Lagerlegierungen, sowie auch als Überzug der sogenannten galvanisierten Bleche angewandt.

*Aluminium* dagegen erfreut sich wegen der großen Beständigkeit gegen verdünnte und auch konz. Salpetersäure immer größerer Beachtung. In Form von Zuleitungen für Salpetersäure und von Nitriergefäßen trifft man es häufig an, aber es widersteht der Fabrikluft sehr schlecht.

*Nickel* wird kaum verwendet, außer in Speziallegierungen.

Unter allen Nichteisen-Metallen ist das *Blei* bei weitem das wichtigste und ganz unentbehrlich. In der Form von Bleiröhren findet man es an fast allen Filterpressen und sonstigen Leitungen, welche saure und alkalische Flüssigkeiten führen. Auch die Kopfstücke der Filterpressen überzieht man mit Bleiblech, ebenso die Einlaufstutzen derselben. Wenn die mit Blei überzogenen Metalle erhitzt werden, macht sich oft der Übelstand geltend, daß das Blei sich ablöst, große Blasen wirft und schließlich reißt. Diesem Nachteil begegnet man in der Weise, daß man die Bleiverkleidung nicht einfach auflegt, sondern auf die Unterlage aufschmilzt, legiert. Man nennt Apparate, welche in dieser Weise innig mit dem Bleiüberzug verbunden sind, *homogen verbleit*, und die homogene Verbleiung spielt in der Farbentechnik eine immer größere Rolle. Runde Apparate, wie Einsätze für Autoklaven usw., werden nach dem Vorschlag von KÜHNLE, KOPP und KAUSCH so verbleit, daß man das Gefäß in rasche Rotation versetzt und dann das Blei eingießt. Alle Poren des

<sup>1</sup> Die Einlaufstutzen der Filterpressen, sowie die Hahnen der Farbstoffkufen bestehen fast immer aus bester Bronze.

<sup>2</sup> Eine Legierung von gleichen Teilen Blei und Zinn dehnt sich beim Erwärmen fast nicht aus.

Metalls werden so vollkommen verschlossen, und man kann Stücke bis zu 6000 l und 10 t so behandeln. Das Eisen oder Kupfer muß vor dem homogenen Verbleien immer verzinkt werden, da sonst der Überzug nicht gut hält. Dieser Überzug ist oft recht dick, zwei und mehr Millimeter, so daß die Bleimenge bei einem so großen Apparat oft in die Tausende von Kilogramm geht.

Mit diesen kurzen Angaben ist natürlich die Verwendung der Metalle in der Farbenindustrie keineswegs erschöpft, aber sie mögen genügen, um zu zeigen, welche große Rolle das Konstruktionsmaterial auf diesem Gebiete spielt.

## 2. Nichtmetalle.

Zu den anorganischen Materialien gehören in erster Linie die *Zemente* und *Steingutsorten*.

Da, wo es auf absolute Säurebeständigkeit ankommt, ist *Steingut* das einzig brauchbare Material. Zwar kann in gewissen Fällen auch Blei an dessen Stelle treten, aber jeder Betriebschemiker wird mit der Zeit die unangenehme Beobachtung machen, daß auch bei sorgfältigster Verbleiung nach längerer oder kürzerer Zeit kostspielige Reparaturen nötig werden. Wenn man eine Anlage für unbegrenzte Zeit ohne Unterbruch verwenden muß, kann nur Steingut, und in seltenen Fällen säurefester Stein, wie Volviclava, Granazit oder Bingersandstein, verwendet werden.

In kleineren Dimensionen werden Hähnen aus Steingut sehr viel gebraucht, und sie halten bei sachgemäßer Behandlung unbegrenzt. Heiße Flüssigkeiten sind ihnen wegen der Gefahr des Zerspringens verderblich, auch muß durch richtiges Schmieren das Festsitzen verhindert werden. Sogenannte *armierte* Steinzeughähnen sind widerstandsfähiger gegen Stoß und auch gegen Erhitzung. Das Schutzgehäuse besteht aus verbleitem Eisenblech und daran ist meistens ein Schraubenbolzen befestigt, der es ermöglicht, durch eine leichte Drehung den Hahn aus der Verklemmung zu lösen. Diese armierten Hähnen haben die alten aus Hartblei (Antimon-Blei) ganz verdrängt. Steingut braucht man ferner für Leitungsröhren, Ventile und Zentrifugen. Die Körbe der Steinzeugzentrifugen stecken in einem Korb aus Stahlblech, damit sie durch die Fliehkraft nicht auseinandergerissen werden. Es gibt sehr komplizierte Konstruktionen, auf die wir nicht eingehen können. Die Kataloge der Steinzeugfabriken geben darüber Aufschluß.

Große Verwendung finden die Steinzeugreservoirs, welche entweder aus einem Stück verfertigt, oder dann aus einzelnen Stücken zusammengefügt werden. Ganze Gefäße kann man bis zu 5000 l Inhalt herstellen, aber sie sind gegen geringe Temperaturschwankungen sehr empfindlich und auch teuer. Man kann sich aber auch in der Fabrik *säurefeste Reservoirs* herstellen, wenn man einen guten Maurer zur Verfügung hat.

Ein Eisenkessel wird mit Zement ausgestrichen und auf die erhärtete Schicht mit gewöhnlichem Zement säurefeste Klinker oder glasierte Steingutplatten befestigt. Die einzelnen Platten müssen durch 6 mm breite Fugen getrennt sein. In diese Fugen streicht man säurefesten Zement, der von verschiedenen Firmen in ausgezeichneter Qualität geliefert wird. Mit einem dünnen Holzspatel streicht man zuerst die Fugen halb voll und trocknet den Zement durch Erwärmen des ganzen Apparats mit einer Dampfschlange, was etwa 14 Tage dauert. Erst wenn die erste Lage des säurefesten Zements ganz trocken ist, streicht man die Fugen voll und trocknet wieder. Die ganze Herstellung eines Kessels von 5000 l Inhalt dauert etwa 2 Monate. Wenn der Zement abgebunden hat, füllt man den Kessel mit 2%iger Schwefelsäure und läßt 3 Tage stehen. Dadurch wird der säurefeste Zement hart und es besteht keine Gefahr, daß die Fugen undicht werden. Solche Gefäße halten, wenn sie sorgfältig hergerichtet werden, selbst 80%ige heiße Schwefelsäure aus und können auf Druck und Vakuum beansprucht werden. Man verfertigt auch Kessel mit 2 Lagen von säurefesten Steinen, bei denen die Fugen so gelegt werden, daß die erste Fuge von dem zweiten Stein gedeckt wird. Sie sind aber sehr teuer und kaum haltbarer als richtig gemachte Kessel mit einfacher Schicht.

Alkalische und neutrale Flüssigkeiten kann man in Zementreservoirs aufbewahren, welche häufig mit Eisen armiert werden. Da beim Erwärmen riesige Spannungen auftreten, muß die Armierung sorgfältig berechnet werden. Man verwendet Zementkufen auch zur Farbstofffabrikation, aber es ist angeraten, auch solche Kufen mit säurefesten Steinen auszukleiden, da selbst sehr schwache Säuren den Zement rasch zerfressen. Rührer aus Beton können auch erstellt werden und bewähren sich in Spezialfällen sehr gut.

Böden in Fabriklokalen belegt man mit säurefesten Platten, deren Fugen mit Schwefel vergossen werden. Dieser hält fest auf dem Stein und wird nicht wie Asphalt von heißem Wasser weggewaschen. In Lokalen, deren Boden trocken bleibt, genügt ein guter Zementboden.

*Glas* findet wegen des leichten Bruchs nur wenig Verwendung, es muß aber dennoch manchmal gebraucht werden. Bei Chlorierungen bei hoher Temperatur ist es unentbehrlich (siehe auch Dichlorbenzaldehyd). Leitungen für Chlor sind oft von Glas, auch Glasrührer, bestehend aus einem Querbalken aus Eisen oder Holz mit eingeklemmten Glasstäben, trifft man viel an. Geschmolzener *Quarz* wird noch wenig gebraucht, dagegen findet die Quarzlampe für Chlorierungen immer mehr Eingang (siehe S. 152).

*Porzellan* findet nur im Laboratorium und in der Färberei Verwendung. Die vielgepriesenen Hartglasgefäße explodieren zu oft, als daß sie zu empfehlen wären.

Eine besondere Art Glas ist die *Emaillé*, mit welchem man besonders Gußeisen überzieht. Die Herstellung einer guten, säurefesten Emaillé ist schwierig, und der Überzug wird bei Fabrikationsapparaten oft doppelt gemacht. Diese Emaillé ist nicht so „schön“ wie die Emaillé der Haushaltsgegenstände, dafür aber viel haltbarer. Ein an einer Stelle defekter Emailléapparat muß fast immer ausgeschaltet werden, weshalb äußerste Vorsicht bei der Bedienung geboten ist. Man berühre Emaillégefäße nie mit Metallgeräten, immer nur mit Holz. Es werden sehr komplizierte Emailléapparate verfertigt, die nach dem Gewicht bezahlt werden und sehr teuer sind. Schöpflöffel aus Emaillé werden viel gebraucht, ebenso Marmiten.

### 3. Konstruktionsmaterialien organischen Ursprungs.

Unter den natürlichen Materialien nimmt das *Holz* die erste Stelle ein. Es dient für Kufen der Farbstofffabrikation, für Rührwerke, Gerüste und besonders auch zur Konstruktion der Fabrikationslokale. In letzter Zeit ist an Stelle der Holzgebäude zum Teil der armierte Beton getreten, und es bleibt abzuwarten, ob sich dieser gut hält. Holz ist erstaunlich widerstandsfähig gegen alle Chemikalien, da es nur an der Oberfläche angegriffen wird und die zerstörte Oberschicht als Schutz wirkt.

Man verwendet in erster Linie amerikanisches Pitchpine- neben Lärchenholz und Kiefer. Buchenholz kann wegen des starken Reißens nicht gebraucht werden, dagegen findet man oft Eichenkufen, die teuer, aber sehr beständig sind. Andere Hölzer, außer Eschenholz, kommen nicht in Frage, da sie zu teuer sind.

Kufen erstellt man bis zu Größen von 20000 l. Die Rührwerke sind aus Eschenholz und werden mit einer geschmiedeten Manschette an das Getriebe befestigt (siehe auch unter Gußeisen). So große Kufen werden selten, wie die Abb. 56 zeigt, auf das Gerüst gestellt, sondern meistens direkt auf den Boden. Das Druckfaß wird versenkt oder auch daneben gestellt und die Flüssigkeit mit Vakuum eingesaugt. Wenn man ein Faß evakuiert, muß es mit einem Balken (sogenanntem Stüper) innen verstärkt werden; damit es ferner bei 2—3 Atm. Druck nicht auseinanderfliegt, muß es mit starken Eisenstangen zusammengehalten werden (sogenannte Schlaudern). Man führt immer neben dem Steigrohr (Syphonrohr) ein besonderes kleines Luftrohr ein, damit die Druckluft die Suspension des ausgefällten Farbstoffs aufrührt. Unterläßt man diese Vorsichtsmaßregel, so kann es vorkommen, daß ein großer Teil des Farbstoffs auf dem Boden des Druckfasses liegenbleibt. Alle Eisenreifen müssen sorgfältig mit Mennige gestrichen werden, oft streicht man sogar die ganze Kufe. Wenn die Flüssigkeit der Kufe zum Kochen erhitzt wird, muß sie wegen der Dampfbelästigung und wegen der Gefahr gedeckt werden, auch ist ein richtiger Dampfzug nötig. Die Abb. 56, S. 355,

zeigt diese Anordnung deutlich. Dunstkamine haben ein Luft- oder Dampfrohr, mit dem man einen kräftigen Zug erzeugen kann.

Aus Holz gefertigt man oft die Kammern und Rahmen der Filterpressen, und wo alkoholische Flüssigkeiten verarbeitet werden, nimmt man an Stelle des harzreichen Pitchpines Lärchenholz oder noch besser Eichenholz. Als Filterpressenhahnen braucht man kleine Faßhahnen aus Birnbaumholz.

*Leder* braucht man für die Treibriemen der Transmissionen, für die Ledermanschetten der hydraulischen Pressen und andere unwichtigere Zwecke.

Unter den künstlichen organischen Stoffen ist der *Kautschuk* zuerst zu nennen. Er wird in vielen Formen, wie Schläuchen, Überzügen von Zentrifugen (*Hartgummi*), Schöpfkellen und auch als Hartgummihahnen verwendet. Gummiüberzüge bei Zentrifugen bewähren sich sehr, werden aber in der Farbenchemie selten gebraucht. Gallussäure wird damit geschleudert, aber man kann häufig Kupferkörbe, sogar nach dem Spritzverfahren von SCHOOP verbleite Körbe gebrauchen. Gechlorter Kautschuk und synthetische *Chlorkautschuke* (*Neopren*) dienen zur säurefesten Auskleidung von Leitungen, Gefäßen u. dgl.

Die Kunstmassen, wie Bakelit, Pollopas, Cibanit und ähnliche Massen, werden nur in Spezialfällen verwendet, da ihre mechanische Festigkeit meist ungenügend ist. Hier benutzt man besser Hartgummi, der auch zu Leitungen für konz. Salzsäure verwendet werden kann.

Verarbeitete organische Substanzen sind die *Filtertücher*, die man aus *Baumwolle*, *Jute*, *Hanf* und *Wolle* gefertigt. Die *Preßtücher* bestehen aus Baumwolle, selten Wolle. Stark saure Niederschläge preßt man in *Kamelhaartüchern*, eine Zeitlang waren Tücher aus Chinesenzöpfen im Handel, die an Beständigkeit alles übertrafen. Für Filtertücher, nicht aber für Preßtücher,<sup>1</sup> benutzt man vielfach sogenannte *Nitrofilter*. Diese stellt man immer aus fertigem Spezialfilterstoff her. Da die Baumwolle bei der Nitrierung schrumpft, müssen Zettel und Schuß gleich stark sein. Man erhält säurefeste Filter nur in folgender Weise: Der trockene, rohe Baumwollfilter wird leicht auf einen Aluminiumrahmen gespannt, 1 Stunde bei 15–20° in Salpetersäure von 85–88% und darauf 20 Minuten in Schwefelsäure von 66° Bé getaucht, worauf er gründlich gewaschen wird. Solche Filter widerstehen sogar Schwefelsäure von 60% bei 100°, dagegen werden sie von sauren Eisensalzlösungen sofort zerstört. Neuerdings werden *Polyvinylchloridfilter* verwendet, die sich durch ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit und Festigkeit auszeichnen. Sie sind gegen Säuren sehr beständig. Auch *Glasfiltertücher* werden verwendet, da sie ebenfalls gegen Säuren beständig sind. Die neuen Kunststoffe vom Typus der natürlichen und künstlichen *Chlorkautschuke* (*Neopren*) haben sich ebenfalls gut bewährt.

<sup>1</sup> Nitrofilter haben eine sehr mäßige mechanische Festigkeit.

## 0. Technische Angaben über den Fabrikbetrieb.

Der Wert der ganzen Farbenproduktion ist, am Welthandel gemessen, äußerst gering und erreicht mit 500 Millionen Franken im Jahr (1913) nicht den 10. Teil des Werts der Wollernte, nicht den 5. Teil der Baumwollernte und nur den 5. Teil der Kautschukernte. Dabei werden die Farben unter großer Konkurrenzerschwerung erzeugt und stellen sehr hochwertige Fertigfabrikate dar. Die für deren Fabrikation verwendete Energie, Intelligenz und Ausdauer stehen auf dem Weltmarkt ohne Parallele.

Die Entwicklung der Farbenindustrie hat es mit sich gebracht, daß viele streng gehütete Geheimnisse Allgemeingut der Interessenten geworden sind. Die große Enzyklopädie der technischen Wissenschaften von ULLMANN hat gezeigt, daß viele Verfahren seit langer Zeit der Mehrheit der Fabrikanten bekannt waren. Auch hat es die Freizügigkeit der Arbeiter mit sich gebracht, daß in verhältnismäßig kurzer Zeit jede wichtige Verbesserung der Konkurrenz bekannt wurde. Der Erfolg der großen Farbwerke liegt also nicht auf dem Gebiet der Geheimverfahren gegründet, sondern beruht auf der jahrelangen Tradition, der ausgezeichneten Organisation und den Spezialitäten, welche durch Patente geschützt sind.

Es wäre nun ein großer Irrtum, zu glauben, daß die Spezialitäten allein eine Farbenfabrik auf die Dauer erhalten können, aber diesem Irrtum verfallen nicht nur junge, unerfahrene Chemiker, sondern man kann häufig Techniker und Kaufleute diese Ansicht äußern hören. Spezialitäten sind gewissermaßen die schönen Blumen auf der Heuwiese der gewöhnlichen Fabrikate, und es ist nötig, diese gewöhnlichen Produkte neben und mit den gut rentierenden Spezialitäten möglichst vollkommen herzustellen. Damit eine Farbenfabrik überhaupt als Großbetrieb geführt werden kann, ist es unumgänglich, daß man Massenartikel im größten Maßstab erzeugt. Derartige Massen- oder Stapelartikel sind in erster Linie die schwarzen Farbstoffe, wie z. B. Direkttiefschwarz EW, Chromschwarz verschiedener Zusammensetzung, wie Diamantschwarz PV, Eriochromschwarz T usw. Neben den schwarzen Farben, die über 50% des Gesamtbedarfs ausmachen, kommen blaue Farbstoffe in Frage, in erster Linie Indigo, Indanthren, Direktblau und Schwefelblau. Daran schließen sich die roten Farbstoffe, und schließlich kommen die gelben Produkte, wie Chrysophenin und Naphthamingelb NN.

Diese Massenartikel eröffnen dem Kaufmann erst die Möglichkeit, seine Spezialitäten an den Mann zu bringen, und andererseits ermöglichen sie es, die allgemeinen Betriebskosten auf ein Minimum herunterzudrücken. Im speziellen Teil habe ich wiederholt darauf hingewiesen, wie wichtig

die restlose Gewinnung aller Nebenprodukte bei der Zwischenproduktfabrikation ist, und es genügt, hier folgendes zu sagen. Die verschiedenen Farbwerke haben sich in dieser Erkenntnis zu Interessengemeinschaften zusammengeschlossen, welche sich gegenseitig die wichtigsten Zwischenprodukte zum Selbstkostenpreis verrechnen und ihre Erfahrungen über die Fabrikationen austauschen. Durch diese Konzentration ist es möglich, jedes Zwischenprodukt in sehr großem Maßstab herzustellen und alle Nebenprodukte, wie salpetrige und schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Thiosulfat und Glaubersalz, rationell zu gewinnen. Es leuchtet auch ohne weiteres ein, daß eine solche Interessengemeinschaft auch die anorganischen Zwischenprodukte fabrizieren muß, damit sie für den Bezug von Ätznatron, Schwefel- und Salzsäure, sowie auch Soda und Chlor, und wenn möglich Kochsalz und Kohle unabhängig ist.

Die Einrichtungen einer Farbenfabrik müssen modern sein; der größte Fehler, der leider oft begangen wird, besteht in der Verwendung alter, schlecht arbeitender Apparate. Oft ist man genötigt, eine Einrichtung über Nacht für eine neue Fabrikation umzuändern, und es ist nun die Sache des Betriebsleiters, eine möglichst rationelle Apparatur zu schaffen. Eine einmalige, gründliche Umänderung ist fast immer billiger als die Benutzung einer unpraktischen Einrichtung, welche viele Arbeiter und viel Platz erfordert. Fast immer zeigt es sich, daß rücksichtslose, wenn auch kostspielige Umänderung der billigste Weg ist. Die Berechnungen werden durch das Kalkulationsbureau vorgenommen, und dieses erhält seine Unterlagen vom Ingenieur und dem Betriebschemiker.

Damit ein Betrieb von der komplizierten Art einer Farbenfabrik richtig funktioniere, bedarf es einer strengen Einteilung, einer Organisation. Die oberste Leitung setzt sich immer aus Kaufleuten und Chemikern zusammen, die sich in die verschiedenen Gebiete teilen, aber im beständigen Kontakt in allen Fragen bleiben. Der kaufmännische Direktor befaßt sich mit dem Einkauf und Verkauf der Produkte, während die chemische Direktion die Betriebe, die wissenschaftlichen Laboratorien und die Färberei leitet. Ein Zwischenglied bildet die sogenannte Propagandafärberei, deren Aufgabe es ist, laufende Geschäfte, wie Reklamationen, Untersuchung von neuen und fremden Farbstoffen, Herstellung der Musterkarten usw., zu erledigen.

Die Stellung des Chemikers ist daher in der Farbenfabrik sehr verschieden, je nachdem er in der Färberei, im wissenschaftlichen Laboratorium, im Betriebe, auf dem Patentbureau oder sonst beschäftigt ist. Die Aufgabe des wissenschaftlichen Chemikers besteht in der Bearbeitung neuer und wissenschaftlicher Probleme, unter steter Berücksichtigung der Fachliteratur. Ich möchte betonen, daß es gar keinen Sinn hat, irgendein Problem anzupacken, bevor man sich nicht an Hand aller zugänglichen Veröffentlichungen des genauesten über die Materie informiert hat.

Daher gibt es in richtig geleiteten Farbenfabriken eine eigentliche literarische Abteilung, welche auf Verlangen, an Hand der sorgfältig geführten Verzeichnisse, alle Notizen zusammenstellt und so einen raschen und vollständigen Überblick gestattet. Oft ist es nötig, eine bestimmte Reaktion auf verschiedene Gebiete auszudehnen und beispielsweise Hunderte von Farbstoffen und Präparaten systematisch darzustellen, weil es sich gezeigt hat, daß meist nur ganz wenige der gesuchten Verbindungen wertvoll sind (Ehrlich-Hata 606). Wenn die Direktion, in Verbindung mit den verschiedenen Unterabteilungen, wie Färberei, pharmazeutisches Laboratorium oder sonstige Abteilungen, eine neue Verbindung oder ein neues Verfahren genügend interessant findet, so werden meistens Versuche in etwas größerem Maßstab durchgeführt. Dies geschieht im sogenannten *technischen Raum*, d. i. in einem Zwischenglied zwischen Laboratorium und Großbetrieb. In diesem Raum befinden sich Apparate, welche größer sind als jene des Laboratoriums, aber lange nicht die Größe der Betriebsapparate erreichen. Man bekommt auf diese Weise einen Einblick, wie sich die Reaktion im ganz großen voraussichtlich gestalten wird, und spart damit oft große Summen.

Es ergibt sich des ferneren in diesem Stadium, ob man eine Reaktion oder Verbindung zum Patent anmelden soll. Es ist die Aufgabe des Patentbureaus, zu entscheiden, ob ein Patentschutz voraussichtlich bewirkt werden kann, oder ob es angezeigt ist, die Beobachtung, falls sie wertvoll erscheint, geheim zu halten, bis das ganze Gebiet bearbeitet ist und somit keine Gefahr einer Umgehung besteht. In ganz seltenen Fällen verzichtet man auf einen Patentschutz und versucht, die Erfahrungen geheim zu halten, ein Vorgehen, das unsicher ist und daher nur im Notfall erfolgt.

Die Chemiker werden von der Direktion verhalten, in regelmäßigen Zeitabschnitten einen Bericht über ihre Tätigkeit abzulegen, damit die Oberleitung vollständig auf dem laufenden ist. Diese Rapporte erfolgen monatlich oder auch in größeren, aber regelmäßigen Abständen und werden unter der Aufsicht der Direktion bearbeitet.

Bevor ein Produkt in den Betrieb zur Fabrikation geht, wird es durch das *Kalkulationsbureau* berechnet. Die nötigen Unterlagen erhält das Bureau von der *Direktion* und dem *Betriebsingenieur*. Ich habe im Kapitel P ein kleines Rechnungsbeispiel gegeben, damit man sich ein ungefähres Bild davon machen kann, wie der Preis eines Farbstoffs ermittelt wird.

Der Betrieb. Der eigentliche Betrieb zerfällt in drei Teile, nämlich den chemisch-technischen, den analytisch-färberischen Teil und die Ingenieurabteilung.

Die zersetzende Wirkung der Chemikalien bringt es mit sich, daß die Apparate sehr rasch zerstört werden, ferner sind häufig Umänderungen nötig, so daß sich die Zahl der Chemiarbeiter zu jener der Handwerker

(Schlosser, Rohrmacher, Schreiner, Maler, Maurer usw.) wie 2:1 verhält. Die Werkstätten sind in erster Linie Reparaturwerkstätten, die unter der Leitung des Betriebsingenieurs stehen. Soll eine Reparatur oder eine Veränderung der bestehenden Einrichtungen vorgenommen werden, so wendet sich der Betriebschemiker, unter Begrüßung der Direktion, falls es sich um große Änderungen handelt, an den Ingenieur. Eine Bestellung erfolgt durch eine ausgefüllte Bestellkarte, welche nach beendeter Arbeit auf das Kalkulationsbureau zur Bearbeitung geht.

Große Farbwerke haben eigene Konstruktionswerkstätten, geben aber dennoch die großen Stücke nach auswärts, indem sie mit einer befreundeten Maschinenfabrik ein Abkommen über rasche und billige Lieferung treffen. Es ist angezeigt, nicht zu viele Modelle zu verwenden, damit ein Ersatz irgendeines Kessels oder Rührers sofort ab Lager erfolgen kann. Oft genügen wenige Ersatzstücke für sehr viele Apparate, da sie gegenseitig auswechselbar sind.

Spesen. Neben den Spesen, welche durch Abnutzung und Reparaturen entstehen, laufen *Betriebsspesen* verschiedener Art. Sie werden zum Teil genau berechnet, zum Teil werden sie zusammengeworfen und als allgemeine Unkosten bezeichnet. Die Spesen, welche man verhältnismäßig leicht ermitteln kann, sind die Arbeitslöhne, die an Hand der Arbeitsjournale der Vorarbeiter und Betriebschemiker errechnet werden. Ferner berechnet man den Dampfkonsum durch regelmäßige Messungen mit dem bekannten Dampfmesser, und ebenso den Verbrauch an Druckluft und Vakuum.

Dampfverbrauch. Der Dampfverbrauch einer Farbenfabrik ist bedeutend und richtet sich nach der zu erwärmenden Wassermenge und der Anzahl der zu verdampfenden Kubikmeter Wasser. Besonders das Eindampfen der Reduktionsflüssigkeiten erfordert große Dampfmen gen, und immer mehr kommen Mehrfachverdampfer (Double- und Tripel-effekt) in Aufnahme. In diesen Apparaten wird der Dampf zwei- bis dreimal ausgenutzt, indem der Abdampf (Brüden) in einen zweiten Kessel geleitet wird, wo er eine unter Vakuum stehende Flüssigkeitsmenge verdampft. Diese Apparate sind zum Teil den Mehrfachverdampfern der Zuckerrübenindustrie nachgebildet, zum Teil besitzen sie Heizgefäße, die neben dem Flüssigkeitsreservoir angebracht sind. Die Flüssigkeit ist gezwungen, durch den Röhrenverdampfer hindurchzuströmen, wodurch eine rasche Zirkulation erzielt wird, und ferner setzt sich der Kesselstein (meistens Gips) ausschließlich in dem Nebengefäße ab, dessen Röhren innert weniger Stunden ersetzt werden können. Durch eine derartige mehrfache Ausnutzung des Dampfes gelingt es, den Kohlenverbrauch auf weniger als 25% herunterzudrücken, und die großen Farbwerke benutzen deshalb fast nur noch den Tripeffektverdampfer, dessen Leistungen ausgezeichnet sind. Aber man geht mit der Ausnutzung des

Dampfes noch viel weiter, indem man dazu übergeht, denselben statt nur auf 5 Atm. Arbeitsdruck sogar auf 60—100 Atm. zu erhitzen. Bevor dieser Hochspannungsdampf in das Betriebsnetz geleitet wird, treibt er eine Dampfturbine oder eine Heißdampfkolbenmaschine, die er mit 5 Atm. Druck verläßt. Der Spannungsabfall von 60—100 auf 5 Atm. liefert so viel Energie, daß jede Farbenfabrik sogar überschüssigen elektrischen Strom abgeben kann. Es ist auch vorgeschlagen worden, den Dampf auf nur 2 Atm. abfallen zu lassen, aber die Leitungen müssen dann zu groß gewählt werden, und die Verluste durch Ausstrahlung werden, besonders im Winter, unerträglich. In neuester Zeit hat man nun eine neue Art der besseren Dampfausnutzung eingeführt, deren Prinzip allerdings seit langem bekannt ist. Man zieht die Dämpfe (Brüden) der zu verdampfenden Flüssigkeit aus dem hermetisch verschlossenen Verdampfer mit einem *Turbogebälde* ab und leitet den Abdampf unter einem Druck von ca.  $\frac{3}{4}$  Atm. in ein Röhrensystem, das in den *gleichen* Kessel eingebaut ist. Durch die Kompression der Brüden entsteht eine bedeutende Erwärmung, so daß man bis zu 80% an Heizmaterial erspart. Derartige Konstruktionen scheinen sich rasch einzubürgern und werden z. B. von KUMMLER und MATTER in Aarau, GEBR. SULZER in Winterthur und ESCHER WYSS in Zürich erstellt. Für Schweizer Verhältnisse verdient diese Art der Dampfausnutzung die ernsteste Beachtung.

Druckluft und Vakuum. Neben der Dampfmenge kommt die Menge komprimierter Luft in Frage. Meistens arbeitet man mit einem Überdruck von 2—3 Atm., den man mit Kolbenpumpen oder Rotationspumpen erzeugt. Die Luftmenge, die gebraucht wird, richtet sich in erster Linie nach der Anzahl der vorhandenen Filterpressen, da diese am meisten Luft brauchen. Jeder Niederschlag wird, bevor er aus der Presse genommen wird, einige Zeit gelüftet, d. h. man bläst durch die Filterkuchen so lange Druckluft, bis die Hauptmenge der Mutterlauge herausgeblasen ist. Eine Presse von 40 Kammern verbraucht z. B. beim Lüften pro Stunde gegen 100 m<sup>3</sup> Druckluft von 2 Atm. Überdruck, welche pro Kubikmeter, je nach dem Strompreis, 3—5 Rappen kosten.

Die Luftkosten einer Farbenfabrik sind daher recht bedeutend und müssen genau berechnet werden. Sehr bewährt hat sich der auf Abb. 39 wiedergegebene Kompressor und Vakuumpumpe der Schweiz. Lokomotiv- und Maschinenfabrik in Winterthur (System WITTE, siehe auch S. 323).

Auch die Kosten des Wassers müssen durch genaue Messungen des Ingenieurs ermittelt werden, denn auch an Wasser, besonders Kühlwasser für die Kondensatoren, werden große Mengen verbraucht.

Aufgaben des Betriebschemikers. Die Arbeit des Betriebschemikers gehört zu der interessantesten der ganzen Technik, denn die chemischen Reaktionen lassen sich nicht einfach kommandieren, sondern

sie müssen genau verfolgt und oft korrigiert werden. Der Chemiker soll immer auf dem laufenden sein und jedes Stadium der Fabrikation in allen Details kennen.

**Fabrikation.** Die Bestellung der nötigen Rohprodukte erfolgt durch Bestellkarten, die jeweils tags zuvor an das Magazin oder in seltenen Fällen an einen anderen Betrieb ausgestellt werden. Die Chemikalien werden am Vorabend in das Fabrikationslokal gebracht, damit bei Beginn der Fabrikation alles bereit sei. Der Chemiker ist bis zu dem Augenblick für die Produkte verantwortlich, wo sie trocken aus dem Fabrikationslokal kommen. Da viele Farbstoffe gegen Temperaturerhöhungen empfindlich sind und daher eine sorgfältige Behandlung erfordern, soll die Trocknerei vom Chemiker beaufsichtigt werden, damit er sich über die Wirkung des Trocknens auf die Stärke und die Nuance eines Farbstoffs immer Rechenschaft ablegen kann. Derartige Fälle habe ich beim Methylengrün und beim Azogelb behandelt.

**Musterfärberei.** Der fertige Farbstoff geht direkt aus dem Trockenlokal in die Färberei, welche eine kleine Durchschnittsprobe gegen den Typ (Standard) ausfärbt. Die ermittelten Zahlen werden unverzüglich der Direktion, dem Kalkulationsbureau und dem Chemiker mitgeteilt, damit die Instanzen auf dem laufenden bleiben. Sehr oft färbt man schon vorher ein kleines Muster des Farbstoffs nach dem Leeren der Filterpresse aus, damit vorgekommene Fehler erkannt werden.

**Trocknen.** Das Trocknen wird in den letzten Jahren mehr und mehr im Vakuumtrockenschrank vorgenommen, da es sich zeigt, daß der

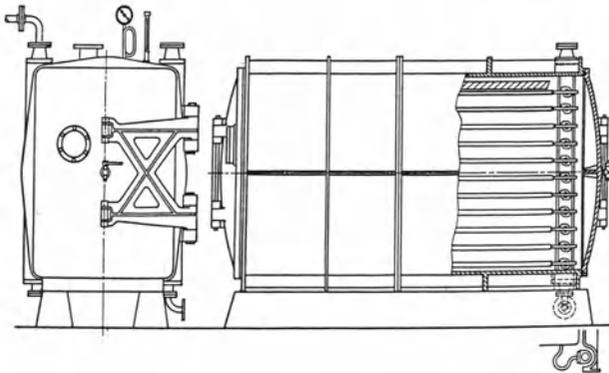


Abb. 52. Vakuumtrockenschrank für Farbstoffe: System PASSBURG.

Dampfverbrauch geringer und die Stärke der Produkte größer ist. Abb. 52 zeigt einen modernen Vakuumtrockenschrank, wie er in vielen Ausführungen im Gebrauch ist. Widerstandsfähige Zwischenprodukte, wie  $\beta$ -naphthalinsulfosaures Natron und einfache Azofarbstoffe, werden

wohl auch auf einfachen Dampfplatten getrocknet, sogar im Kanalenofen im Gegenstromprinzip entwässert, aber auch hier kommt man immer mehr auf die Vakuumtrocknerei, da sie zeit- und raumsparend ist. Man braucht zum Trocknen von 1 kg Farbstoff im Vakuumtrockenschrank 6 bis 6½ kg, im Kanalenofen ohne Vakuum ca. 9 kg Dampf.

Damit ein Produkt rasch trocknet, muß es während des Trocknens mindestens einmal zerkleinert werden. Da bei diesem „Aufstechen“ der Preßkuchen viel Staub entsteht, haben viele Trockenlokale *Staubabsaugung*.

Die Dämpfe der Trockenschränke werden neuerdings im Naßkondensator mit Barometerkondensation niedergeschlagen, wodurch die Pumpen viel weniger unter sauren oder alkalischen Dämpfen zu leiden haben.

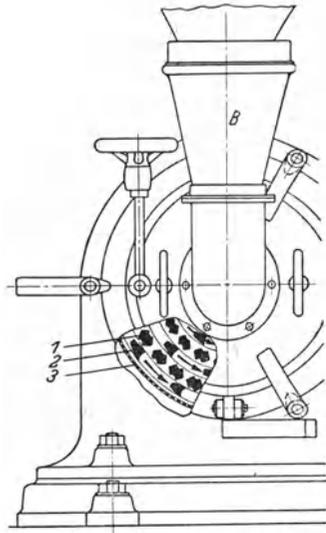


Abb. 53. Skizze des „Perplex“-Desintegrators.

B Zuführung; 1 stehende Schlagbolzen; 2 rotierende Schlagbolzen 1200—2000 Touren pro Minute; 3 Sieb.

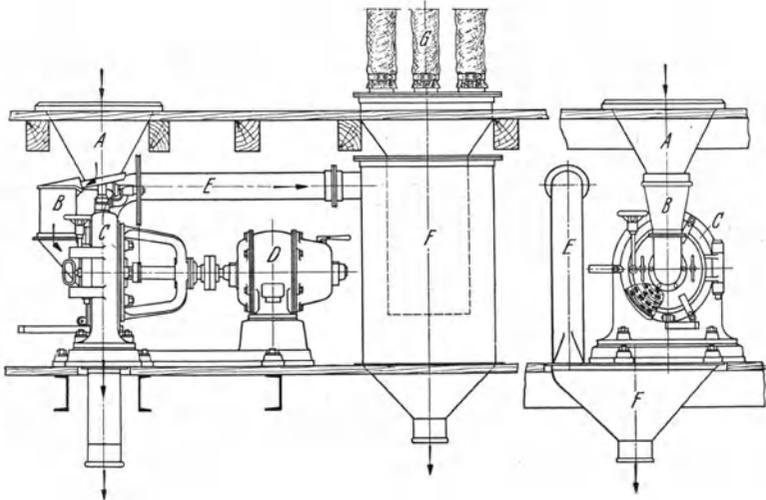


Abb. 54. Desintegrator für Farbstoffe.

A Fülltrichter; B oszillierende Zuführung mit Magnetfängern; C Desintegrator; D Motor; E Staubleitung; F Staubkessel; G Filtersäcke.

Auf Handelsware stellen (Typ, Standard). Wenn eine gewisse Anzahl von Fabrikationsansätzen (sogenannte Partien) trocken sind, so

werden sie gemahlen und auf eine bestimmte Stärke, Typstärke, gestellt. Das Mahlen und Mischen erfolgt meistens in einem eigenen Mischbetriebe, der unter der Leitung der Fabrikfärberei steht. (Diese Färberei hat nichts mit der kaufmännisch-wissenschaftlichen *Propagandafärberei* zu tun, da sie ganz anderen Zwecken dient.)

Mahlen. Man schleudert die Farbstoffe heute in modernen Schleudermühlen, wie eine schematisch auf Abb. 53 und 54 gezeigt wird. Die

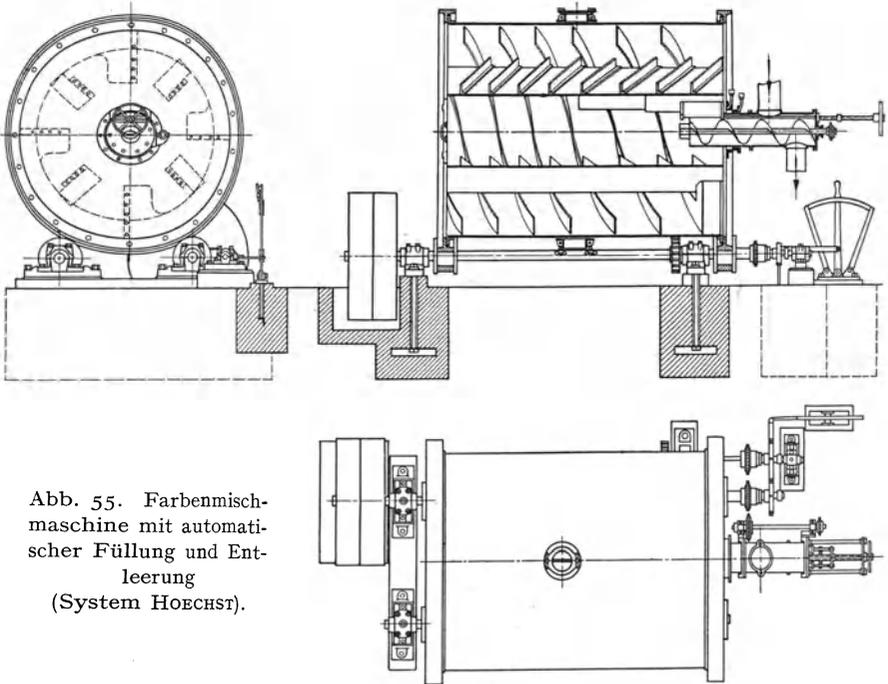


Abb. 55. Farbmischmaschine mit automatischer Füllung und Entleerung (System НОВЧСТ).

Leistungsfähigkeit derartiger Maschinen übertrifft die der alten Kollergänge oder gar der Mahltrommeln mit Eisenkugeln um das 10—15fache, wobei gleichzeitig die Korngröße viel kleiner wird. Viele Reklamationen wegen ungenügender Löslichkeit eines Produkts sind der unrichtigen Mahlung zuzuschreiben, da die alten Apparate die Substanzen zusammendrücken und geradezu schiefriige Tabletten von großer Härte erzeugen, die sich nur schwer auflösen.

Wenn irgend möglich, schleudert man zusammen mit dem Farbstoff die ungefähr nötige Menge an Verdünnungsmittel, damit sich die Mischdauer abkürze. Man mischt mit einer Schaufel den konz. Farbstoff mit der Coupage (Glaubersalz, Kochsalz, Soda, Dextrin) und läßt das Gemisch durch die Mühle laufen. Die abgebildete Mühle besitzt

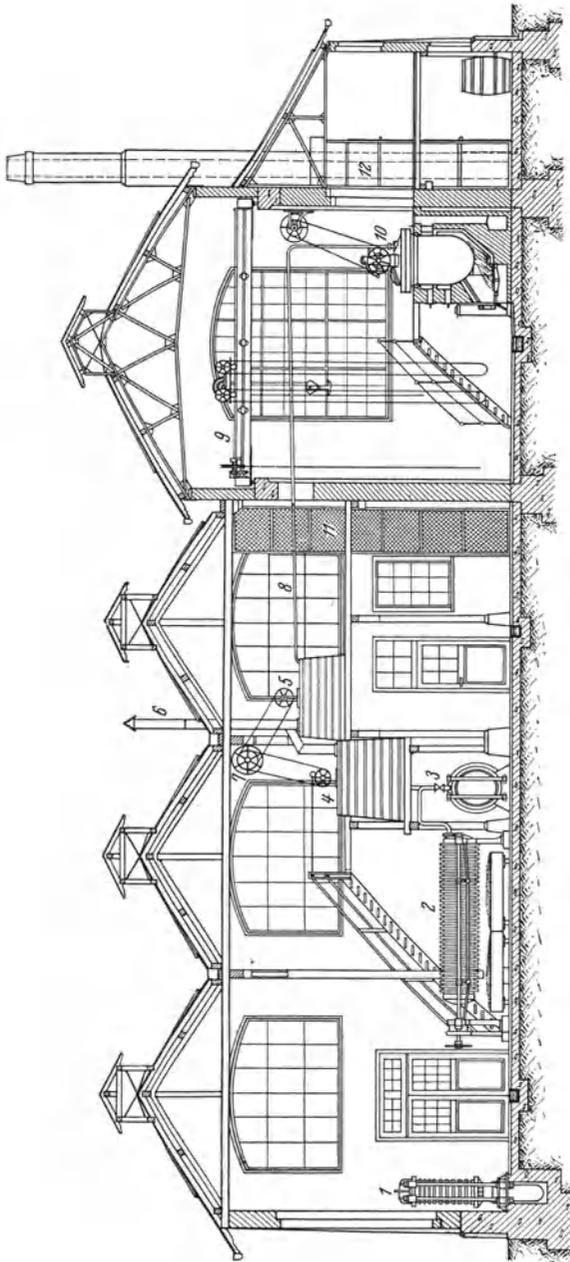


Abb. 56. Fabrikationslokal der Farbenindustrie.

1 Hydraulische Presse; 2 Filterpresse mit Holztrögen für den Filterkuchen; 3 Druckfaß mit eisernen Verstärkungen; 4 und 5 Holzkufen mit mechanischem Antrieb; 6 Dunstabzüge mit Dampfstrahl; 7 Transmission; 8 Druckfaß vom Autoklav; 9 Laufkran (10 Tonnen); 10 Autoklav, Inhalt 1,5 m<sup>3</sup>; 11 und 12 Warenaufzüge (3 Tonnen).

automatische Siebung und Magnete zur Entfernung von Eisenteilen, welche immer in der Ware vorhanden sind. Der Farbstoff wird durch die Schlagbolzen von eigenartiger Form im Flug zerschmettert und so lange wirbelartig herumgeworfen, bis er durch das Sieb hindurchgeht (Abb. 53). Da gleichzeitig durch Zentrifugalwirkung viel Luft angesaugt wird, so muß diese aus dem Apparat wieder ausströmen können. Schlauchähnliche Filtersäcke (*G*) erlauben der Luft auszutreten, halten dagegen allen Staub zurück. Die Hauptmenge des Flugstaubs wird schon in dem Luftkessel (*F*) angehalten, wobei der Luftstrom tangential an die Kesselwand auftritt. Wenn man sehr weiche Materialien desintegriert, wie  $\beta$ -Naphthol oder Naphthalin, läßt man das Sieb besser weg, da es sich leicht verstopft. Die zerkleinerten Produkte gelangen durch kurze Förderschnecken direkt in die Mischtrommeln, wo sie mehrere Stunden innig gemischt werden. Die Abb. 55 zeigt eine derartige moderne Mischtrommel, die gestattet, mit einem umstellbaren Schneckengetriebe sowohl Füllung als auch Entleerung automatisch zu betreiben. Diese Mischapparate werden für Mengen bis zu 4000 kg erstellt und verdrängen mit der Zeit die alten, unökonomischen Mischtrommeln, besonders wenn es sich um Großprodukte handelt. Man verwendet auch einfachere Mischgefäße, welche oft mit Druckluft und Vakuum bedient werden, ähnlich wie die Getreidesilos. Einige Farbstoffe muß man außerhalb des Mahllokals zerkleinern, weil sie entweder feuergefährlich (Pikraminsäurefarbstoffe) oder dann unangenehm zum Mahlen sind (Bengalblau oder Naphtholblau, siehe S. 294). Wenn die Färberei Stärke und Nuance für richtig befunden hat, geht der Farbstoff ins *Packmagazin*, von wo aus er dem Kaufmann untersteht. Direktion, Kalkulationsbureau und Betriebschemiker werden benachrichtigt und besondere Vorkommnisse, wie gute oder schlechte Ausbeute und Nuance, zur Sprache gebracht. Mit der Abgabe eines Produkts, seien es Farbstoffe oder Zwischenprodukte, endet die Tätigkeit des Betriebschemikers.

## P. Beispiel der Berechnung eines einfachen Farbstoffs.<sup>1</sup>

### Orange II = Säureorange A.

(Sulfanilsäure- $\beta$ -Naphthol, siehe S. 250.)

Die Berechnung eines Produkts der Farbenindustrie erfolgt immer durch das Kalkulationsbureau. Dieses erhält von den verschiedenen Betrieben täglich, wöchentlich oder auch monatlich die nötigen Unterlagen, nach denen der Preis auf das genaueste bestimmt werden kann. Der Posten eines Kalkulators ist ein Vertrauensposten; der Kalkulator ist neben der Direktion eine der wichtigsten Personen einer modernen Farbenfabrik.

Der Preis eines Produkts setzt sich aus den *Materialpreisen* und den *Arbeitslöhnen* zusammen. Andere Beiträge gibt es nicht.

Jede Summe, die zu dem Preis des Produkts geschlagen wird, muß durch genaue Belege begründet sein.

Wir berechnen die einzelnen Komponenten.

### $\beta$ -Naphthol.

a)  $\beta$ -Naphthalinsulfosaures Natron:

	Fr.
260 kg Naphthalin à Fr. 11,— pro 100 kg .....	28,60
280 „ Schwefelsäure à Fr. 2,70 pro 100 kg .....	7,56
60 „ Soda à Fr. 9,— pro 100 kg .....	5,40
60 „ Kohlen à Fr. 2,— pro 100 kg .....	1,20
350 „ Salz à Fr. 1,40 pro 100 kg .....	4,90
Ausbeute an $\beta$ -naphthalinsulfosaurem Salz 165% = 429 kg = .....	47,66
100 kg kosten Fr. 11,10.	

Dieser Preis ist der *Rohpreis* oder *Preis I*. Er enthält nur die Materialpreise der gekauften oder von anderen Betrieben übernommenen Fabrikate (Schwefelsäure aus der Säurefabrik usw.).

Zu diesem Rohpreis kommen nun eine ganze Anzahl sogenannter Spesen. Diese sind sehr verschiedener Art. Sie setzen sich zusammen aus Arbeitslöhnen, Reparaturen und Verschleiß der Apparate, Preßtücher zum Pressen des filtrierten Niederschlags, Trocknen des Sulfosalzes, Transport desselben, Mahlen, Kraft, Dampf und Wasserverbrauch. Alle diese Zahlen müssen auf das genaueste bestimmt werden, soll ein richtiges Bild des Ganzen erhalten werden. Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß diese große Arbeit in einer Fabrik nur durch eine geschulte Kraft geleistet werden kann.

Die Berechnung der Arbeitslöhne erfolgt auf Grund der Arbeitstagebücher der Vorarbeiter. Diese werden von dem *Fabrikmeister* geführt und richtig geordnet.

Der Betriebschemiker soll so wenig als nur möglich mit derartigen Verwaltungssachen beschäftigt werden, da ihn diese Tätigkeit von seiner eigentlichen Bestimmung, der Chemie, abhält. Er kontrolliert aber das Arbeitsjournal und das Chemikalienjournal

<sup>1</sup> Die in dieser Berechnung angenommenen Preise und Spesen stellen die ungefähren Zahlen von 1913/14 für einen Großstaat mit eigenen Kohlen dar. Das Beispiel soll dem Anfänger lediglich vor Augen führen, wie sich der Einstandspreis eines verhältnismäßig sehr einfachen Azofarbstoffs aus vielen Einzeldaten zusammensetzt. Die Schweiz mußte aber auch 1913 mit wesentlich höheren Preisen rechnen!

regelmäßig, jedenfalls wöchentlich, und die bereinigten Zahlen gehen erst, nachdem er sie mit seinem *Visum* versehen hat, auf das Kalkulationsbureau.

Ebenso werden die anderen Teilkosten durch Kontrolle des *Magazins*, der *Reparaturwerkstätte* und die Angaben des *Betriebsingenieurs* erhalten. Man verfährt immer so, daß man von Zeit zu Zeit Stichproben vornimmt, indem man den Dampf- und Wasserverbrauch durch genaue Messung für ein gegebenes Produkt bestimmt.

Man kann diese Spesen auf sehr verschiedene Arten auf die einzelnen Produkte verteilen. Der Einfachheit halber wollen wir die Verteilung auf 100 kg trockene Ware vornehmen.

Wir nehmen an, daß man bestimmt habe, daß die verschiedenen Unkosten sich auf das trockene  $\beta$ -naphthalinsulfosaure Salz wie folgt berechnen:

	Fr.
Arbeitslöhne, 2 Stunden à Fr. —,80 pro 100 kg (Versicherung und Wohlfahrtseinrichtungen inbegriffen!) .....	1,60
Kraft, 4 kWh à 4 Cts. pro kWh (Pressen, Rühren, inklusive Druckluft)....	—,16
Trocknen und Mahlen 20 Cts. pro 100 kg (Kanal) .....	—,20 <sup>1</sup>
Summe, 100 kg $\beta$ -naphthalinsulfosaures Salz ergeben an Spesen .....	1,96
100 kg Rohpreis .....	11,10
	13,06

b) *Schmelze des Natronsalzes:*

Wir nehmen an, wir schmelzen nur 100 kg, bemerken aber, daß man immer viel größere Mengen verschmilzt, z. B. 400—2000 kg. Unsere Annahme erleichtert aber die Berechnung.

	Fr.
100 kg „Naphthalinsalz“ .....	13,06
45 „ NaOH à Fr. 17,— pro 100 kg .....	7,65
15 „ Kohlen à Fr. 2,— pro 100 kg .....	—,30
20 „ Schwefelsäure à Fr. 2,70 pro 100 kg .....	—,54
Arbeit für Schmelzen, Lösen, Destillieren.....	5,—
Heizmaterial für Schmelze und Destillation, Kühlwasser und Druckluft .	2,—
Amortisation (pro 100 kg Fr. 5,—; Ausbeute 45 kg).....	2,25
	Summe... 30,80
Ab für gewonnenes Sulfit und Glaubersalz.....	2,—
45 kg Ausbeute an Reinnaphthol; diese kosten also.....	28,80

1 kg Reinnaphthol kostet also: 64 Cts.

Dazu kommen nun noch die allgemeinen Unkosten, welche man mit 5% einsetzen darf, wodurch der Einstandspreis des Naphthols sich stellt auf rund:

67 Cts. pro Kilogramm.

In der Schweiz ist es nun vollkommen ausgeschlossen, einen so niedrigen Preis zu erzielen. Unsere Kohlen und anderen Ausgangsmaterialien sind so viel teurer, daß wir mit mindestens dem doppelten Preis rechnen müssen.

### Sulfanilsäure.

	Fr.
100 kg Benzol à 32 Cts. ....	32,—
110 „ HNO <sub>3</sub> 75%ig à 40 Cts. ....	44,—
170 „ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à Fr. 2,70 pro 100 kg.....	4,60
	80,60

<sup>1</sup> Man trocknet im Kanal mit der Abhitze der Schmelzkessel.

*Ausbeute:* 154 kg.

Reparaturen und Verschleiß 50 Cts. pro 100 kg.....	—,77
Arbeit 35 Cts. pro 100 kg .....	—,54
Summe für 154 kg Nitrobenzol...	81,91
abzüglich Fr. 3,— für wiedererhaltene Abfallsäure .....	78,91

1 kg Nitrobenzol kostet mit allgemeinen Unkosten rund 55 Cts.

Tatsächlich kommt es die ganz großen Fabriken noch billiger, unter 50 Cts.

b) *Reduktion des Nitrobenzols:*

Wir nehmen an, daß wir gerade die erhaltenen 154 kg Nitrobenzol reduzieren, wissen aber, daß man bis 2000 kg reduziert.

	Fr.
<i>Nitrobenzol:</i> 154 kg rund .....	85,—
Eisen 200 kg à 3 Cts. ....	6,00
Salzsäure 20 kg à 4 Cts.....	—,80
Kalk 8 kg à Fr. 1,25 pro 100 kg .....	—,10
Dampf, Reparaturen, Verschleiß, Destillation, Kraft usw. pro 154 kg Nitrobenzol .....	5,—
Summe...	96,90

*Ausbeute:* 110 kg. — *Preis pro Kilogramm* mit allgemeinen Unkosten rund 95 Cts.

c) *Sulfierung des Anilins:*

	Fr.
110 kg Schwefelsäure à Fr. 2,70 pro 100 kg.....	2,97
93 „ Anilin à Fr. 0,95.....	88,35
	91,32
Arbeit, 5 Stunden à 80 Cts. ....	4,—
Dampf (Backofen!), Kohlen .....	2,50
Verschleiß pro 100 kg Rohware 10 Cts. ....	—,17
Summe...	97,99

*Ausbeute:* ca. 163 kg Sulfanilsäure 100%.

Preis pro Kilogramm mit allgemeinen Unkosten rund 65 Cts.

Wir haben nun die Preise der beiden Zwischenprodukte roh ermittelt. Diese richten sich natürlich ganz nach den Verhältnissen und sollen nur zeigen, wie schwer es hält, wirklich genaue Zahlen zu eruieren.

Wir nehmen an, die Sulfanilsäure koste uns 65 Cts. und das  $\beta$ -Naphthol 67 Cts.

### Darstellung des Farbstoffs aus Sulfanilsäure und $\beta$ -Naphthol.

Wir gehen von einem Kilogramm-Molekül aus und multiplizieren zu diesem Behuf den Ansatz des Säureorange, wie ich ihn auf S. 250 angegeben habe, mit 10000.

	Fr.
173 kg Sulfanilsäure à 65 Cts. pro Kilogramm .....	112,45
60 „ Soda à 7 Cts. (in der Schweiz 10 Cts.) .....	4,20
144 „ $\beta$ -Naphthol à 67 Cts. pro Kilogramm .....	96,48
144 „ Natronlauge 30° Bé à Fr. 6,— pro 100 kg .....	8,64
110 „ Schwefelsäure à Fr. 2,70 (Schweiz 4,—) pro 100 kg .....	2,97
70 „ Natriumnitrit à Fr. 51,— pro 100 kg .....	35,70
250 „ Soda à 7 Cts. pro Kilogramm .....	17,50
800 „ Eis à 80 Cts. pro 100 kg .....	6,40
200 „ Salz à Fr. 1,40 (Schweiz ca. 3,50!) pro 100 kg .....	2,80
	<u>Summe... 287,14</u>

*Ausbeute* ca. 400 kg konz. Ware,  
die mit Salz und Soda verunreinigt ist.

	Fr.
Arbeit 12 Stunden à 80 Cts. ....	9,60
Unkosten auf die trockene, konz. Ware pro 100 kg:	
Trocknen von 400 kg à Fr. 8,— pro 100 kg .....	32,—
Mischen und Mahlen à Fr. 4,— pro 100 kg .....	16,—
Luft, Dampf, Wasser, Kraft Fr. 4,— pro 100 kg .....	16,—
	<u>Summe... 73,60</u>

Die Färbereispesen werden entweder dem Betrieb belastet, oder zu den allgemeinen Spesen geschlagen. Ich bin der Ansicht, daß man nur die eigentlichen Spesen der Mischfärberei hinzurechnen muß, dagegen die Kosten der Reklamefärberei zu den Propagandaspesen zu zählen hat. Diese letzteren sind viel größer als die eigentlichen Fabrikationsfärbespesen. Beide dürfen logischerweise nicht verquickt werden. Wir rechnen daher hier nur die *Fabrikationsspesen*, die wir mit Fr. 1,80 pro 100 kg gestellte Ware berechnen, also Fr. 7,20.

	Fr.
Färbereispesen .....	7,20
Sonstige Spesen .....	<u>73,60</u>
Summe der Unkosten, ohne allgemeine Betriebsspesen .....	80,80
Gesamteinstand des Säureorange A, ohne allgemeine Betriebsunkosten 400 kg .....	<u>287,14</u>
	Summe... 367,94

Zu diesem Preis kommt noch eine gewisse Summe, die sich aus den sogenannten allgemeinen Betriebsspesen ergibt. Diese setzen sich aus folgenden Größen zusammen: Eisenbahn, Hofarbeiter, Magazin, Besorgung des Fabrikareals (Portier, Nachtwächter usw.). Ferner wird dazu fast immer das Analytische und Betriebslaboratorium gerechnet, ohne die Saläre der wissenschaftlichen Chemiker. Diese Summe kann, je nach der Größe des Umsatzes, großen Schwankungen unterworfen sein. Es kann aber angenommen werden, daß diese allgemeinen Betriebsspesen sich zwischen 5—7% des Wertes der erstellten Farben stellen. Gewisse, sehr stark bestrittene Produkte, werden mit weniger Spesen belastet, aber diese Berechnung hängt dann immer von besonderen Entschlüssen der oberen Direktion ab und fällt streng genommen in die Kompetenz des Kaufmanns.

Es kommen also bei der Annahme, daß unser Betrieb mit 6% allgemeinen Unkosten zu rechnen hat, auf die oben gegebene Summe noch 6% von Fr. 367,94 = Fr. 22,08, so daß der wirkliche Einstandspreis II sich auf Fr. 390,02 pro 400 kg *reine Ware*, oder auf rund Fr. 0,98 *pro Kilogramm* stellt. Diese wird dann, wie auf S. 354 erwähnt, mit Salz auf die gewünschte Stärke gestellt.

## IV. Analytischer Teil.

Die genaue analytische Bestimmung der Ausgangsmaterialien ist in der Farbenindustrie unerlässlich. Die Methoden, welche angewandt werden, sind teils physikalische, teils chemische. Man bestimmt bei vielen Produkten lediglich die physikalischen Daten, wie Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt und Siedepunkt. So werden Anilin, Toluidine, Nitroprodukte u. a. m. nur nach diesen Daten charakterisiert. In gewissen Fällen bestimmt man dazu noch das spezifische Gewicht (Dichte) und sogar den Brechungsindex für monochromatisches Licht. Das große Werk LUNGES (Untersuchungsmethoden) gibt darüber alles Wissenswerte. Die Daten werden oft durch Vertrag genau festgelegt und dienen bei Differenzen als Richtschnur. Die Zwischenprodukte kommen heute in so reinem Zustand auf den Markt, daß kein berechtigter Wunsch unerfüllt bleibt.

Materialien, welche eingekauft werden, sollen immer im analytischen Laboratorium unverzüglich an Hand von Stichproben untersucht werden. Die Probenahme ist oft im Kaufvertrag genau angegeben. Auch die Art des Erhitzens bei Schmelzpunkts- und Erstarrungspunktsbestimmungen erfolgt meistens nach vereinbarten Methoden. Im Betrieb bestimmt man sehr oft in einer technischen Lösung den Reingehalt und ersieht erst am Ende der Fabrikation, wie viel erhalten wurde. Dagegen gehen die großen Farbwerke immer mehr dazu über, ihre Fabrikationslösungen sofort im Gefäß zu wägen, wozu man Waagen bis zu 40000 kg Tragkraft verwendet mit einer Empfindlichkeit von 100 g.

Man gibt in der Farbtechnik als Charakteristikum bei jedem Produkt das *Molekulargewicht* an, und zwar berechnet sich dieses einfach aus der chemischen Formel. Da nun viele Substanzen in verschiedener Form verwendet werden, z. B. Benzidin als Sulfat und als Base, die Clevesäuren als freie Säuren und als Natronsalze usw., so ist man übereingekommen, für eine gegebene Substanz immer das gleiche Molekulargewicht anzunehmen, wobei natürlich ein Salz einen niedrigeren Reinheitsgehalt als die freie Säure besitzt. Beim Einkauf ist daher neben dem Preis pro Kilogramm reine Ware immer darauf zu sehen, wie groß das Molekulargewicht des offerierten Stoffs ist. Kostet beispielsweise 1 kg

Benzidin (Mol.-Gew. 184) 3 Fr. pro Kilogramm und 1 kg Benzidinsulfat (Mol.-Gew. 282) 2 Fr. pro Kilogramm, dann kostet im Benzidinsulfat das Kilo reine Base  $2 \times 282 : 184 = 3,02$  Fr., oder der Preis ist sozusagen identisch. Oft drückt man dieses durch Angabe des Reinheitsgehalts in Prozent aus. Im vorliegenden Beispiel wäre das Sulfat 65,2%ig (Mol.-Gew. 184), d. h. um 184 kg Benzidinbase (Mol.-Gew. 184) anzuwenden, muß man 282 kg Sulfat verwenden.

### Darstellung der Urtiersubstanz.

Die Bestimmung des Natriumnitrits erfolgt im Handel nach der bekannten Oxydationsmethode mit Kaliumpermanganat, welche aber für den Betriebschemiker immer etwas zu hohe Werte ergibt. Es werden durch das Permanganat neben der salpetrigen Säure alle anderen oxydablen Substanzen bestimmt, wodurch unter Umständen kleine Fehler entstehen. Trotzdem gilt diese Bestimmungsmethode z. B. für die Nitritwerke in Nottodden und andere Fabriken. Für den Farbenchemiker gibt es nur eine Methode, nämlich die Sulfanilsäuremethode, welche bei einiger Übung ebenso genau und sicherer ist.

### Darstellung der reinen Sulfanilsäure.

Man löst 250 g technische Sulfanilsäure in so viel Soda, daß eine stark alkalische Lösung entsteht, und kocht so lange, bis alles Anilin verschwunden ist. Das Volumen betrage ca. 1 l. Nun filtriert man ab und säuert mit konz. Salzsäure stark an. Nach 12 Stunden filtriert man ab, deckt mit wenig Wasser und löst die Kristalle in 400 cm<sup>3</sup> Wasser und so viel Soda (ca. 60 g), daß eine neutrale Lösung entsteht. Die heiße Lösung läßt man unter stetem Rühren auf 0° erkalten und filtriert das sulfanilsaure Natron ab. Wenn man eine kleine Zentrifuge zur Verfügung hat, schleudert man die Mutterlauge ab. Die Kristalle löst man in 500 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser, filtriert und säuert mit reiner konz. Salzsäure an. Durch Rühren bewirkt man, daß nur kleine Kristalle entstehen, filtriert tags darauf ab und deckt den Niederschlag sorgfältig mit destilliertem Wasser, bis das Kochsalz herausgewaschen ist. Die so gereinigten Kristalle werden noch einmal aus kochendem destilliertem Wasser umkristallisiert und darauf im Luftofen bei 120° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man verwahrt die Substanz in einer wohlverschlossenen Glasflasche mit eingeschliffenem Stöpsel. Die so gewonnene Sulfanilsäure ist fast weiß und enthält unter 0,01% an Verunreinigungen. Man löst davon genau 173 g in 100 cm<sup>3</sup> reinem Ammoniak (20% NH<sub>3</sub>) und stellt auf 17,5° und 1 l. Eine solche Lösung hält sich im Dunkeln viele Monate unverändert, soll aber in Intervallen von 3 Monaten nachkontrolliert werden.

Diese Urtilerlösung dient nun zur Bereitung der n-NaNO<sub>2</sub>-Lösung.

Darstellung der Normal-Nitritlösung ( $n\text{-NaNO}_2$ ).

Man löst 75 g technisches Natriumnitrit in wenig Wasser, filtriert und stellt auf genau 1 l und  $17,5^\circ$ . Mit dieser Lösung titriert man  $50\text{ cm}^3$  der Normal-Sulfanilsäurelösung wie folgt:

Man mißt die Lösung mit einer Pipette in ein Becherglas von  $\frac{1}{2}$  l, verdünnt mit  $200\text{ cm}^3$  Eiswasser und säuert mit  $25\text{ cm}^3$  roher konz. Salzsäure an. Man läßt aus einer Bürette die Nitritlösung unter das Niveau der Flüssigkeit einlaufen und, wenn  $45\text{ cm}^3$  zugegeben sind, tropft man den Rest hinzu, bis ein kleiner Tropfen auf Jodkaliumstärkepapier *beim Tupfen* (nicht Streichen!) sofort (!) eine ganz schwache, aber bleibende Bläuung erzeugt. Die Diazotierung dauert ca. 10 Minuten. Aus dem Verbrauch der Nitritlösung läßt sich leicht berechnen, wieviel Wasser zugegeben werden muß, damit die Lösung genau normal wird. Man stellt genau ein und verzichtet immer auf einen Faktor, der zu viel Arbeit verursacht. Die kleine Mehrarbeit des genauen Einstellens lohnt sich im Verlauf der Zeit.

Wenn man sich derart die Sulfanilsäure und die Nitritlösung bereitet hat, so stellt man noch eine *n-Anilinlösung* dar. Man destilliert  $200\text{ cm}^3$  reines Anilin aus einem kleinen Destillationskolben, wie Abb. 7, S. 69 zeigt, in der Weise, daß die Destillation in  $\frac{3}{4}$  Stunden beendet ist. Das Anilin, das innerhalb  $\frac{1}{2}^\circ$  und zwischen  $184$  und  $185^\circ$  übergeht, dient zur Darstellung der Lösung. Nebenbei sei gesagt, daß Anilin in den Handel kommt, das sozusagen chemisch rein ist. Das spezifische Gewicht soll bei  $17,5^\circ$   $1,0260\text{—}1,0265$  betragen.

Man löst genau 93 g reines Anilin in  $150\text{ cm}^3$  reiner 30%iger Salzsäure und stellt bei  $17,5^\circ$  auf 1 l.

Wenn die Natriumnitritlösung und die Sulfanilsäurelösung richtig bereitet wurden, verbrauchen  $100\text{ cm}^3$  Sulfanilsäurelösung oder  $100\text{ cm}^3$  n-Anilinlösung genau  $100\text{ cm}^3$  Nitrit.

Darstellung der  $n/10$ -Phenyldiazoniumlösung.

Man mißt  $50\text{ cm}^3$  Anilinlösung ab, versetzt mit  $50\text{ cm}^3$  konz. Salzsäure und kühlt die Mischung durch Einstellen des Meßkolbens in Eiswasser. Dann gibt man unter Schwenken  $50\text{ cm}^3$  n-Nitritlösung hinzu und läßt im Eiswasser 20 Minuten stehen. Nach dieser Zeit ist die Reaktion auf salpetrige Säure bis auf einen Hauch verschwunden, man füllt mit Eiswasser zur Marke  $500\text{ cm}^3$ , und die Lösung ist zur Analyse bereit. Unter 20 Minuten darf man bei der Darstellung unter keinen Umständen gehen, da die Diazotierung unter diesen Verhältnissen so lange dauert. Eine solche Lösung ist im Dunkeln bei  $0^\circ$  ca. 4 Stunden unverändert haltbar und muß immer frisch zur Verwendung kommen.

## Bestimmungen von Aminen.

### a) Direkte Bestimmung.

Man titriert die Amine mit Salzsäure und Natriumnitrit in sehr verdünnter Lösung und kuppelt die erhaltenen Diazoniumsalze mit einer genau bestimmten Menge eines Phenols, meistens Schöffersalz. Dadurch wird die Diazotierung kontrolliert. Andere Substanzen, wie H-Säure, Amino-R-Säure usw., diazotiert man und kuppelt eine andere Probe mit diazotiertem Anilin oder einer anderen Diazoverbindung. Unter Umständen gelingt es, zwei Substanzen nebeneinander zu bestimmen, wenn die eine viel rascher reagiert als die andere. So kann man bei einiger Übung G-Salz und R-Salz ziemlich genau nebeneinander bestimmen, da das R-Salz sehr rasch kuppelt und einen roten Farbstoff mit diazotiertem Anilin gibt, während G-Salz später kuppelt und einen gelben Farbstoff bildet. Neben derartigen Methoden gibt es eine ganze Reihe von Spezialmethoden, die erlauben, in Gemischen die einzelnen Bestandteile zu bestimmen.

Neben dem Phenyl Diazoniumchlorid verwendet man nur noch wenige Diazokomponenten zur Bestimmung der Kupplungszahl. So verwenden viele Werke statt Anilin das m-Xylidin, aber ich finde darin gar keinen Vorteil, weil diese Lösung weniger beständig als Anilinslösung ist. Dagegen braucht man in gewissen Fällen das p-Aminoacetanilid, da es etwas energischer kuppelt und recht beständig ist (siehe Chromotropsäure). O- und p-Nitranilin verwendet man seltener.

Auf 1 g Nitrit verwende man 5 g Soda oder, wenn man essigsauer kuppelt, mindestens 15 g essigsaurer Natron, bei Nitranilinen die doppelte Menge. Enthält die Substanz Sulfogruppen, so nimmt man noch mehr Soda oder Acetat. Die Kupplungstemperatur betrage höchstens 5° und die Lösung sei sehr verdünnt (ca. 1‰).

Den Überschuß an Diazoniumsalz bestimmt man durch Tupfen auf Filterpapier, wobei leichtlösliche Farbstoffe zuerst ausgesalzen werden. Als Reagens braucht man leicht kuppelnde Amine oder Phenole, wie Resorcin, R-Salz oder H-Säurelösung. Gewisse Fabriken verwenden eine frische Blausäurelösung, welche eine gelbe Färbung ergibt. Den Überschuß an zu bestimmendem Phenol oder Amin bestimmt man einfach durch Betupfen mit der Diazoniumlösung auf Filterpapier. Der Verlust daran ist so klein, daß man ihn vernachlässigt.

### b) Indirekte Bestimmung.

Viele Amine lassen sich nicht direkt durch Diazotierung analytisch bestimmen. Entweder bilden sie Diazoaminverbindungen oder sie bilden Diazoniumsalze, welche Jodkaliumstärkepapier wie freie salpetrige Säure schwärzen. Derartige Amine, wie z. B. Nitraniline, Dichloraniline usw., bestimmt man deshalb indirekt. Man löst z. B.  $\frac{1}{100}$  Mol des be-

treffenden Amins in konzentrierter oder etwas verdünnter Salzsäure, gießt in Wasser und Eis und diazotiert mit einem ziemlichen Überschuß an Natriumnitrit. Die klare Diazoniumlösung stellt man im kalibrierten Kolben auf ein genau bekanntes Volumen und gibt aus einer Bürette oder einem Meßzylinder von der Diazoniumlösung so lange zu einer stark sodaalkalischen  $\beta$ -Naphthollösung von genau bekanntem Gehalt, bis eine Probe des Farbstoffs im Auslauf auf Filterpapier mit Diazoniumlösung kein Naphthol mehr anzeigt. Gewöhnlich wählt man die Mengenverhältnisse so, daß die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter in 100 dividiert die Prozentigkeit des zu untersuchenden Amins angeben.

Zum Beispiel: 3,45 g p-Nitranilin ( $= \frac{2,5}{100}$  Mol) werden gelöst in 10 cm<sup>3</sup> Salzsäure von 30% HCl und 10 cm<sup>3</sup> Wasser. Die klare Lösung gießt man auf 50 g Eis und 50 g Wasser und versetzt mit einer Lösung von 2 g 100%igem Natriumnitrit als 20%ige Lösung. Durch den Überschuß an salpetriger Säure (ca. 0,2 g NaNO<sub>2</sub>) entsteht eine klare Lösung, die man im Meßkolben auf 250 cm<sup>3</sup> stellt.

100 cm<sup>3</sup> dieser Lösung werden im Meßzylinder abgemessen und portionenweise unter gutem Rühren zu einer Lösung von 1,44 g 100%igem  $\beta$ -Naphthol, 2 cm<sup>3</sup> Natronlauge von 30% NaOH und 20 g Soda in 300 g Eiswasser, zugegeben. Durch Tüpfelproben bestimmt man den Punkt, wo im Auslauf auf Filterpapier mit Diazoniumlösung die Reaktion auf  $\beta$ -Naphthol verschwunden ist. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Nitranilinlösung werden in 100 dividiert (100:cm<sup>3</sup>) und ergeben den Prozentgehalt. Ist das Nitranilin 100%ig, dann braucht man gerade 100 cm<sup>3</sup>. Meistens braucht man 101—102 cm<sup>3</sup>.

### Bestimmung von Naphtholen.

#### $\beta$ -Naphthol.

Man löst  $\frac{1}{100}$  Mol = 1,44 g Naphthol in 2 cm<sup>3</sup> Natronlauge von 30% NaOH, verdünnt auf 400 cm<sup>3</sup> und gibt 25 cm<sup>3</sup> 10%ige Sodalösung zu. Dann gibt man aus dem Meßzylinder oder aus der eisgekühlten Bürette so lange eiskalte n/10-Phenyldiazoniumlösung zu, bis ein Tropfen auf Filterpapier mit der Diazolösung im Auslauf keinen orangeroten Farbstoff bildet. Oft geben Verunreinigungen nach einigen Sekunden auch einen farbigen Berührungstreifen, der aber immer trübe ist und bei einiger Übung leicht vom reinen Naphtholfarbstoff zu unterscheiden ist. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter gibt direkt den Prozentgehalt des  $\beta$ -Naphthols. Eine gute Ware ist mindestens 99,5%ig.

#### $\alpha$ -Naphthol.

Das  $\alpha$ -Naphthol kuppelt viel leichter als das  $\beta$ -Naphthol und würde in alkalischer Lösung zu hohe Werte ergeben. Man kuppelt daher in essigsaurer Lösung in folgender Weise.

Man löst das  $\alpha$ -Naphthol wie das  $\beta$ -Naphthol, verdünnt wie dort angegeben und fällt mit verdünnter Essigsäure in Gegenwart von 25 cm<sup>3</sup> 25%iger Natriumacetatlösung. Darauf kuppelt man wie beim  $\beta$ -Naphthol angegeben, und wenn die Reaktion auf  $\alpha$ -Naphthol verschwunden ist, löst man durch Zusatz von Natronlauge, fällt wieder mit Essigsäure, gibt „Anilinlösung“ zu, und so fort, bis die Reaktion auf  $\alpha$ -Naphthol verschwunden ist. Oft muß man gegen 30% der Diazolösung in dieser Weise nachträglich zugeben, da so viel Naphthol durch den Farbstoff niedrigerissen wird.

Auf diese Weise bestimmt man nur das  $\alpha$ -Naphthol, da das  $\beta$ -Naphthol essigsauer nicht kuppelt. Will man nachträglich noch den Gehalt an  $\beta$ -Naphthol ermitteln, so gibt man so lange n/10 p-Nitrophenyldiazoniumlösung zu, bis das  $\beta$ -Naphthol weggekuppelt ist. Es ist also leicht, in unreinem  $\alpha$ -Naphthol beide Naphthole nebeneinander zu bestimmen.

#### Dioxynaphthaline (Mol 160).

Diese bestimmt man genau gleich wie das  $\alpha$ -Naphthol. Sie kuppeln sehr rasch, und die „Nachkuppelung“ ist meistens stark und sehr unrein, wodurch der Endpunkt leicht zu ermitteln ist.

#### Bestimmung von Aminosulfosäuren.

Man löst  $\frac{1}{100}$  Mol der Säure in der nötigen Menge Sodalösung, verdünnt auf ca. 250 cm<sup>3</sup>, gibt 25 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure zu und titriert mit n-Nitritlösung. Die Anzahl der cm<sup>3</sup>  $\times$  10 ergibt den Prozentgehalt. Man *tupft* auf das Nitritpapier, da man beim Streichen keine genauen Resultate erhält.

Es ist zu beachten, daß viele sehr energische Diazoniumsalze (besonders wenn sie stark mineralsauer sind) das Jodkaliumstärkepapierrasch bläuen, auch muß man die Empfindlichkeit des Papiers genau kennen. Sulfanilsäure, Metanilsäure, Naphthylaminsulfosäuren diazotiert man bei 15°. Die Clevesäuren kann man nicht so einfach bestimmen, da sie sofort mit sich selbst kuppeln. Es ist hier am besten, die Hauptmenge des Nitrits zu der neutralen Lösung hinzuzugeben und unter gutem Rühren anzusäuern. Man kann allerdings auch bei 0° direkt diazotieren und so lange Nitrit zugeben, bis die anfänglich violette Farbe einer rein braunen Platz macht. Ich ziehe aber die indirekte Methode, weil sie rascher ist, vor.

#### Bestimmung von Aminonaphtholsulfosäuren.

Man macht immer zwei Bestimmungen verschiedener Art. Erstens bestimmt man die Menge Nitrit, welche verbraucht wird, und nennt diese Zahl die Nitritzahl. Dann bestimmt man die Menge Diazoniumlösung, die verbraucht wird, und nennt diese Zahl die Kuppelungszahl. Wenn beide Zahlen übereinstimmen, so wissen wir, daß die Amino-

naphtholsulfosäure richtig geschmolzen wurde. Ist dagegen die Nitritzahl zu hoch, so schließen wir daraus, daß man zu kurz verschmolzen hat; ist sie kleiner als die Kupplungszahl, so wurde zu hoch verschmolzen. Eine richtig fabrizierte Aminonaphtholsulfosäure soll Nitrit- und Kupplungszahlen aufweisen, die innerhalb eines Prozents übereinstimmen.

Es ist wohl kaum nötig, zu bemerken, daß man alle Bestimmungen wie überall in der analytischen Chemie doppelt ausführt.

#### Aminonaphtholdisulfosäure 1.8.3.6 (H-Säure).

a) *Nitritzahl* (auf das saure Natronsalz, Mol 341, berechnet). Man löst 3,41 g H-Säure in 5 cm<sup>3</sup> 10%iger Sodalösung, verdünnt auf 250 cm<sup>3</sup>, fällt mit 25 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und diazotiert bei 5° mit n-Natriumnitrit. Die H-Säure soll eine schön eigelbe Diazoverbindung geben, die beim Aussalzen prächtig kristallisiert ausfällt. Die Anzahl der cm<sup>3</sup> × 10 gibt die Prozente an.

b) *Kupplungszahl*. Man löst 3,41 g H-Säure in 50 cm<sup>3</sup> 10%iger Sodalösung, verdünnt auf 300 cm<sup>3</sup> und fügt bei 0° so viel n/10-Diazobenzol-lösung zu, bis ein minimaler Überschuß vorhanden ist. Zu diesem Zweck bringt man auf ein Stück Filterpapier ein kleines Häufchen Salz und darauf einige Tropfen der roten Kupplungslösung. Man wartet 5 Minuten und streicht dann mit der Anilinlösung in den farblosen Auslauf. Wenn noch H-Säure vorhanden ist, so entsteht sofort ein roter Rand. Ist Anilin im Überschuß, so gibt H-Säurelösung ebenfalls einen roten Rand. Die letzten Mengen H-Säure trennen sich oft nur langsam von dem Farbstoff, so daß man bei der letzten Prüfung eine Viertelstunde warten muß. Zum Schluß entsteht immer eine mehr oder weniger starke Nachkupplung. Je reiner die H-Säure, desto schwächer diese nachträgliche Färbung. Die Nitritzahl einer guten H-Säure ist ca. 0,3% höher als die Kupplungszahl. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Anilinlösung ist gleich dem Prozentgehalt.

Alle Aminonaphtholdisulfosäuren, aber auch die Monosulfosäuren werden so bestimmt. Man bringe die Diazoniumlösung in einen Glaszylinder von 100 cm<sup>3</sup> und lese daran direkt die Prozente ab. Viele Werke haben eisgekühlte Büretten, die elegant, aber kompliziert sind. Zum Rühren verwende man einen Glasstab, dessen Ende zu einer großen Öse umgebogen ist. Die Kupplung erfolgt in einer sauberen Porzellanschale.

#### Bestimmung von Naphtholmono- und -disulfosäuren, Dioxy-naphthalin-mono- und -disulfosäuren.

Beispiel: Nevile-Winther-Säure = Naphtholsulfosäure 1.4, Mol 224.

Man kuppelt, genau wie bei der H-Säure angegeben, mit n/10-Anilinlösung und salzt zum Schluß den Farbstoff in der Schale aus, wodurch

der Rest der Naphtholsulfosäure leicht zu bestimmen ist. Bei einer Menge von 2,24 g geben die Kubikzentimeter verbrauchte Anilinlösung direkt den Prozentgehalt an. Die Kupplungstemperatur betrage  $0^{\circ}$ .

Genau gleich bestimmt man Schäffersalz, R-Salz und andere Naphtholsulfosäuren. Dagegen muß man Sultone vorher mit etwas heißer Natronlauge aufspalten.

Dioxy-naphthalinmono- und -disulfosäuren kuppeln so rasch, auch das zweite Mal, daß man sie in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat mit Anilin oder auch mit dem etwas energischeren p-Aminoacetanilid kuppelt. Bei vielen Säuren dauert die Kupplung mehrere Stunden, z. B. bei der Dioxy-naphthalindisulfosäure 1.8.3.6, der Chromotropsäure. Auch trennt sich der Farbstoff wegen seiner großen Löslichkeit nur langsam von der unveränderten Chromotropsäure, so daß große Vorsicht am Platz ist.

Die Bestimmung von verschiedenen Sulfosäuren nebeneinander kann in gewissen Fällen auch erfolgen, obgleich die erhaltenen Zahlen selten genau sind. So gelingt es z. B. Schäffersalz (naphtholsulfosaures Natron 2.6) neben dem R-Salz (naphtholdisulfosaures Natron 2.3.6) ziemlich genau auf folgende Art zu bestimmen. Man bestimmt zuerst in einer Probe den Gesamtgehalt an kuppelbarer Substanz mit „Anilinlösung“. Dann löst man eine andere Probe in möglichst wenig Wasser und versetzt mit dem zofachen Volumen an 96%igem Alkohol. Das R-Salz fällt aus, und man kann in dem Rückstand den Gehalt an R-Säure bestimmen und in dem Extrakt die Monosulfosäure. Es ist nötig, den Niederschlag nach dem Vermischen mit Alkohol etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde zu schütteln, da sonst zu viel Schäffersalz eingeschlossen wird.

Eine andere Methode besteht darin, daß man das Gemisch zuerst als Ganzes mit Anilinlösung bestimmt und darauf in einer zweiten Probe mit Formaldehyd das SCHÄFFER-Salz eliminiert. Man löst z. B. 5 g des Gemisches in 100 cm<sup>3</sup> Wasser, gibt 5 cm<sup>3</sup> 30%ige reine Salzsäure und 2,5 cm<sup>3</sup> 40%igen Formaldehyd zu und erwärmt 1 Stunde auf dem Wasserbad. Die Differenz gegen die erste Bestimmung gibt den Gehalt an Monosulfosäure an.

Als dritte Methode sei die Jodmethode erwähnt, welche auf folgender Tatsache beruht. Jod wirkt sowohl auf R-Salz als auch auf SCHÄFFER-Salz jodierend ein, und zwar am besten in Gegenwart von Natriumbikarbonat. Man titriert zuerst mit  $n/10$ -Jodlösung, indem man einen Überschuß an Jod verwendet und diesen zurücktitriert. Dann trennt man eine andere Probe mit Alkohol, wie oben angegeben, und bestimmt wieder. Die Elberfelder Farbwerke behaupten, daß diese Methode die beste sei, da die Kupplungsmethode zu hohe Resultate gäbe; nach dem mir vorliegenden Material ist diese Behauptung richtig.

### Bestimmung der Naphthylamindisulfosäure 2.5.7 neben der Naphthylamindisulfosäure 2.6.8.

Die Bestimmung dieser beiden Säuren nebeneinander ist sehr einfach. Zuerst ermittelt man den Gesamtgehalt an mit  $\text{NaNO}_2$  titrierbarer Substanz. Darauf titriert man die Naphthylamindisulfosäure 2.5.7 mit Natriumhypobromit.

Die 2.5.7-Säure verbraucht nämlich in salzsaurer Lösung glatt zwei Atome Brom, während die 2.6.8-Säure Brom gegenüber ganz indifferent ist. Die Analogie mit dem SCHÄFFER- und R-Salz ist überraschend.

Zur Ausführung der Bestimmung löst man eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Säure in der 300fachen Menge Wasser und gibt auf 2 g Sulfosäure 20 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure hinzu. Durch Eis erniedrigt man die Temperatur auf 0° und fügt so lange eine n/5 NaOBr-Lösung hinzu, bis Jodkaliumstärkepapier deutlich gebläut wird. Die n/5-Hypobromitlösung stellt man in folgender Weise her:

Man löst 14 g reines KOH in 500 cm<sup>3</sup> Wasser und ca. 200 g reinem Eis und vermischt damit unter gutem Rühren 16 g Brom. Dann verdünnt man auf einen Liter und stellt nach bekannten Methoden (z. B. gegen arsenige Säure) ein.

Reine 2.6.8-Säure gibt selbst in ganz verdünnter Lösung in Gegenwart von Salzsäure schon mit 1 Tropfen der Hypobromitlösung augenblicklich die Reaktion auf freies Halogen.

### Volumetrische Bestimmung von Farbstoffen nach der Reduktionsmethode von Edmund Knecht.<sup>1</sup>

In manchen Fällen verzichtet man darauf, einen Farbstoff durch Ausfärbung auf seine Stärke und Nuance zu prüfen, und bestimmt einfach durch Reduktion mittels Titanchlorür ( $\text{TiCl}_3$ ) den Gehalt an reduzierbarer Substanz. Diese elegante Methode ist dann anwendbar, wenn es sich um einheitliche Produkte handelt, sie versagt dagegen, wenn der zu untersuchende Farbstoff sich aus verschiedenen Isomeren zusammensetzt, oder wenn darin Verunreinigungen enthalten sind, welche ebenfalls Reduktionsmittel verbrauchen.

Aus diesem Grund ist diese Bestimmungsart in den alten, mit einer richtigen Musterfärberei ausgestatteten Farbenfabriken wenig verbreitet, jedoch erfreut sie sich in kleineren Fabriken sowie in England und auch in Amerika einer gewissen Beliebtheit, weil es bedeutend leichter ist, eine einfache Titration vorzunehmen, als die heikle, aber allein maßgebende Ausfärbung. Die Beurteilung der Färbung ist natürlich immer von individuellen Faktoren stark abhängig und kann nur durch ein geschultes und absolut zuverlässiges Personal sicher ausgeführt werden.

<sup>1</sup> Siehe EDMUND KNECHT und EVA HIBBERT: *New Reduction Methods in Volumetric Analysis*, with additions. (Longmanns, Green and Co., London 1918, Neue Ausgabe).

### Prinzip der Methode von Edmund Knecht.

Titanchlorür oder  $\text{TiCl}_3$ , eine äußerst oxydable Substanz, die in Wasser sich mit prächtiger violetter Farbe löst, geht bei der Sauerstoffaufnahme glatt in das farblose  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  oder Titansäure über. Mit einer Titanchlorürlösung von bekanntem Gehalt gelingt es, sehr viele Farbstoffe der verschiedensten Klassen quantitativ zu reduzieren. Den Endpunkt der Reduktion erkennt man am Verschwinden der Färbung des zu untersuchenden Farbstoffs.

Es gelingt mittels Titanchlorür z. B. alle Azofarbstoffe, ferner die Thiazine, Safranine, Triphenylmethanfarbstoffe, Indigo und viele andere mit großer Genauigkeit zu analysieren. Einige kurze Angaben mögen die Methode erläutern, im übrigen muß auf die Arbeit EDMUND KNECHTS verwiesen werden.

### Herstellung der Titanchlorürlösung.

Prinzip. Man oxydiert eine genau bekannte Menge Ferroisen zu Ferrieisen und reduziert dieses mit Titanchlorür, wobei Rhodankalium als Indikator verwendet wird.

KNECHT benutzt als Ferrosalz Eisenammoniumsulfat, sogenanntes MOHRsches Salz, und oxydiert dieses mit  $\frac{n}{50}$  Kaliumpermanganat zu Ferrisulfat in schwefelsaurer Lösung, worauf er die so erhaltene Ferri-Verbindung mit der Titanchlorürlösung zurücktitriert. Die andere, ebenso einfache Methode besteht darin, daß man sogenannten „Blumendraht“ in reiner Salzsäure löst und die Eisenchlorürlösung mit einigen Tropfen Brom oxydiert, worauf man das überschüssige Brom wegkocht und dann mit Titanchlorürlösung titriert (siehe z. B. TREADWELL: Analytische Chemie, II. Teil).

1. Man verdünnt die käufliche ca. 15%ige Titanchlorürlösung, indem man  $100 \text{ cm}^3$  davon mit  $100 \text{ cm}^3$  reiner Salzsäure von ca. 30% HCl mischt und zum Kochen erhitzt, worauf man mit destilliertem Wasser auf 1 l und  $18^\circ \text{ C}$  einstellt. Durch Aufbewahren unter Kohlensäure oder Wasserstoff hält sich diese Lösung einige Tage unverändert, sie muß aber in regelmäßigen Abständen neu bestimmt werden.

2. Einstellung der Titanlösung mit Eisen. Man benutzt dazu eine Eisenchloridlösung, welche im Liter genau 2 g Eisen enthält. Die Reaktion dieser Lösung soll mineralsauer sein, ca. 5% HCl oder Schwefelsäure enthalten.

Beispiel: Man findet, daß  $6,85 \text{ cm}^3$  Titanchlorürlösung  $25 \text{ cm}^3$  Eisenchloridlösung entspreche. Indikator, wie erwähnt, Rhodankalium (Tüpfelprobe).

Da die Eisenlösung 2 g Eisen im Liter enthält, so entspricht

$$1 \text{ cm}^3 \text{ TiCl}_3 \quad 0,05 : 6,85 = 0,007299 \text{ g Eisen.}$$

1. Beispiel: Methylenblau (Molekulargewicht = 319,6).

Für die Reduktion eines Moleküls Methylenblau sind 2 Äquivalente Eisen oder 112 g Fe erforderlich, daher entspricht 1 cm<sup>3</sup> der Titanlösung:

$$\frac{0,007299 \times 319,6}{112} = 0,02083 \text{ g Methylenblau } C_{16}H_{18}N_3SCl.$$

#### Titration des Methylenblaus.

Man löst z. B. genau 0,2 g Methylenblau (zinkfrei) in ca. 100 cm<sup>3</sup> Wasser in einem Rundkolben von 250 cm<sup>3</sup> Inhalt, leitet aus einem KIPPSCHEN Apparat Kohlensäure in den Kolben und erhitzt zum Kochen. In die siedende Lösung gibt man aus einer Bürette solange Titanchlorürlösung, bis gerade Entfärbung eingetreten ist.

Der Typ Methylenblau, zinkfrei (GEIGY), habe gebraucht auf 0,2 g Farbstoff 7,86 cm<sup>3</sup> TiCl<sub>3</sub>. (Mittelwert dreier Titrationen.)

Der Farbstoffgehalt ist also:  $0,02083 \times 7,86 = 0,1637$  g reiner Farbstoff oder  $0,1637 \times 100 : 0,2$

$$= 81,8\% \text{ reiner Farbstoff.}$$

2. Beispiel: Methylengrün (Molekulargewicht: 364,6).

Das Methylengrün ist ein Nitromethylenblau und verbraucht zur Reduktion 6 Äquivalente Eisen.

Daraus ergibt sich:

$$1 \text{ cm}^3 \text{ Titanlösung} = \frac{0,007299 \times 364,6}{336} = 0,00809 \text{ g Farbstoff.}$$

0,2 g Methylengrün verbrauchten 20 cm<sup>3</sup> Titanchlorür, woraus sich durch einfache Rechnung ergibt:

$$0,00809 \times 20,00 = 1,618 \text{ g Methylengrün oder } 80,9\%.$$

Der Farbenumschlag ist nicht sehr scharf.

#### Azofarbstoffe.

Die Bestimmung von Azofarbstoffen erfolgt am besten in Gegenwart von Natriumtartrat, welches die Fällung von schwerlöslichen Farbstoffsäuren verhindert (z. B. Benzopurpurin, siehe KNECHT, S. 31/32). Gelbe Farbstoffe können nicht leicht titriert werden, weil das Titanartrat stark gelb gefärbt ist.

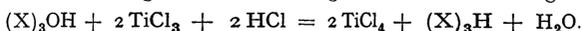
Die Reduktion erfolgt quantitativ nach der Gleichung:



Zur Bestimmung ist es also nur nötig, das Molekulargewicht zu kennen und die Zahl der zu reduzierenden Azogruppen, worauf die Titration genau gleich wie oben angegeben erfolgt.

### Triphenylmethanfarbstoffe.

Die Reduktion erfolgt nach der allgemeinen Gleichung:



Man titriert bis zur Entfärbung. Der Farbumschlag ist meist sehr genau. KNECHT hat so Fuchsin, Eosin, Malachitgrün, Säuregrün, Anilinblau, Rhodamin, ferner auch andere Farbstoffe titriert.

Das Safranin verhält sich genau wie das Methylenblau.

Die mir vorliegenden Zahlen, die ich verschiedenen Freunden verdanke, zeigen, daß die KNECHTSche Methode in sehr vielen Fällen rascher und ebenso sicher wie die Ausfärbung zum Ziel führt und daher empfehlenswert ist.

### Die gebräuchlichsten Reagenzpapiere.

1. Rotes und blaues Lackmuspapier. Dieses zeigt alle schwachen und starken Säuren und Basen an. Säuren röten, Basen bläuen.

Darstellung. Man verwende nur besten Lackmus. Die Würfel, welche 50—90% Gips enthalten, werden zerkleinert und einmal mit Alkohol extrahiert. Dann löst man 4—5 g des Farbstoffs in 1 l Wasser und tränkt reines Filterpapier damit. Zum Trocknen hängt man sie über Bindfaden und zerschneidet die Bogen in dünne Streifen. Für rotes Lackmuspapier gibt man einige Tropfen Essigsäure zu der Lösung, für blaues Lackmuspapier gibt man einige Tropfen Ammoniak zu. Je weniger ausgesprochen die Färbung des Papiers, desto empfindlicher ist es.

2. Kongopapier. Das Reagens auf starke Säuren. Es wird durch Mineralsäuren rein blau, durch starke organische Säuren violett.

Darstellung. Man löst 0,5 g konz. Kongorot in 1 l Wasser und gibt 5 Tropfen Essigsäure zu. Dann tränkt man Filterpapier mit der warmen Lösung und läßt an einem sauberen Ort trocknen.

3. Thiazolpapier (Mimosapapier). Das Reagens auf freies Alkali. Es wird durch Alkalien rein rot gefärbt und ist Curcuma bei weitem vorzuziehen. Man verfährt wie beim Kongopapier angegeben, nur fällt die Essigsäure weg. Ammoniak ist ohne Einfluß auf dieses Papier, außer in hochkonzentrierter Form.

4. Phenolphthaleinpapier. Es wird durch Alkalien rot. Gegen Ammoniak reagiert es, ebenso auf Sodalösung, nicht aber auf Bikarbonate. Es kann für genauere Unterscheidungen mit Vorteil benutzt werden.

Darstellung. Man löst 1 g Phenolphthalein in 1 l heißen Wassers und tränkt mit der heißen Lösung das Filterpapier.

5. Jodkaliumstärkepapier (Nitritpapier). Das Reagens auf salpetrige Säure und unterchlorige Säure (Salze). Es wird mit wenig Oxydationsmittel blau-violett, mit viel braun. Man soll darauf tupfen und nicht streichen!

Darstellung. 10 g reine Stärke werden mit wenig Wasser verrieben und unter gutem Rühren mit 1 l siedenden Wassers übergossen. Nach dem Erkalten mischt man 2 g Jodkalium zu und tränkt saubere Bogen Filtrierpapier damit, die man an einem sauberen Ort trocknen läßt. Ein derartiges Papier zeigt in einer Salzsäure von 1% einen Tropfen Normalnitrit im Liter deutlich an; es ist also sehr empfindlich.

6. Bleipapier. Das Reagens auf Schwefelwasserstoff.

Darstellung. Man tränkt Filtrierpapier mit einer Lösung von 5 g Bleinitrat im Liter und trocknet in schwefelwasserstofffreier Luft. Statt dieses Papiers kann man auch feuchtes Filterpapier verwenden, das man mit Eisenvitriol- oder Bleizuckerlösung getränkt hat.

#### Reagenzlösungen zum Tupfen auf Filterpapier.

1. H-Säurelösung, 1%ig mit 5% Soda. Diese Lösung zeigt im Auslaufe auf Filterpapier leicht kuppelnde Diazoverbindungen an. An Stelle der H-Säure verwendet man auch R-Salz,  $\beta$ -Naphthol, Blausäure usw.

2. Resorcinlösung, 1%ig mit 5% Soda. Diese Lösung zeigt alle Diazoverbindungen an, auch solche, welche mit H-Säure nicht mehr reagieren (Aminonaphtholsulfosäure 1.2.4).

3. Diazotiertes p-Nitranilin. Dieses reagiert mit allen Phenolen und Aminen. Es muß im Dunkeln aufbewahrt werden und gibt nach 1—2 Tagen schon mit Soda allein eine gelbe Färbung, weshalb Vorsicht geboten ist. Statt p-Nitranilin kann man ebensogut o-Chloranilin verwenden.

4. Sulfonylreagens. 10%ige Lösung von 4.4'-Diaminodiphenylmethan-2.2'-sulfon in 2 n-Salzsäure (vgl. S. 232, Fußnote 2). Die Lösung färbt sich mit der Zeit grün und scheidet einen dunklen Niederschlag ab; sie bleibt trotzdem lange brauchbar. Nitrit gibt eine intensive, aber unbeständige Blaufärbung; die Reaktion wird durch starke Säuren und durch schwache Oxydationsmittel (wie z. B. Ferrisalze) nicht gestört.

5. Schwefelalkalilösung, zum Erkennen der Schwermetalle in Lösung (Eisen, Kupfer, Zinn usw.).

#### Wertbestimmung von Zinkstaub.

Man löst 1 g Zinkstaub mit 4 g Natriumbichromat auf 1 l und fügt unter gutem Schütteln 20 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure von 20% hinzu.

Von dieser Lösung werden 250 cm<sup>3</sup> genommen und mit 900 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt. Dann gibt man 150 cm<sup>3</sup> 20%ige Schwefelsäure zu und 100 cm<sup>3</sup> n/10 Kaliumjodid. Diese Lösung läßt man im *Dunkeln* 1/2 Stunde stehen und titriert den Überschuß an Jod mit n/10-Thiosulfat zurück.

Zur Bestimmung der Stärke des Bichromats werden genau 0,800 g auf die gleiche Weise behandelt.

Berechnung: B = cm<sup>3</sup> Thiosulfat für 0,800 g Bichromat.

A = cm<sup>3</sup> für 4 g Bichromat + Zinkstaub.

$(B \times 1,25 - A) \times 1,308 = \% \text{ Zinkmetall.}$

#### Wertbestimmung von Bleisuperoxydpaste.

Man wiegt zwischen zwei Uhrgläsern ein gutes Durchschnittsmuster von 3—5 g Paste ab. Dann versetzt man mit genau 5 g MOHRschem Salz und spült in einen 200-cm<sup>3</sup>-Kolben. Nun erwärmt man  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem kochenden Wasserbad und fügt 25 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure hinzu.

Man kocht einmal auf und titriert nach dem Erkalten den Überschuß des MOHRschen Salzes mit Kaliumpermanganat zurück.

## V. Über die Analyse von Handelsfarbstoffen.

Die Feststellung der Konstitution eines unbekanntes Handelsfarbstoffes gehört zu den interessantesten, aber auch zu den schwierigsten Aufgaben des Farbenchemikers. In früheren Zeiten, als es nur Naturprodukte gab, war diese Aufgabe verhältnismäßig einfach. Man konnte in sehr vielen Fällen aus der äußeren Beschaffenheit eines Produkts auf dessen Herkunft schließen. Cochenille, Indigo, Alizarin (Krapp) und vieles andere haben so charakteristische Aspekte, daß es sogar dem Ungeübten ohne weiteres möglich war, festzustellen, was er in den Händen hatte. Die einzige Frage, die sich stellte, war, ob sich das Produkt zum Färben eigne oder ob es entweder verdorben oder verfälscht war. Auch die vielen verwendeten anorganischen Farbstoffe, wie Berlinerblau, Chromoxyd, Eisenoxyd, Zinnober usw., konnten unmittelbar durch eine rein qualitative Untersuchung erkannt werden. Mit dem Erscheinen der künstlichen organischen Farbstoffe wurde die Aufgabe des Farbenchemikers eine ganz andere. War es zu Beginn der Farbenindustrie noch verhältnismäßig leicht möglich, z. B. Fuchsin, Anilinblau, Methylviolett oder ganz einfache Azofarbstoffe zu erkennen, so änderte sich das, als immer mehr unbekanntes Farbstoffe auf dem Markt erschienen. Zwar wurde versucht, diesem Übelstande dadurch abzuwehren, daß man Tabellenwerke schuf, in denen jeder bekannte Farbstoff genau beschrieben wurde. Aber mit der Zeit gab es so viele neue Farbstoffe, daß es nicht mehr möglich war, mit der Entwicklung Schritt zu halten, und die bekannten „Farbstofftabellen“ von SCHULTZ oder von GREEN begannen immer mehr zu versagen. Die Frage lautete nicht mehr „Mit welchem der in den Tabellen beschriebenen Farbstoffe ist das vorliegende Produkt identisch?“, sondern „Was ist ein Farbstoff, der noch nirgends in einer wissenschaftlichen Zeitschrift genauer erwähnt wird?“.

Daher können die einst viel verwendeten Werke heute nicht mehr als Grundlage für eine moderne Farbstoffanalyse gebraucht werden, und neue Methoden, die unabhängig von veralteten Werken sind, mußten ausgearbeitet werden.

Es würde in diesem Rahmen zu weit führen, wenn ich alle Tatsachen, die bekannt sind, ausführlich darstellen wollte. Dagegen ist es auch für den Anfänger interessant, wenigstens in groben Zügen das Prinzip der neuen Farbstoffanalyse kennenzulernen.

Es werden aus diesem Grunde die Veröffentlichungen über dieses Gebiet am Ende des Kapitels aufgezählt und an Hand dreier Beispiele gezeigt, wie man vorzugehen hat, um die Konstitution eines unbekanntes Farbstoffs zu ermitteln. Der Verfasser hat dies in einem Vortrag eingehend geschildert, auf welchen verwiesen wird [J. o. D. C. 45, 133 (1929)].

Da also genauere Unterlagen fehlen, nach denen man analog zu der wissenschaftlich begründeten analytischen Chemie vorgehen kann, muß man sich mit Methoden begnügen, die zum Teil nichts mit wissenschaftlicher Forschung zu tun haben. Immerhin beruhen auch die Methoden der modernen Farbstoffanalyse im Grunde genommen auf dem gleichen Prinzip wie die klassischen Verfahren der Analyse. Es gilt zuerst, sich an Hand der vorhandenen Literatur Klarheit zu verschaffen, damit man richtig vorgehen kann. Diese Literatur findet sich nun nicht oder nur ganz ausnahmsweise in den wissenschaftlichen Veröffentlichungen, die schließlich in den Handbüchern von BEILSTEIN und GMELIN-KRAUT gesammelt werden. Dagegen gibt es andere Quellen, die in vielen Fällen nützlich sind.

Diese Literaturquellen sind einerseits die *Patente*, welche veröffentlicht wurden, andererseits die *Fachzeitschriften* der Farbenchemie und schließlich *Mitteilungen von Technikern*, die uns oft Hinweise geben können, wo man das fragliche Produkt einzureihen hat.

In den Patenten findet man oft das gesuchte Produkt erwähnt, und oft steht auf der Verpackung des Farbstoffs der Vermerk „patentiert“. Es ist also anzunehmen, daß ein Patent erteilt wurde. Ferner findet man den gleichen Farbstoff meistens in den Fachzeitschriften als „erschienen“. Es ist demnach anzunehmen, daß das Datum der Patentierung nicht weit von jenem liege, in dem der Farbstoff auf den Markt gebracht wurde. Ferner weiß man in fast allen Fällen, wer der Hersteller des Farbstoffs ist, so daß man vorläufig drei Daten in die Hand bekommt: Erstens die Tatsache, daß ein Patent vorliegen muß, zweitens, daß der Farbstoff zu einem bestimmten Datum verkauft wurde, und drittens kennt man meistens den Fabrikanten. Daraus darf man folgern, daß der Farbstoff dem Fabrikanten patentiert wurde, daß ein auf seinen Namen lautendes Patent vorliegt oder auf ihn übertragen wurde und daß das Patent meist vor dem ersten Verkauf des Produkts erteilt oder wenigstens angemeldet wurde. Diese Art der Forschung hat natürlich gar nichts mit den Methoden der exakten Wissenschaft zu tun, sondern sie ist, wie einmal erwähnt wurde, eine Art Detektivarbeit.

Zu der Tatsache der Existenz eines Patents kommt noch etwas Wichtiges hinzu. Während die meisten Patentgesetze lediglich vorschreiben, daß das allgemeine Verfahren an einigen charakteristischen Beispielen erläutert werde, ohne daß der Zwang besteht, gerade das Produkt zu nennen, welches man nachher fabrizieren will, verlangt das schweizerische Patentgesetz ausdrücklich, daß nur solche Produkte Patentschutz genießen, die im Patent genau beschrieben sind. Zudem darf sich jedes Patent nur auf ein Produkt beziehen. Weiß man also, daß ein Farbstoff in der Schweiz patentiert ist, dann kann man annehmen, daß der fragliche Farbstoff in einem ganz bestimmten Patent genau beschrieben ist. Die schweizerischen Patente können demnach zur Aufklärung der Konstitution eines Farbstoffs von großem Nutzen sein. Nun gibt es aber zahlreiche Fälle, wo auch diese Methode völlig versagt, nämlich dann, wenn kein Patent erschienen ist oder wenn der Farbstoff nach dem Erlöschen des Patents von einer anderen Firma ebenfalls fabriziert wird oder wenn eine Änderung der Bezeichnung eingetreten ist. In diesem Falle kann man oft durch Vergleich der Eigenschaften des Farbstoffs mit einem bekannten Produkt die Zusammensetzung herausfinden.

Das erste Werk, welches es erlaubte, sich über die Art eines Farbstoffs zu informieren, waren die bekannten Tabellen von ARTHUR GREEN. Sie sind heute so veraltet, daß man sie kaum konsultiert. Mit einfachen Farbenreaktionen kommt man heute nicht zum Ziel. Man war daher genötigt, neue Wege zu suchen, die sehr oft langwierig sind und manchmal trotzdem nicht zum Ziele führen können.

Das erste, was man tun muß, ist die Feststellung, in welche Gruppe ein Farbstoff gehört. Dies ist verhältnismäßig leicht, indem die verschiedenen Farbstoffklassen verschiedene Reaktionen aufweisen. Man wird daher einen Küpenfarbstoff unter dieser Klasse suchen, wobei man die Farbe der Küpe beobachtet. Indigofarbstoffe und Thioindigofarbstoffe geben farblose oder gelbe Küpen. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure meist grün-gelb auf und fallen aus der alkalischen Reduktionslösung unverändert wieder aus, wenn sie durch Luft oxydiert werden. Bei den Anthrachinonküpenfarbstoffen beobachtet man, daß die Küpe meist intensiv gefärbt ist, so daß man einen Farbstoff vom Typus des Indigo leicht von einem Anthrachinonküpenfarbstoff unterscheiden kann. Ferner geben viele Anthrachinonküpenfarbstoffe bei der Zinkstaubdestillation Anthracen oder Derivate des Anthracens.

Analog dem gewöhnlichen Indigo entfärben sich viele heterozyklische Farbstoffe bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln und werden bei der Reoxydation unverändert zurückerhalten. Ich nenne die Azine, Thiazine, Oxazine, Akridine und andere ähnliche Farbstoffe. Demgegenüber entfärben sich die Triphenylmethanfarbstoffe wohl bei der Reduktion, aber ihre Reduktionsprodukte reoxydieren sich meist bedeutend schwieriger

an der Luft, d. h. die Leukoverbindungen dieser Klasse sind verhältnismäßig beständig. Dagegen lassen sie sich besonders leicht und quantitativ mit Chloranil (Tetrachlorbenzochinon 1,4) reoxydieren (vgl. S. 140).

In gewissen Fällen gelingt es, analysenreine Farbstoffe zu gewinnen. Am besten gelingt dies bei den Küpenfarbstoffen, die man sehr oft aus hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Chlorbenzol, Nitrobenzol, aber auch aus Eisessig oder Pyridin umkristallisieren kann. Z. B. kann man Tetra-bromindigo (Cibablau 2 B) ohne Schwierigkeit analysenrein aus Dichlorbenzol erhalten und auch andere Küpenfarbstoffe vom Typus des Indanthrenblau. In diesem Falle wird also die quantitative chemische Analyse des wissenschaftlichen Laboratoriums sehr oft wertvolle Aufschlüsse geben können. Auch wird man die speziellen Methoden der Analyse (Zeisel usw.) heranziehen, um Alkoxygruppen festzustellen.

Es muß noch der spektroskopischen Methode von FORMANEK gedacht werden. Diese beruht auf der Feststellung des Maximums der Absorption. Da sehr viele Farbstoffgruppen nach den Feststellungen FORMANEKS charakteristische Absorptionsspektren zeigen, ist die Heranziehung dieser Methode oft von Nutzen. Da aber die Tabellen FORMANEKS veraltet sind, helfen sie nur, wenn man einen Farbstoff erkennen will, der dort beschrieben ist, und sie versagen genau wie die Tabellen GREENS und wie die SCHULTZschen Farbstofftabellen, wenn es sich um einen nichtbeschriebenen Farbstoff handelt.

Auf einem Gebiete gibt es nun Methoden, nach denen man in vielen Fällen zum Ziele gelangt, nämlich auf dem Gebiete der Azofarbstoffe. Azofarbstoffe können in den meisten Fällen, wie der Ausdruck lautet, „reduktiv gespalten“ werden. Das heißt, man kann das Molekül an der  $\text{—N=N—}$ -Gruppe aufspalten, so daß man zwei Amine erhält, die man getrennt untersuchen kann. Nitrogruppen werden natürlich gleichzeitig reduziert. Als Reduktionsmittel kommen verschiedene Chemikalien in Frage. Hydrosulfit, Zinnchlorür und Salzsäure, Zinkstaub und anderes mehr. Kein Reduktionsmittel ist ein Universalreduktionsmittel. Hydrosulfit kann in gewissen Fällen nicht die einfachen „Spaltprodukte“ liefern, sondern es kann vorkommen, daß dabei Sulfogruppen in ein „Spaltprodukt“ eingeführt werden. Beim Zinnchlorür dagegen kann es vorkommen, daß der primär gebildete Hydrazokörper während der Reduktion umgelagert wird, sei es durch Benzidin- oder Semidinumlagerung (z. B. gibt Orange 1, d. i. die Kombination Sulfanilsäure gekuppelt mit 1-Naphthol, bei der Reduktion mit salzsaurem Zinnchlorür nicht 1,4-Aminonaphthol und Sulfanilsäure, sondern unter intramolekularer Umlagerung das Semidin, so daß keine Spaltung erfolgt). Andererseits kann Hydrosulfit die Reduktion nur bis zur Hydrazostufe bewirken, so daß auch hier die Spaltung mißlingt. Derartige Fälle bilden aber die Ausnahme.

Da es nicht im Rahmen dieser Mitteilung liegt, auf Details einzugehen, sollen nur die allgemeinen Prinzipien der Azofarbstoffanalyse besprochen werden.

Zuerst stellt man fest (wie bei allen Farbstoffanalysen), ob das Produkt einheitlich ist. Dies geschieht durch Aufblasen einer kleinen Probe auf angefeuchtetes Filterpapier. Liegt ein Gemisch vor, so wird es oft durch die verschiedenen Farbflecke erkannt.<sup>1</sup> Darauf versucht man, den Farbstoff durch Umfällen zu reinigen, bis man ein einheitliches Produkt erhält. Auf alle Fälle trachtet man darnach, ein möglichst konzentriertes und reines Analysenmaterial zu bekommen. *Dies gilt für alle Farbstoffanalysen überhaupt.*

Die reduktive Spaltung erfolgt, nachdem man durch Vorversuche die beste Art der Reduktion festgestellt hat. Die erhaltene Lösung wird untersucht, wobei sich oft schon in der Wärme Teile des Reduktionsprodukts mehr oder weniger rein ausscheiden. Diese werden abfiltriert, umkristallisiert und wenn möglich quantitativ analysiert. In vielen Fällen ist das Reduktionsprodukt bereits beschrieben und man kann durch die notwendigen Reaktionen dessen Identität feststellen. Das kleine Werk von A. BRUNNER (siehe die Literaturzusammenstellung) leistet dabei nützliche Dienste.

Die Lösung wird, wenn man mit Zinnchlorür reduziert hat, vorteilhaft elektrolytisch entzinnt, was leicht gelingt und vor der Ausfällung mit Schwefelwasserstoff den großen Vorteil hat, daß keine Fremdkörper in die Lösung gelangen.

Gemische verschiedener Substanzen kann man in diesem Falle wie auch in anderen manchmal durch die *chromatographische Adsorptionsmethode* von TSWETT trennen, aber diese schöne Methode ist nur selten anwendbar. Sie gelingt nur bei einfachen Farbstoffgemischen [siehe P. RUGGLI und P. JENSEN: Helv. 18, 624 (1935)].<sup>2</sup>

Wenn es gelingt, reine Reduktionsprodukte zu erhalten, dann analysiert man diese quantitativ und versucht aus den Patentschriften herauszufinden, ob ein gefundenes Produkt mit einem Beispiel eines Patents in Beziehung gebracht werden kann. Eine quantitative chemische Analyse ist aber in vielen Fällen unnötig, weil einerseits das erhaltene Produkt vielleicht eine wohlbekannte Substanz ist (Anilin, H-Säure, Sulfanilsäure usw.) oder weil die vorhandenen Tabellen es erlauben, die Identität festzustellen. So wird man z. B. 1-Amino-gamma-Säure, 7-Amino-H-Säure, ohne weiteres an Hand der Farbreaktionen, die genau be-

<sup>1</sup> Gemische von wasserunlöslichen Farbstoffen kann man manchmal dadurch erkennen, daß man eine kleine Probe auf konzentrierte Schwefelsäure streut, die vorteilhaft in einer kleinen Vertiefung einer weißen Porzellanplatte liegt.

<sup>2</sup> Siehe auch L. ZECHMEISTER und L. v. CHOLNOKY: Die chromatographische Adsorptionsmethode, 2. Aufl. Wien: Springer. 1938.

schrieben sind, sofort erkennen. Diese Farbreaktionen werden in der Weise ausgeführt, daß man die verdünnte Lösung der zu untersuchenden Substanz auf Filterpapier mit verschiedenen Lösungen betupft. Es kommen dabei Metallsalzlösungen, Säuren, Alkalien und Oxydationsmittel, wie Ferrichlorid, Wasserstoffsperoxyd usw., in Frage. Aus den beobachteten Färbungen kann man in sehr vielen Fällen sofort auf die Konstitution des „Spaltprodukts“ schließen, womit ein Teil des Farbstoffs erkannt wird. Wenn man genügend „Spaltprodukte“ herausgefunden hat, dann kann man entweder an Hand der Patente oder an Hand der gewonnenen Resultate darangehen, den Farbstoff zu synthetisieren. Gelingt dies, dann ist die Aufgabe gelöst.

Es sollen nun im folgenden drei Farbstoffe analysiert werden, die beim Erscheinen unbekannt waren. Die drei gewählten Beispiele sollen zeigen, wie man in gegebenen Fällen vorzugehen hat, um zum Ziele zu gelangen.

1. *Polarbrillantrot 3 B* (Geigy). Es wurde kein deutsches Reichspatent gefunden.

2. *Benzollichtgrau BL* (By). Es konnte an Hand der Literatur ein Patent gefunden werden.

3. *Brillantsulfoflavin* (I. G.). Hier wurde durch eine Mitteilung, die jedermann zugänglich ist, der Erfinder und somit das deutsche Reichspatent bekanntgegeben, wodurch sich eine Analyse als überflüssig erwies.

### Polarbrillantrot 3 B, B.

Diese beiden Farbstoffe sind erst in letzter Zeit in die Musterkarte der säure- und walkechten Polarfarben der Firma J. R. Geigy A.-G. in Basel aufgenommen worden. Da Verfahren zur Darstellung von walkechten Azofarbstoffen von der genannten Firma seit einigen Jahren nicht mehr zum Patent angemeldet worden sind, ist anzunehmen, daß die beiden Polarbrillantrot entweder unter einen alten Anspruch fallen oder dann überhaupt nicht patentfähig sind.

#### *Polarbrillantrot 3 B.*

Reduktion mit Hydrosulfit: Man löst 30 g des umgefällten Farbstoffs in 250 cm<sup>3</sup> Wasser und so viel Natriumcarbonat, daß die Lösung deutlich lackmusalkalisch ist. In die kochende Lösung streut man in kleinen Portionen Hydrosulfit, bis sie farblos geworden ist. Ein Überschuß an Hydrosulfit ist möglichst zu vermeiden, weil sich sonst leicht Schwefel ausscheiden kann.

Auf der gelben Reduktionslösung schwimmt ein gelblichbraunes Öl, das beim Erkalten kristallisiert. Zweimal unter Zusatz von Tierkohle aus wässrigem Alkohol umkristallisiert, hat die Base einen Schmelzpunkt von 68°. Die filtrierte Reduktionslösung wird angesäuert und mit Kochsalz versetzt, wobei nach kurzer Zeit ein voluminöser weißer Niederschlag

sich bildet, der filtriert und mit Kochsalzlösung gewaschen wird. Aus 50 g Handelsprodukt erhält man 9—10 g gereinigte Base und 15 g Sulfosäure.

Die Base hat folgende Eigenschaften: Sie löst sich in verdünnter Salzsäure erst beim Erwärmen, beim Erkalten fällt das Chlorhydrat vom Schmp. 168—170° aus, das durch Wasser hydrolysiert wird. Erhitzt man aber die salzsaure Lösung auf ca. 80°, so tritt teilweise Zersetzung ein unter Bildung eines wasserdampfflüchtigen Öls. Die Base enthält Halogen, nicht aber Schwefel. Eine Stickstoff- und eine Halogenbestimmung ergeben ein Verhältnis von Chlor zu Stickstoff wie 1:1 und ein Molekulargewicht von 219. Der Schmelzpunkt des Acetylderivats liegt bei 166°.

Die ausgesalzene Sulfosäure läßt sich diazotieren und kuppeln, ist im übrigen aber sehr beständig. Ihre Eigenschaften lassen auf N-Acyl-H- oder -K-säure schließen.

#### Reduktion mit Zinnchlorür:

Eine Lösung von 20 g gereinigtem Farbstoff in 250—300 cm<sup>3</sup> Wasser wird in einem Rundkolben mit Rückflußkühler und Rührer zum Sieden erhitzt. Zur siedenden Lösung gibt man eine Lösung von 40 g Zinnchlorür in 100 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure (1,19) hinzu und kocht während 3 Stunden. Sollte die Lösung nach dieser Zeit noch nicht vollständig entfärbt sein, so gibt man noch etwas Zinnchlorür in Salzsäure gelöst hinzu.

Um aus der Reduktionslösung das Zinn zu entfernen, wird diese elektrolytisch entzinnt. Dies geschieht, indem man die Flüssigkeit in eine säurefeste Tonzelle von 350 cm<sup>3</sup> Fassungsvermögen bringt und diese in einen Becher aus Porzellan oder Pyrexglas stellt, der mit 10%iger Schwefelsäure so weit gefüllt ist, daß im Anoden- und Kathodenraum Niveaugleichheit herrscht. Das Zinn wird an einer Kupfernetzelektrode bei einer Temperatur von 80—90° C niedergeschlagen. Als Anode dient ein Stab aus Elektrodenkohle. Bei einer EMK von 8 Volt und 6—8 Amp. gelingt es, alles Zinn, das zur Reduktion von 20 g Farbstoff gebraucht wird, in 4—5 Stunden abzuschneiden. Man elektrolysiert bis zur Wasserstoffentwicklung. Aus der entzinnnten Lösung kristallisiert nichts aus, so daß man im Vakuum auf die Hälfte eindampft. Beim Erkalten scheidet sich ein schwach graues Pulver aus, das die Reaktionen der 7-Amino-H-säure aufweist. Das Spektrum der oxydierten Lösung zeigt folgende Banden:

$$\lambda = 530, 490 \mu\mu \text{ (aus 7-Amino-H-säure } \lambda = 528, 491 \mu\mu \text{).}$$

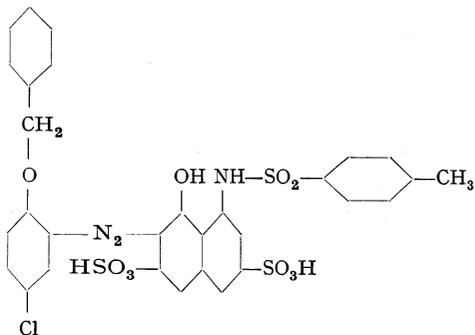
Das Filtrat, das stark nach Toluolsulfosäurechlorid riecht, wird zur Trockene eingedampft. Der graue Rückstand wird mit Sodalösung versetzt und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung kristallisiert ein Körper vom Schmp. 140°, der sich sowohl in Salzsäure als in Natronlauge, nicht aber in Sodalösung löst. Ferrichlorid

bewirkt in salzsaurer Lösung Rotfärbung. Die halogenhaltige Substanz läßt sich diazotieren und mit R-Salz zu einem Farbstoff kombinieren. Es ist wahrscheinlich ein Chloraminophenol.

Ein Gramm der Sulfosäure, die man erhält durch Reduktion mit Hydro-sulfit, wird mit 20 cm<sup>3</sup> 10%iger Salzsäure unter Rückfluß gekocht. Schon nach kurzer Zeit läßt die Lösung an der Luft oder durch Oxydationsmittel sich oxydieren zu der charakteristischen roten Lösung, die man erhält aus 7-Amino-1.8-aminonaphtholsulfosäuren. Da es bekannt ist, daß Polarfarben die Toluolsulfogruppe enthalten, ist die Annahme, daß der an dem N gebundene Acylrest p-Toluolsulfosäure ist, besonders naheliegend.

Die Identifizierung der Base gelingt auf folgende Weise. Da bei der Reduktion mit Zinnchlorür ein Aminophenol entsteht, kommt für die Grundbase hauptsächlich die Konstitution eines Esters oder Äthers in Frage. Man kocht 8 g der Base mit 80 cm<sup>3</sup> 20%iger Salzsäure in einem Kolben mit absteigendem Kühler und leitet zugleich Wasserdampf ein. Es destilliert eine zu Tränen reizende Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser, ihr Siedepunkt liegt bei 175°. Mit Silbernitrat bildet sich beim Erwärmen Chlorsilber. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung verläuft sehr rasch und liefert Benzoesäure, Schmp. 121°. Das Destillat ist also Benzylchlorid.

Die Flüssigkeit im Kolben wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, filtriert, angesäuert und dann mit Sodalösung versetzt. Im Verlaufe eines Tages kristallisieren weiße Blättchen vom Schmp. 139°, die identisch sind mit dem Chloraminophenol, das man erhält durch saure Reduktion des Farbstoffs. Dasselbe ist auch identisch mit dem Chloraminophenol,



Polarbrillantrot 3 B (GEIGY)

das dem 2-Nitro-4-chlorphenol entspricht. Die Grundbase ist demnach 4-Chlor-2-aminophenylbenzyläther. Sie kann folgendermaßen synthetisch hergestellt werden. 1.4-Dichlor-2-nitrobenzol wird mit 2,5 Mol 10%iger Natronlauge im Autoklaven während 10 Stunden auf 150—160° erhitzt.<sup>1</sup> Das entstandene Natriumsalz des Nitrochlorphenols wird mit Benzyl-

chlorid in alkoholischer Lösung nach FRISCHE<sup>2</sup> 5 Stunden gekocht und der Nitroäther reduziert. Die so erhaltene Base schmilzt bei 68°, ebenso die Mischprobe mit der Base aus dem Farbstoff.

<sup>1</sup> Vgl. auch S. 105.

<sup>2</sup> Ann. 224, 141 (1884).

Dem Polarbrillantrot 3 B kommt also laut Analyse vorstehende Konstitution zu.

Synthese:

$\frac{1}{10}$  Mol H-Säure wird in  $\frac{2}{10}$  Mol Soda und 200 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst. Bei 60—70° gibt man unter Umrühren in kleinen Portionen Toluolsulfoclorid zu, bis die Lösung kein Nitrit mehr aufnimmt. Man braucht dazu einen 2—3fachen Überschuß, da an die Hydroxylgruppe auch eine Toluolsulfogruppe gebunden wird. Dann gibt man so viel Natriumcarbonat zu, daß eine 10%ige Sodalösung entsteht und kocht  $\frac{1}{2}$  Stunde zur Abspaltung der an die OH-Gruppe gebundenen Toluolsulfosäure. Man läßt nun erkalten und gibt zu der eiskalten Lösung die Diazolösung zu. Nach mehrstündigem Rühren wärmt man auf 60° auf und salzt mit wenig Kochsalz aus. Durch Umfällen wird der Farbstoff gereinigt. Sowohl die Lösungen als die Ausfärbungen ergeben keinen Unterschied zwischen dem Typ und dem synthetisch hergestellten Produkt.

Typ	Synthetischer Farbstoff
$\lambda$ H <sub>2</sub> O = 564,5, 522 $\mu\mu$ ;	durchaus identisch, Banden schärfer als beim Typ, besonders bei 565 $\mu\mu$ .
$\lambda$ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 561, 522,5, 490 $\mu\mu$ ,	Identisch.
$\lambda$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 616, 581 $\mu\mu$ .	Identisch.
Beide Banden nicht sehr deutlich.	

Monoazofarbstoffe, die als Kupplungskomponente N-Toluolsulfosäure enthalten, sind an und für sich nichts Neues, denn sie sind schon im D.R.P. 120081<sup>1</sup> (Ciba) erwähnt. Ebenso werden Aminophenylbenzyläther zur Darstellung von Azofarbstoffen genannt im D.R.P. 142899<sup>2</sup> (M. L. B.), so daß es verständlich erscheint, warum das Polarbrillantrot 3 B nicht Gegenstand eines Patents sein kann. Wissenschaftlich interessant ist die leichte Spaltbarkeit des Chloraminophenylbenzyläthers durch bloßes Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Bildung von Benzylchlorid.<sup>3</sup>

#### Benzolichtgrau BL (By).<sup>4</sup>

Benzolichtgrau BL besteht zur Hauptsache aus einem blaugrau färbenden Produkt und ist gestellt mit kleinen Mengen eines orangerot-braunen Farbstoffs, daneben eventuell mit etwas Direkttiefschwarz. Beim Aufblasen des trockenen Pulvers auf nasses Filterpapier ist das Gemisch deutlich zu erkennen.

<sup>1</sup> FRDL. VI, 865 (1900).

<sup>2</sup> FRDL. VII, 466 (1902).

<sup>3</sup> Siehe auch W. F. SCHORT und M. L. STEWART: J. chem. Soc. (London) 1929,

<sup>4</sup> D.R.P. 293184, FRDL. XIII, 515.

Durch Umfällen (Lösen in heißem Wasser und Aussalzen) erhält man den blaugrauen Farbstoff fast rein, und die Mutterlauge färbt ein stumpfes Braungrau.

Reduktion:

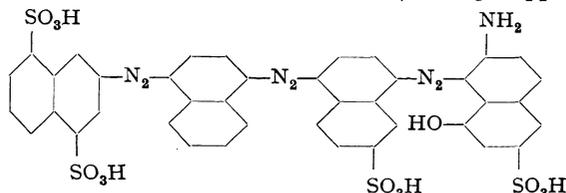
Bei der Reduktion des umgefällten Farbstoffs mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht eine braune Lösung. In der Hitze fällt sehr wenig aus. Es wird deshalb direkt elektrolysiert und wenig eingedampft. Beim Erkalten der Lösung erhält man so einen hellbräunen, ziemlich luftempfindlichen Körper, welcher mit Phenanthrenchinon ein Kondensationsprodukt ergibt, dessen Lösung in konz. Schwefelsäure ein Absorptionsband bei  $\lambda = 611,0 \mu\mu$  aufweist. Das Phenanthrazin ist identisch mit demjenigen der 1-Amino- $\gamma$ -säure. Im Farbstoff ist also als Komponente sauer gekuppelte Gammasäure vorhanden, und zwar als Endkomponente, da Gammasäure nur einmal kuppelt. Auch die übrigen Reaktionen stimmen mit der 1-Amino- $\gamma$ -säure überein.

Bei weiterem Eindampfen der Reduktionslösung fällt eine zweite Fraktion aus, deren Eigenschaften nicht sehr charakteristisch sind, da das Produkt nicht einheitlich ist. Da keine charakteristische Eisenchloridreaktion entsteht, ist die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe ausgeschlossen (d. h. eines phenolischen Hydroxyls), es kann sich deshalb nur um Naphthylaminsulfosäuren handeln, bzw. deren Aminoderivate, mit Phenanthrenchinon entsteht kein Kondensationsprodukt.

Als dritte Fraktion wird schließlich ein leicht löslicher Körper erhalten, welcher in wässriger oder schwach alkalischer Lösung schwachblau fluoresziert wie Naphthylaminsulfosäuren vom Typus der FREUNDSchen oder LAURENTSchen Säure oder Säure IV. Mit Nitrit und Salzsäure entsteht ein Diazokörper, dessen Kupplungsprodukt mit R-Salz nach dem Ansäuern zwei nicht sehr scharfe Absorptionsbanden bei  $\lambda = 515,8$  und  $490,8 \mu\mu$  besitzt (= Säure IV).

Durch Reduktion mit Hydrosulfit und Destillation der alkalischen Lösung mit Wasserdampf erhält man keine Base im Destillat, es ist also kein einfaches aromatisches Amin der Benzolreihe vorhanden, sondern nur Sulfosäuren oder Naphthylamine.

Da solche lichtechte, direktziehende Produkte meist Trisazofarbstoffe sind, wird ein solcher aufgebaut aus Naphthylamindisulfosäure 2.4.8- $\alpha$ -Naphthylamin-Clevesäure und Gammasäure (sauer gekuppelt).



Benzolichtgrau 2 BL (Bv); siehe D. R. P. 293 184, FRDL. XIII, 515

Der Farbstoff färbt aus schwach alkalischem Bad auf Baumwolle ein Blaugrau, dessen Nuance praktisch identisch ist mit derjenigen des gereinigten Benzollichtgrau BL.

Herstellung des Farbstoffs:

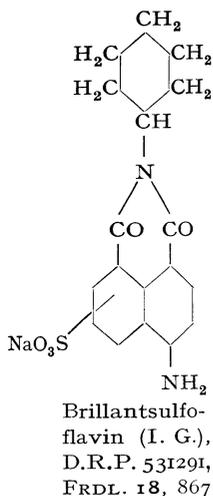
$\frac{1}{10}$  Mol Säure IV wird diazotiert (wie Sulfanilsäure) und zu der Diazoverbindung eine ameisensaure Lösung von Naphthylamin zugegeben, 24 Stunden gekuppelt, aufgewärmt, kochend ausgesalzen und alkalisch umgefällt. Der Monoazofarbstoff wird indirekt diazotiert, vom Diazokörper abfiltriert und ameisensauer mit Clevesäure gekuppelt, nach 24 Stunden aufgewärmt (kuppelt langsam), alkalisch gemacht, ausgesalzen und 4mal umgefällt, bis die Mutterlauge rotviolett abläuft. Der Disazofarbstoff ist in alkalischer Lösung violett, in Säure blau und zieht bereits auf Baumwolle. Er wird wie oben diazotiert, der Diazokörper isoliert und essigsauer mit Gammasäure gekuppelt (Gammasäure in Soda lösen und mit Essigsäure ansäuern). Nach der Kupplung wird langsam aufgewärmt auf 90°, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, ausgesalzen und heiß filtriert.

#### Brillantsulfoflavin, I. G.

Dieser prachtvolle gelbe Farbstoff erschien um das Jahr 1930 auf dem Markt. Er stellt ein gelbes Pulver dar, welches sich leicht mit rein gelber Farbe in Wasser löst. Die damit erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch einen äußerst reinen, beinahe blendenden gelben Farbton aus, wie man ihn mit keinem bis dahin bekannten Farbstoff auch nur annähernd erhalten konnte. Ferner fluoreszieren die Färbungen im Quecksilberdampflicht intensiv. Es mußte also eine neue unbekannte Verbindung vorliegen, die vermutlich patentiert war. Tatsächlich findet man in dem Sammelwerk „Fortschritte der Teerfarbenchemie“, Bd. 18, S. 867, das D. R. P. 531 291, in welchem neuartige Verbindungen beschrieben sind, die als sehr brillante Gelb bezeichnet werden. Der Farbstoff enthält keine Azogruppe (nicht zu Aminien reduzierbar!) und ist stickstoffhaltig.

In dem vorliegenden Falle war es nicht nötig, eine Farbstoffanalyse zu machen, weil bald nach dem Erscheinen in einem kleinen Buche von Dr. GEORG KRÄNZLEIN dieser Farbstoff bekanntgegeben wurde. Wir lesen auf S. 53 des von Dr. GEORG KRÄNZLEIN geschriebenen Buches „Werden, Sein und Vergehen der künstlichen organischen Farbstoffe“ folgendes: „Einen Fortschritt in der Klarheit der Nuance kann man durch einen Vergleich des nicht in die Triphenylmethanklasse gehörigen *Brillantsulfoflavin* (ECKERT, Höchst, 1929) gegen die bisher reinste Chinolingelbmarke zeigen.“

Nun wird in dem genannten D. R. P. 531 291 tatsächlich als Erfinder Herr Dr. ECKERT angegeben, so daß es feststeht, daß dieser in dem deutschen Reichspatent beschriebene reine gelbe Farbstoff von diesem erfunden wurde. Da nun der Name ECKERT meines Wissens sonst nirgends



bei der Beschreibung von Farbstoffen in Patenten genannt wird, darf man ohne weiteres annehmen, daß das Brillantsulfoflavin in dem Patent der I. G. enthalten ist.

Da es keinen Sinn hätte, ein patentiertes Produkt nachzuahmen, genügt es dem Interessenten festzustellen, daß das Brillantsulfoflavin in einem der 5 Beispiele des D. R. P. 531291 enthalten ist, und zwar ist dieser Farbstoff höchstwahrscheinlich in dem Beispiel 3 oder 4 enthalten. Es ist das Kondensationsprodukt erhalten aus 1.8-Naphthalsäureanhydrid, das in 4-Stellung amidiert ist, mit Cyclohexylamin. Gegebenenfalls wird das erhaltene Kondensationsprodukt nachträglich sulfuriert, wie das im Beispiel 4 angegeben wird. Der Farbstoff ist wohl sehr brilliant, aber nicht besonders lichtecht. Die Konstitution ist die nebenstehende.

In diesem besonderen Falle hat also die Nachforschung in der leicht zugänglichen Literatur den Chemiker der Mühe einer Farbstoffanalyse entzogen.

Literatur: „Fortschritte der Teerfarbenindustrie und verwandter Industriezweige“, FRIEDLAENDER; „Werden, Sein und Vergehen der künstlichen organischen Farbstoffe“, Vortrag, gehalten von Dr. GEORG KRÄNZLEIN, Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart, 1935.

#### Literatur zur Analyse der Farbstoffe.

1. *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation*, P. FRIEDLÄNDER, fortgeführt von H. E. FIERZ-DAVID 1877—1940. Berlin: Springer.
2. WINTHER, ADOLF: *Patente der organischen Chemie*, 1877—1905.
3. GREEN, ARTHUR: *The Analysis of Dyestuffs*. 3. Aufl. London 1920.
4. SCHULTZ, G.: *Farbstofftabellen*, 7. Aufl. mit Ergänzungsband. Leipzig 1939.
5. *Colour Index* und Ergänzungsband. London 1924.
6. FORMÁNEK, J.: *Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege*. Berlin: Springer, 1908—1927.
7. BRUNNER, A.: *Analyse der Azofarbstoffe*. Berlin: Springer, 1929.
8. FIERZ-DAVID, H. E.: *The Analysis of Dyestuffs, Yesterday and To-day*. Society of Dyers and Colourists 45, 1929, S. 133.
9. FIERZ-DAVID and MATTER, M.: *Azo- and Anthraquinonoid Dyes containing the Cyanuric Ring*. Society of Dyers and Colourists 53, 1937, S. 424.
10. Weitere Literatur findet man in dem obengenannten Buch von A. BRUNNER auf S. 117.

Da sehr viele der erhaltenen „Spaltprodukte“ nirgends genauer beschrieben sind, helfen die großen Handbücher, wie z. B. BEILSTEINS *Handbuch* der organischen Chemie und andere Handbücher, meist wenig. Dagegen ist es unbedingt notwendig, die vorhandenen Patente genau zu studieren und gegebenenfalls die erhaltenen Verbindungen quantitativ zu analysieren. Siehe die Einleitung dieses Abschnittes.

11. In diesem Zusammenhang sei noch auf die *Literaturzusammenstellung* bei FIERZ-MATTER (zit. 9) hingewiesen, insbesondere auf FORSTER und HANSON: Society of Dyers and Colourists 42, 272 (1926).

## VI. Die Bestimmung der Lichtechtheit.<sup>1</sup>

Werden Färbungen dem Tages- oder Sonnenlicht ausgesetzt, so erfahren sie eine Veränderung, sie verschießen und bleichen aus. Je nach Farbstoff und je nach Farbtiefe ergeben sich in der Geschwindigkeit des Ausbleichens sehr große Unterschiede. So gibt es Ausfärbungen, die schon nach einem Sonnentag, ja sogar nach wenigen Stunden weitgehend ausbleichen. Andere wiederum zeigen erst nach Tagen oder Wochen, sogar erst nach vielen Monaten ein deutliches Verschießen. Solche Färbungen besitzen somit eine stark unterschiedliche Lichtechtheit.

Die rasche Zunahme an synthetischen Farbstoffen zwang die Farbenindustrie schon frühzeitig, dieselben nach Echtheitsgraden gegeneinander abzugrenzen und zu klassieren. Zu diesem Zweck legten sich anfänglich die einzelnen Farbenfabriken intern geltende Vergleichsfärbungen steigender Lichtechtheitsgrade zurecht. Diese Vergleichstypen waren sehr willkürlich gewählt, und irgendwelche Zusammenhänge zwischen den Maßstäben der verschiedenen Farbenfabriken fehlten. Es war daher begreiflich, daß das Verlangen nach einer Vereinheitlichung aus den Färbereikreisen immer dringlicher gestellt wurde. Eine gemeinsame Basis konnte aber erst nach Gründung der „Deutschen Echtheitskommission“ im Jahre 1911 gefunden werden. Als Norm für die Lichtechtheit wurden 8 Echtheitsstufen vorgesehen, wobei 1 die geringste und 8 die höchste Lichtechtheit darstellen soll.

Als Resultat dieser Bemühungen kamen in den Jahren 1914 und 1916 erstmalig die Vergleichstypen für Baumwolle (1) und Wolle (2) zur Ausgabe, und nach einer längeren Ruhepause folgten zwischen 1926 und 1928 dann — allerdings entgegen den anfänglichen Beschlüssen — 5stufige Typfärbungen für unerschwerte (3) und erschwerte Seide (4), ferner für Viskose- (5) und Acetatkunstseide (6). Mit diesen Hilfsmitteln war es zum erstenmal möglich geworden, die Farbstoffe nach einem einheitlichen System in Lichtechtheitsklassen einzuordnen.

Aber auch bei dieser Bestimmungsmethode zeigten sich bald schwerwiegende Mängel. Einmal machten die sechs verschiedenen Maßstäbe,

<sup>1</sup> Von Dr. HEINRICH RIS.

zu deren Herstellung 33 Farbstoffe erforderlich sind, die Arbeitsweise sehr kompliziert und erschwerten wegen ihrer Buntfarbigkeit ein zuverlässiges Abschätzen des Lichtechtheitsgrades. Andererseits bestanden auch, was am stärksten empfunden wurde, gar keine Zusammenhänge zwischen den Stufenfolgen der Typfärbungen auf den verschiedenen Textilfasern, wodurch die Lichtechtheitszahlen auf den verschiedenen Faserarten *nicht* untereinander vergleichbar waren. Dieser Mangel machte sich durch den gewaltigen Aufschwung der Kunstseide, insbesondere deren Mischgewebe und Mischgespinste, besonders schwerwiegend bemerkbar. Dem Färber war es ganz unmöglich, aus den Echtheitstabellen der Farbenfabriken die lichtechtheitsgleichen Farbstoffe für die Ton-in-Ton-Färbung von Mischgeweben auszuwählen. Es mußte Abhilfe geschaffen werden.

In jahrelanger Arbeit hat die I. G. Farbenindustrie versucht, die Typskalen für die einzelnen Textilfasern weiter auszubauen und untereinander in Übereinstimmung zu bringen, mußte sich dabei aber überzeugen, daß auf diesem Weg eine Vereinheitlichung nicht zu erreichen war. Denn es zeigte sich während dieser Arbeiten immer deutlicher, daß neben der reinen Lichteinwirkung noch andere Faktoren, wie Temperatur, Lichtintensität und ganz besonders die Luftfeuchtigkeit sowie die Abhängigkeit vom Substrat den Grad des Ausbleichens weitgehend beeinflussen. Färbungen auf Baumwolle und Kunstseide erwiesen sich ganz besonders feuchtigkeitsabhängig, sie verschießen in feuchter Atmosphäre viel rascher als in trockener Luft. Im Gegensatz dazu ergaben Wollfärbungen nur geringe Schwankungen, was durch vergleichende Belichtungen von Baumwoll- und Wollfärbungen unter den verschiedensten klimatischen Verhältnissen an 18 Orten der Erde auf breitester Basis bestätigt wurde.

Aus dieser Erkenntnis heraus hat man dem neu zu schaffenden Maßstab 8 Typfärbungen auf Wolle zugrunde gelegt. Gleichzeitig wurde versucht, von der störend empfundenen Buntfarbigkeit wegzukommen und sich auf eine einzige, nuancengleiche Typreihe zu beschränken. Hierfür schien eine Graureihe besonders geeignet zu sein, weil sie am leichtesten gegen sämtliche Buntfärbungen verglichen werden kann. Leider aber standen in dieser Nuancenreihe nicht genügend Farbstoffe zur Verfügung. In der Blaureihe lagen die Verhältnisse viel günstiger, und es ist auch durch geschickte Auswahl der Farbstoffe und deren Farbtiefe gelungen, 8 Typfärbungen aufzustellen, die annähernd eine geometrische Zunahme der Lichtechtheitsgrade aufweisen. Es ist somit zur Erreichung des nächsthöheren Echtheitsgrades jeweils die doppelte Lichtmenge der vorangegangenen Stufe erforderlich. Auf diese progressive Steigerung sei mit ganz besonderem Nachdruck hingewiesen, denn aus den Lichtechtheitszahlen 1—8 ist ein solcher Aufbau des Maßstabes in keiner Weise zu sehen. Erst mit dieser Kenntnis ist überhaupt die Möglichkeit gegeben, die Lichtechtheitszahlen in ihrer Größenordnung richtig zu erfassen und

zu interpretieren. Den Begriff über die Größe dieser Progression wird am besten ein praktisches Beispiel vermitteln. Zeigt die Typfärbung 1 nach 2 Belichtungstagen ein deutliches Ausbleichen, so werden die übrigen Stufen ungefähr folgende Belichtungszeiten erfordern:

Typfärbung	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Belichtungsdauer	2	4	8	16	32	64	128	256 Tage

Je nach Helligkeit des Tageslichts und der Sonnenscheindauer erfahren diese Zahlen mehr oder weniger große Abweichungen, sie dürfen daher nur als annähernde Mittelwerte aufgefaßt werden.

Diese Zahlen lassen klar erkennen, daß die Echtheitsgrade 1—3 recht geringen Lichtechtheiten entsprechen, während 4 mittleren und 5 höheren Ansprüchen vollauf genügen. Den Stufen von 6 aufwärts liegen rasch steigende Expositionszeiten zugrunde und bei 8 kann von einer ausgesprochenen Dauerbelichtung gesprochen werden. Diese Echtheitsgrade werden den allerhöchsten Ansprüchen gerecht werden. Dies um so mehr, als die meisten Textilfasern bei so langer Belichtung weitgehend geschädigt oder sogar vollkommen zerstört werden. Aus diesen Gründen werden die Lichtechtheitszahlen von 1—4 nur in ganzen und erst oberhalb 4 auch in halben Noten angegeben.

Dieser neue Blaumaßstab ist von der deutschen Echtheitskommission angenommen und 1932 in der 6. Auflage der „Verfahren, Normen und Typen“ erstmals publiziert worden. In der Zwischenzeit hat die Stufenfolge noch einige Verbesserungen erfahren, so daß in der 8. Auflage die nunmehr maßgebenden Typfärbungen aufgeführt sind.

Lichtechtheitsgrad	I:	0,8%	Brillantwollblau FFR extra,
	II:	1,0%	Brillantwollblau FFB,
	III:	1,2%	Brillantindocyanin 6 B,
	IV:	1,2%	Supraminblau EG,
	V:	1,0%	Cyananthrol RX,
	VI:	3,0%	Alizarindirektblau 3 GL,
	VII:	3,0%	Indigosol 06 B,
	VIII:	3,0%	Indigosolblau AGG.

Obschon die Färbvorschriften genau festgelegt sind, ist es für Außenstehende doch recht schwierig, diesen Blaumaßstab selbst einzufärben. Um von vornherein alle Fehlerquellen zu eliminieren, werden diese von einer Zentralstelle gefärbten Blautypen kostenlos von der deutschen Echtheitskommission oder von den deutschen sowie den schweizerischen Farbstoffabriken abgegeben.

Die Einführung dieses Blaumaßstabes hat eine ganz gewaltige Vereinfachung mit sich gebracht. Es ist damit möglich geworden, Färbungen in jeglicher Farbtiefe und in jedem Farbton und — was von ganz besonderer Bedeutung ist — auch auf den verschiedensten Textilmaterialien vergleichend zu belichten. Diese blaue Typreihe ist dadurch ein *absoluter*

*Maßstab* für die Bestimmung der Lichtechtheit geworden. Mit diesem einfachen Hilfsmittel ist nunmehr auch jedem Färber in der Praxis die Möglichkeit gegeben, in denkbar elegantester Weise die Lichtechtheit seiner Färbungen in Noten festzuhalten.

Die Ausführung der Lichtechtheitsbestimmung selbst ist sehr einfach. Die zu prüfende Färbung und der Blaumaßstab werden, mit einem Karton zur Hälfte abgedeckt, nebeneinander dem Tageslicht ausgesetzt. Die Belichtung erfolgt in mindestens 2 cm Entfernung hinter ultraviolett-durchlässigem Glas, in gut ventiliertem Kasten, unter 45° Neigung gegen Süden. Sobald auf dem Prüfling ein *deutliches* Ausbleichen festgestellt wird, deckt man mit einem Karton einen schmalen Streifen auf dem belichteten Teil des Prüflings und des

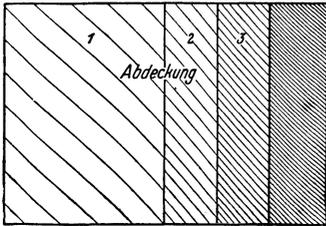


Abb. 57. Abgestufte Belichtung.

Maßstabes ab, belichtet weiter, bis wiederum eine deutliche Veränderung eingetreten ist, deckt in gleicher Weise nochmals ab und belichtet weiter. Will man beliebig viele Färbungen von unterschiedlicher Lichtechtheit gegen einen Blaumaßstab belichten, so muß die Methodik etwas abgeändert werden. In diesem Fall werden die Blautypen solange belichtet, ohne Rücksicht auf die mitlaufenden Färbungen, bis die Stufe 4 ein merkliches Ausbleichen zeigt. Jetzt deckt man auf dem Maßstab und gleichzeitig auf allen Prüflingen einen Streifen ab, belichtet weiter, bis auf Stufe 6 eben ein Angriff zu konstatieren ist. Es wird wiederum ein Streifen abgedeckt und bis zur deutlichen Veränderung der Stufe 7 weiterbelichtet. Dadurch werden auf den zu prüfenden Färbungen und dem Maßstab *drei Ausbleichstufen* festgehalten. Zur Ermittlung der Lichtechtheit ist es nun ohne weiteres möglich, den Ausbleichcharakter des Prüflings mit dem Ausbleichcharakter einer Blautypfärbung übereinstimmend zu finden, diese Stufe des Maßstabes ergibt die gesuchte Lichtechtheitszahl. Die Lichtechtheit der Stufen 1—4 wird in ganzen Zahlen und zwischen 4—8 bis auf halbe Noten angegeben, wobei die Zahlen auch in folgenden Worten ausgedrückt werden können:

1 = gering,	3 = mäßig,	5 = gut,
6 = sehr gut,	7 = vorzüglich,	8 = hervorragend.

Das Problem der Lichtechtheitsbestimmung von *Färbungen* hat damit eine einfache und gut brauchbare Lösung gefunden.

Jetzt galt es, noch für die Bewertung von *Farbstoffen* eine einheitliche Methodik aufzustellen. Bekanntlich verschießt ein Farbstoff in heller Färbung rascher als in dunkler Ausfärbung. Für ein und denselben Farb-

stoff werden somit, in Abhängigkeit von der Farbtiefe, unterschiedliche Lichtechtheiten erhalten.

Als ersten, wichtigsten Schritt galt es daher, die *Farbtiefe* genau festzulegen, die der Bewertung eines Farbstoffs zugrunde gelegt werden soll. Zu diesem Zweck wurden sogenannte *Hilfstypen* aufgestellt, das sind standardisierte Ausfärbungen in den wichtigsten Farbtönen Gelb — Orange — Rot — Violett — Blau — Grün — Braun und Grau von *gleicher Farbtiefe*. Eine Ausnahme davon machen *Marineblau* und *Schwarz*. Ihrer praktischen Anwendung entsprechend wurden diesen beiden Farben sattere Töne zugrunde gelegt.

Als zweiter, wichtiger Punkt mußte der *Einfluß der Textilfasern* auf die Lichtechtheit mitberücksichtigt werden. Die Ausfärbung eines Direktfarbstoffs auf Baumwolle wird beispielsweise eine andere Lichtechtheit aufweisen als diejenige auf glänzender Viskose oder auf Mattkunstseide. Noch größere Unterschiede ergeben sich zwischen beschwerter und unbeschwerter Naturseide, indem auf ersterer wesentlich geringere Lichtechtheiten gefunden werden als auf letzterer. Aus diesen Gründen war es unerlässlich, Hilfstypenfärbungen<sup>1</sup> auf den wichtigsten Textilfasern, wie

Baumwolle,	Kunstseide,	Acetatkunstseide,
beschwerter Naturseide,	unbeschwerter Naturseide,	Wolle,

aufzustellen.

Mit diesen beiden Maßnahmen ist eine Vereinheitlichung von allergrößter Tragweite erzielt worden.

*Diese Hilfstypen stimmen nunmehr in allen Farbtönen und auf allen Textilfasern in der Farbtiefe miteinander überein, womit auch die Lichtechtheitszahlen auf allen Faserarten und durch sämtliche Farbstoffsortimente hindurch direkt miteinander vergleichbar werden.*

Marineblau und Schwarz nehmen, wie bereits erwähnt, eine Sonderstellung ein. Wegen ihrer abweichenden Hilfstypenstärke können Marineblaufärbungen nur unter sich und solche in Schwarz ebenfalls nur unter sich verglichen werden.

Aber auch damit hat man sich noch nicht zufrieden gegeben. Man wollte dem Färber neben dem Verhalten eines mittleren Farbtons auch noch Aufschluß über *helle* und *dunkle* Töne geben. Es wurde daher festgelegt, daß sämtliche Farbstoffe in drei Farbtiefen zu bewerten sind. Zu diesem Zweck sind die hellen und dunklen Färbungen in ein wohldefiniertes *Verhältnis zu den Hilfstypen* gebracht worden, dieses lautet:

$$\frac{1}{3} : 1 : 2.$$

<sup>1</sup> Diese Hilfstypenfärbungen können von der deutschen und schweizerischen Echtheitskommission sowie bei den schweizerischen und deutschen Farbstofffabriken bezogen werden.

Das heißt, die hellen Töne werden mit einem Drittel und die dunklen Töne mit der doppelten Farbstoffmenge ausgefärbt, die für die Erreichung der Hilfstypentiefe erforderlich war. In besonderen Fällen werden von dieser Regel Ausnahmen nötig sein, so können für helle Rosa- oder Grautöne deren  $\frac{1}{6}$ - oder  $\frac{1}{3}$ -Töne und für satte Braun 4- oder 6fache Tiefen bewertet werden. Dieses Verhältnis muß jeweils angegeben werden, in jedem Fall aber ist die Hilfstypentiefe 1 mit anzugeben. Bei Marineblau wird dessen Doppelton und bei Schwarz noch ein Tiefschwarz mitbewertet.

Wegen der unterschiedlichen Ausgiebigkeit der Farbstoffe sind diese Drittel- und Doppeltöne unter sich nicht mehr gleich stark und daher auch nicht mehr gegeneinander vergleichbar. Aus diesem Grunde werden die vergleichbaren Bewertungszahlen in der Hilfstypenstärke durch Fettdruck besonders kenntlich gemacht.

Diese neue Methode ist den Lichtechtheitsbewertungen der deutschen und schweizerischen Farbstofffabriken zugrunde gelegt, in ihren Tabellenwerken sind alle Farbstoffe auf den für sie in Frage kommenden Textilfasern in drei Lichtechtheitszahlen angegeben.

Damit ist erstmals ein Bewertungssystem für Farbstoffe aufgebaut worden, das den Forderungen der Färbereipraxis voll Rechnung trägt. Es ist nunmehr jedem Färber ohne weiteres möglich, für sämtliche Mischgewebe und Mischgespinste die lichtehtheitsgleichen Farbstoffe diesen Tabellen zu entnehmen und gleichzeitig über das Verhalten in hellen oder dunklen Tönen Aufschluß zu erhalten.

In England und in Amerika waren ähnliche Bestrebungen im Gang. In jahrelangen selbständigen Arbeiten ist von der Society of Dyers and Colourists ein roter und ein blauer Maßstab auf Wolle ausgearbeitet worden. Die roten Typfärbungen wurden dann aber bald zugunsten der Blaureihe aufgegeben, so daß nunmehr auch in England nur gegen einen Blaumaßstab belichtet wird. Mit dem englischen und dem eingangs beschriebenen Blaumaßstab werden sehr ähnliche Resultate erhalten. Die Voraussetzungen für eine internationale Normierung zur Bestimmung der Lichtechtheit war damit weitgehend vorhanden, um so mehr als der englische Blaumaßstab von der American Association of Textile Chemists and Colorists (A. A. T. C. C.) übernommen wurde. Die kurz vor dem Abschluß stehenden Unterhandlungen zwischen den schweizerischen und deutschen Echtheitskommissionen mit England und Amerika wurden durch den Ausbruch des zweiten Weltkrieges jäh unterbrochen. Es ist aber zu hoffen, daß das vielversprechende Werk in den kommenden Friedenszeiten einem guten Abschluß entgegengeführt werden könne.

Literatur: *Verfahren, Typen und Normen für die Prüfung und Beurteilung der Echtheitseigenschaften* usw. Berlin: Verlag Chemie, 1939. Dasselbst findet man alle Vorschriften zur Bestimmung der anderen Echtheiten, wie Waschechtheit, Chlor-echtheit, Alkali- und Säureechtheit usw.

## Sachverzeichnis.

*Die fettgedruckten Zahlen bezeichnen die Seiten, wo die Darstellung der betreffenden Substanz beschrieben ist.*

- Abdestillieren des Lösungsmittels 22.  
Abfallsäure 68.  
Abscheidung der Reaktionsprodukte 28 ff.  
Absorptionsspektrum 48.  
Acenaphthen 1.  
Acetaminonaphtholdisulfosäure 1.8.3.6 251.  
p-Acetaminophenol 52.  
Acetanilid 91, 125, 126.  
Acetessiganilid 137, 254.  
Acet-p-phenylendiamin 127.  
—, Diazotierung 234.  
Acet-o-toluidid 9, 66.  
Acet-p-toluidid 53.  
Acetyl-H-Säure 251.  
Acidur 341.  
Äthylbenzylanilin 129.  
Äthylbenzylanilin-sulfosäure 131.  
Aldehydgruppe, Einführung der 10.  
Alizarin 88, 298.  
Alizarincyningrün G 300.  
Alizarinreinblau B 222.  
Alizarinsaphirol B und SE 302.  
Alkalischemelzen, Allgemeines über 86.  
Aluminium 342.  
Aluminiumchlorid 60, 215, 216.  
Aluminiumchlorid-Pyridin 60.  
Aluminium-natriumchlorid 60, 213.  
Amidonaphtholrot G 251.  
Amine, Abscheidung 28.  
—, Bestimmung 364.  
p-Aminoacetanilid 127.  
1-Aminoanthrachinon 60, 220.  
2-Aminoanthrachinon 8, 59, 218.  
—, technische Bemerkungen 218.  
1-Aminoanthrachinon-2-sulfosäure 60.  
p-Aminoazobenzol 256.  
—, Diazotierung 234.  
1-Amino- $\gamma$ -Säure 384.  
1-Amino-2.4-dibrom-anthrachinon 60, 221.  
1-Amino-2.4-dimethoxy-5-chlor-benzol 95.  
p-Aminodimethylanilin 295.  
p-Aminodiphenylamin, Diazotierung 238.  
Amino-diphenylaminsulfosäure 97.  
Aminogruppe, Einführung der 8.  
—, Orientierungskraft 53.  
—, Schutz durch Acylierung 66.  
7-Amino-H-Säure 381.  
1-Amino-2-methyl-anthrachinon 217.  
Aminonaphthalin-, siehe Naphthylamin-.  
Aminonaphtholdisulfosäure-1.8.2.4 158, 207, 210.  
Aminonaphtholdisulfosäure-1.8.3.6 = H-Säure 2, 201, 204.  
—, Acetylierung 251.  
—, Bestimmung 367.  
—, Farbstoffe daraus 251, 273, 275.  
—, Löslichkeit 204.  
Aminonaphtholsulfosäuren, Bestimmung 366.  
Aminonaphtholsulfosäure-1.2.4 78, 83, 170, 192.  
—, Diazotierung 237.  
Aminonaphtholsulfosäure-1.5.7 208.  
Aminonaphtholsulfosäure-1.8.4 207.  
Aminonaphtholsulfosäure-2.5.7 194, 198.  
Aminonaphtholsulfosäure-2.8.6 194, 197, 199.  
p-Aminophenol 77.  
2-Aminophenol-4.6-disulfosäure 148.  
4-Aminophenol-3.5-disulfosäure 193.  
Aminophenole, Abscheidung 31.  
p-Aminophenyloxaminsäure 92.  
Aminophenyltolylaminsulfosäure 97.  
p-Aminosalicylsäure 150.  
Aminosulfosäuren, Abscheidung 33.

- Aminosulfosäuren, Bestimmung 366.  
 Ammoniak, Druckkurven 90.  
 Analyse der Handelsfarbstoffe 375 ff.  
 Analytischer Teil 361 ff.  
 Anilin aus Nitrobenzol 74.  
 — durch katalytische Reduktion 75.  
 — aus Chlorbenzol 75.  
 —, technische Bemerkungen 75.  
 —, Löslichkeit in Wasser 75.  
 —, Diazotierung 232, 248.  
 Anilin-2.5-disulfosäure 102.  
 Anilinschwarz 75.  
 Anilin-o-sulfosäure 117.  
 Anilin-m-sulfosäure 116.  
 Anilin-p-sulfosäure 122.  
 o-Anisidin 91, 96.  
 Anisole 8.  
 Anthracen 1, 213.  
 Anthrachinon 213, 215.  
 Anthrachinon-1.5-disulfosäure 57, 223.  
 Anthrachinon-1.6-disulfosäure 57.  
 Anthrachinon-1.7-disulfosäure 57.  
 Anthrachinon-1.8-disulfosäure 57, 223.  
 Anthrachinon-2.6-disulfosäure 57.  
 Anthrachinon-2.7-disulfosäure 57.  
 Anthrachinonfarbstoffe 298 ff.  
 Anthrachinon-hydroxylamine 58.  
 Anthrachinon, Hydroxylderivate 59.  
 Anthrachinon-mono-sulfosäuren 56.  
 Anthrachinonreihe, Orientierung in der 56.  
 Anthrachinon-1-sulfosäure 57, 219.  
 Anthrachinon-2-sulfosäure 56, 217.  
 Anthrachinon, Sulfurierung 56, 217, 219, 223.  
 Anthrachinonyl-1-oxamidsäure 220.  
 Anthranilsäure 167, 306, 312.  
 Anthrarufin 224.  
 Anthrimide 60.  
 Antimonblei 343.  
 Antipyrin 124.  
 Arbeitstisch 11.  
 ARMSTRONG und WYNNE, Regel von 56.  
 Arsensäure 59, 218.  
 Arylsulfamide 53.  
 Auramin OO 282.  
 Aurine 150.  
 Ausbeuten 10.  
 Aussalzen 39.  
 Auswaschen 20.  
 Autoklaven 330—339.  
 —, Gebrauchsnormen 339.  
 Azinfarbstoffe 96.  
 Azobenzol 77, 121.  
 Azobenzoldisulfosäure 118.  
 Azodunkelgrün 274.  
 Azofarbstoffe, Allgemeines 228—250.  
 —. Aufarbeitung 245—248.  
 —, reduktive Spaltung 378.  
 —, Titration nach KNECHT 371.  
 Azoflavin FF 258.  
 Azogelb 258, 260.  
 Azoxy-benzol 77.  
 Azoxybenzoldisulfosäure 118.  
 Backverfahren 53, 82, 122, 173.  
 —, Apparatur 173.  
 Bakelit 346.  
 Baumwolle 346.  
 BÉCHAMP-BRIMMEYRSche Reduktion 76.  
 Benzalchlorid 152.  
 —, technische Bemerkungen 153.  
 Benzaldehyd 153.  
 Benzaldehyddisulfosäure 287.  
 Benzanthron 60.  
 Benzidin 120.  
 — durch elektrolytische Reduktion 121.  
 —, technische Bemerkungen 121.  
 —, Tetratzotierung 249.  
 Benzidin-3.3'-dicarbonsäure 157.  
 Benzidin-2.2'-disulfosäure 118, 278.  
 —, technische Bemerkungen 119.  
 Benzidinfarbstoffe 270 ff..  
 Benzidin-salicylsäure, Zwischenverbindung 270.  
 Benzidin-Umlagerung 96.  
 Benzoessäure 153.  
 Benzol 1.  
 Benzol-m-disulfosäure 138.  
 Benzolhexachlorid 62.  
 Benzollichtblau 2 GL 264.  
 Benzollichtgrau BL, Analyse 383.  
 Benzolreihe, Verbindungen der 62 ff.  
 Benzolsulfosäure 79.  
 —, Verfahren der Bakelite-Company 80.  
 Benzopurpurin 4 B 278.  
 Benzoylchlorid 60.  
 o-Benzoylbenzoessäure 215.  
 Benzo-trichlorid 153.  
 Betriebsingenieur 349.  
 Betriebsspesen 350.  
 BINDSCHÄDLERS Grün 295.  
 Bingersandstein 343.  
 Birnbaumholz 346.  
 Bismarckbraun G und R 267.

- Blasenkrebs 76.  
 Blei 342.  
 Bleisuperoxyd 8.  
 Bleisuperoxydpaste, **Bestimmung** 374.  
 —, **Herstellung** 133.  
 Bleizinn 342.  
 Bockfilter 146.  
 BOHN-SCHMIDTSche Reaktion 60.  
 Borsäure 59.  
 Borsäureester 59.  
 Braunstein 59.  
 Brillantgelb 268.  
 Brillantsulfoflavin 385.  
 Bromierungen 67.  
 Bromwasserstoff 67.  
 Bronze 342.  
 BUCHERER-Reaktion 8, 174, 191, 193, 199.
- Caledon Jadegreen** 8.  
 Carbazol 1.  
 Carbazol-Küpenfarbstoffe 60.  
 Carbazolreihe, **Orientierung in der** 60.  
 Carbazolring 61.  
 Carbonsäuren, **Abscheidung** 31.  
 Chicagosäure 158, 207, 210.  
 Chinizarin 59, 226.  
 Chinizingrün 300.  
 Chinolin 1.  
 Chinolinsynthese 68.  
 Chinonoxim 83.  
 Chlor, **in statu nascendi** 9, 66.  
 —, **Giftigkeit** 66.  
 Chloräthyl 143.  
 6-Chlor-3-amino-benzoesäure 162.  
 4-Chlor-2-aminophenol 105, 382.  
 2-Chlor-4-aminophenolbenzyläther 382.  
 Chloranil 66, 140.  
 p-Chloranilin, **Diazotierung** 233.  
 4-Chlor-2-anisidin = Chloranisidin P 105.  
 1-Chloranthrachinon 58, 222.  
 2-Chloranthrachinon 8, 58.  
 Chlorat 66.  
 o-Chlorbenzoesäure 162.  
 Chlorbenzol 51, 59, 62.  
 —, **technische Bemerkungen** 64.  
 —, **neuere Verfahren** 65.  
 Chlorbenzol-p-sulfosäure 101.  
 p-Chlorbenzotrichlorid 67.  
 2-Chlor-4-dimethylamino-benzaldehyd 116.  
 Chlorierungssalzsäure 65.  
 Chlorkautschuk 346.
- o-Chlormetanilsäure 103.  
 2-Chlor-4-nitranilin 66.  
 4-Chlor-2-nitranilin 105.  
 —, **Diazotierung** 236.  
 4-Chlor-2-nitroanisol 105.  
 2-Chlor-5-nitrobenzoesäure 162.  
 m-Chlornitrobenzol 112.  
 4-Chlor-2-nitrophenol 105, 382.  
 4-Chlor-2-nitrotoluol 154, 157.  
 6-Chlor-2-nitrotoluol 154, 157.  
 o-Chlorphenol 9, 66, 140.  
 p-Chlorphenol 9, 52, 59, 66, 140, 226.  
 Chlorsulfonsäure 82, 190.  
 6-Chlor-2-toluidin 154, 157.  
 4-Chlor-2-toluidin 157.  
 o-Chlortoluol 3, 9, 67, 157.  
 p-Chlortoluol 53.  
 2-Chlortoluol-4-sulfosäure 54, 157.  
 Chlorüberträger 66.  
 Chrombraun R 110.  
 Chromocitronin 119, 278.  
 Chromotropsäure 202, 252.  
 Chromsäure 8.  
 Chromsulfat 3.  
 Chryszin 224.  
 Chrysen 1.  
 Chrysofenin GOO 144, 268.  
 Cibanit 346.  
 Claytonyellow 318.  
 CLEVESche Säuren 175.  
 —, **technische Bemerkungen** 178.  
 Clusiron 341.  
 Columbiaschwarz 178.  
 Congorot 277.  
 C-Säure 208.  
 Cyanose 76.
- Dampfdestillation** 26.  
 Dampfüberhitzer 27.  
 Dampfverbrauch 350.  
 Decken 20.  
 Dehydrothio-p-toluidin 314.  
 Dephlegmation 320, 321.  
 Dephlegmator 25, 321.  
 Derivate, **vizinale** 53.  
 Destillation, **fraktionierte** 25, 320 ff.  
 — **im Laboratorium** 21–28, 35.  
 — **mit überhitztem Wasserdampf** 136, 137.  
**Diäthylanilin** 129.  
 —, **physikalische Daten** 130, 131.  
 Dialkylsulfat 8.

- Diaminbraun M 271.  
 Diaminechtrot F 271.  
 Diamingrün B 273.  
 1.4-Diaminoanthrachinon 221.  
 1.5-Diaminoanthrachinon 225.  
 Diaminodibenzyl-disulfosäure 162, 269.  
 Diaminodiphenylaminsulfosäure 97.  
 1.7-Diamino-8-naphthol-3.6-disulfosäure 381.  
 1.2-Diamino-8-naphthol-6-sulfosäure 384.  
 Diaminostilbendisulfosäure 161.  
 Dianilbraun 3 GN 271ff.  
 2.5-Dianilino-3.5-dichlorchinon 141.  
 o-Dianisidin 91, 96.  
 —, Tetrazotierung 249.  
 Dianthrachinonylamine 60.  
 Diazoaminobenzol 256.  
 Diazosulfanilsäure 124 (Fußnote).  
 Diazotierung 230 ff.  
 Diazotierungsvorschriften, technische 248.  
 Dibenzanthron 88.  
 1.5-Dibenzoylaminoanthrachinon 305.  
 Dibenzpyrenchinon 60.  
 2.5-Dichloranilin 104.  
 —, Diazotierung 234.  
 1.5-Dichloranthrachinon 225.  
 2.6-Dichlorbenzalchlorid 156.  
 2.6-Dichlorbenzaldehyd 156.  
 —, technische Bemerkungen 156.  
 o-Dichlorbenzol 64, 65, 71.  
 m-Dichlorbenzol 67.  
 p-Dichlorbenzol 64, 65, 104.  
 1.2-Dichlorbenzol-4-sulfosäure 54.  
 2.6-Dichlor-4-nitranilin 66.  
 1.4-Dichlor-5-nitrobenzol 91, 104.  
 2.6-Dichlortoluol 155.  
 Dimethoxy-dibenzanthron 8.  
 Dimethylamin 193.  
 Dimethylanilin 128.  
 2.4-Dinitranilin 99.  
 —, Diazotierung 236.  
 2.4-Dinitroanisol 95, 112.  
 1.5-Dinitroanthrachinon 58, 225.  
 1.6-Dinitroanthrachinon 58.  
 1.7-Dinitroanthrachinon 58.  
 1.8-Dinitroanthrachinon 58.  
 m-Dinitrobenzol 107.  
 —, Giftigkeit 108.  
 —, Reinigung 108.  
 2.4-Dinitrobenzolsulfosäure 83, 99.  
 2.4-Dinitrochlorbenzol 98, 118, 319.  
 —, Giftigkeit 98.  
 Dinitrochlorbenzol-sulfosäure 118.  
 Dinitrodiphenylamin 99.  
 o, o'-Dinitro-diphenyldisulfid 84.  
 1.5-Dinitronaphthalin 56.  
 1.8-Dinitronaphthalin 56.  
 Dinitronaphthol-1.2.4 146.  
 Dinitronaphtholmonosulfosäure-1.2.4.7 146.  
 Dinitrophenol 99, 319.  
 Dinitrostilbendisulfosäure 161.  
 1.2-Dioxyanthrachinon 88, 298.  
 1.4-Dioxyanthrachinon 59, 226.  
 1.5-Dioxyanthrachinon 224.  
 1.8-Dioxyanthrachinon 224.  
 2.3-Dioxy-naphthalin 87.  
 1.8-Dioxy-naphthalin-3.6-disulfosäure 202, 252.  
 Dioxynaphthaline, Bestimmung 366.  
 Dioxynaphthalinmonosulfosäure-2.8.6 195, 199.  
 Diphenyl 61.  
 Diphenylamin 136.  
 —, technische Bemerkungen 137.  
 Diphenylguanidin 76.  
 Diphenylmethanfarbstoffe 282.  
 Diphenylphthalid 215.  
 Direkttiefschwarz EW 275.  
 Dithiosalicylsäure 312.  
 Dow-Company 75, 86.  
 Drehspäne, gußeiserner 76.  
 Dreihalskolben 16.  
 Druckgefäße, Normen 339.  
 Druckluft 351.  
 Echtgelb 257.  
 Echtlichtgelb G 124, 252.  
 Echtrot 3 GL-Base 105.  
 —KB-Base 157.  
 —R-Base 105.  
 Echtscharlach TR-Base 157.  
 Eichenholz 345.  
 Eindampfen 24.  
 Eisen 340.  
 Eisenchlorid 9.  
 Eisessig 65, 71.  
 Eisfarben 105.  
 Ekzeme 98.  
 Emaille 345.  
 Erdalkalisalze 59.  
 Eriochromazurol 107, 150.  
 Eriochromblauschwarz R 193.  
 Eriochromflavin A 279.

- Eriochromrot B 253.  
 Eriochromschwarz A und T 193.  
 Erioglaucin A 285.  
 Erioviridin B 285.  
 ε-Säure 209, 210.  
 Eschenholz 345.  
 Eutektikum 89.
- Fabrikationskufen 345.  
 Fällung, fraktionierte 39.  
 Faltenfilter 21.  
 Farbstoffberechnung 357—360.  
 Farbstoffe, Volumetrische Bestimmung nach KNECHT 369.  
 Farbstofftabellen von GREEN 374, 377.  
 — von SCHULTZ 374.  
 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 75.  
 Ferroaluminiumsiliciumlegierungen 341.  
 Filtermaterial 20.  
 Filterpresse 328, 329.  
 Filterstein 65.  
 Filterzentrifuge 19.  
 Filtration im Laboratorium 18.  
 Floating-Process 171.  
 Fluorescenz 48.  
 Fluorierung 67.  
 Flußeisen 341.  
 FORMÁNEK, Spektroskopische Tabellen 378.  
 Formanilid 91, 128.  
 Fraktionierkolben 24.  
 Fraktionierkolonne 25.  
 Fraktionierte Destillation 25, 64, 320 ff.  
 —, Fällung 39.  
 FREDERKING-Kessel 299 300.  
 FREUNDSche Säure 200.  
 Fuchsinschmelze 68.  
 Fünfhalskolben 16.
- Gallamid 163.  
 Gallaminblau 164, 293.  
 Gallussäure 163.  
 Gefäßmaterial 16.  
 Glas 344.  
 Glasfiltertücher 346.  
 Glasgefäße 16.  
 Glasnutsche 20.  
 Glasrührer 17, 344.  
 Globol 65.  
 Glockenrührer 18.  
 Glucose, als Reduktionsmittel 79.  
 Granazit 343.
- Grauguß 340.  
 GRIESS, PETER 148.  
 G-Säure, G-Salz 183, 184, 185, 188.  
 γ-Säure 195, 197.  
 Guajakol 327.  
 Guß, säurebeständiger 341.  
 Gußeisenspäne, Qualität für Reduktionen 74, 76.
- Halogene, Einführung der 9.  
 Halogenanthrachinone 60.  
 Halogenatome, bewegliche 83, 99.  
 Halogenierungen, Allgemeines über 65.  
 Handelsfarbstoffe, Analyse 375.  
 Handelsware 353.  
 Hanf 346.  
 Hansagelb 128, 138, 254.  
 Hartblei 70, 343.  
 Hartglas 345.  
 Hartgummi 346.  
 HEITZMANN-Überhitzer 137.  
 Helianthin 260.  
 Hexanitrodiphenylamin 99.  
 Holz 345.  
 HOUBEN 59.  
 H-Säure 201, 204.  
 —, Acetylierung 251.  
 —, Bestimmung 367.  
 —, Löslichkeit 204.  
 —, Farbstoffe daraus 251, 273, 275.  
 Hydraulische Presse 78.  
 Hydrazoanisol 96.  
 Hydrazobenzol 120.  
 Hydrazobenzol-disulfosäure 118.  
 Hydrocyanarbodiphenylimid 307, 309.  
 Hydrol 132, 133.
- Indanthrenblau GCD, BCS 304.  
 — RS 304.  
 Indanthrenbrillantblau 305.  
 Indanthrenbrillantorange GR 212.  
 Indanthrengelb GK 305.  
 Indanthrengoldgelb GK 60.  
 Indanthrenscharlach GG 212.  
 Inden 1.  
 Indigo 88.  
 — nach HEUMANN 306.  
 — nach SANDMEYER 307.  
 Indischgelb 260.  
 Indoxylcarbonsäure 306.  
 Ironac 341.  
 I-Säure 194, 198.

- $\alpha$ -Isatinanilid 308, 310.  
 Iso- $\gamma$ -Säure = I-Säure 194, 198.
- Jodierung** 67.  
 Jute 346.
- Kalken** 79, 82.  
 Kalkulationsbureau 349, 357.  
 Kalkküper 305.  
 Kautschuk 346.  
 KEKULÉ 1.  
 Kieferholz 345.  
 Kieselguß 341.  
 KOCHSche Säure 201.  
 KOLBE-SCHMITT 149.  
 Königswasser 66.  
 Konstruktionsmaterialien 340 ff.  
 KRÄNZLEIN, GEORG 60.  
 p-Kresol 52.  
 o-Kresotinsäure 150.  
 Kristalllösungsmittel 42.  
 Kühler 23, 27.  
 Kupfer 342.  
 — als Katalyt 86, 88.  
 Kupferchlorür, Darstellung 155.  
 Kupplung, Allgemeines 238 ff.
- Laboratorium, Praktische Arbeit im** 10.  
 Laboratoriumsberichte 14.  
 Laboratoriumsjournal 14.  
 Lackfarbstoffe 105.  
 Lackrot P 96.  
 Leder 346.  
 Lärchenholz 345.  
 Leukomalachitgrün 283.  
 Lichteinheit, Bestimmung 387.  
 —, Hilfstypen 391.  
 —, Typen 389.  
 Lichtgrün SF gelblich 285.  
 Litholechtgelb R 128.  
 Litholrot R 191.  
 Lösungsmittel, Abdestillieren 22.  
 — zum Umkristallisieren 36.  
 Lunette 70.  
 LUNGESches Nitrometer 68, 71.  
 Luft als Oxydationsmittel 8.
- Magnesiumsalze** 59.  
 Mahlen 354.  
 Malachitgrün 284.  
 Mangano-Manganioxyd 8.  
 Manganschlamm 8, 287.  
 Martiusgelb 147.
- Meldolablauf 9, 294.  
 Mengenverhältnisse 13.  
 Metachrombraun 147.  
 Metallgefäße 16.  
 Metanilsäure 116.  
 Methanbase 132.  
 1-Methoxyanthrachinon 222.  
 $\beta$ -Methylantrachinon 213, 216.  
 Methylenblau 294.  
 Methylenblau, Titration nach KNECHT 371.  
 Methylengrün 297.  
 MICHLERS Hydrol 132.  
 MICHLERS Keton 134.  
 Mikadoorange 281.  
 Mirbanöl 153.  
 Mischen 354.  
 Mischsäure 70.  
 Mischschmelzpunkt 46.  
 Mischung 4.  
 MnO<sub>2</sub> 8.  
 Modernviolett 293.  
 Monoäthylanilin 129.  
 —, physikalische Daten 130, 131.  
 Monobenzoyl-p-phenyldiaminsulfosäure 96.  
 M-Säure 208.  
 Musterfärberei 352.
- Nägel** 76, 202.  
 Naphthalin 1, 54.  
 Naphthalindisulfosäure-1.5 208.  
 —Nitrierung 208.  
 Naphthalindisulfosäure-2.6 200.  
 Naphthalindisulfosäure-2.7 200.  
 —, Nitrierung 200.  
 Naphthalinring V 292.  
 Naphthalinsulfosäuren 54, 175 ff.  
 —, Nitrierung 55.  
 Naphthalin- $\alpha$ -sulfosäure 205.  
 —, Nitrierung 206.  
 Naphthalin- $\beta$ -sulfosäure 176, 179.  
 —, Nitrierung 176.  
 $\beta$ -Naphthalinsulfosaures Natrium, Löslichkeit 180.  
 Naphthalintrisulfosäure-1.3.6 201.  
 —, Nitrierung 202.  
 1.4.5.8-Naphthalintetracarbonsäure 211.  
 Naphthalin-1.3.5.7-tetrasulfosäure 55, 56, 201.  
 Naphthamingelb NN 317.  
 Naphthazarin 118.  
 Naphthionsäure 173, 277.

- Naphthogenblau RR 210.  
 $\alpha$ -Naphthol 172.  
 —, Bestimmung 365.  
 $\beta$ -Naphthol 181.  
 —, Bestimmung 365.  
 —, Sulfurierung 183.  
 —, technische Bemerkungen 182.  
 Naphthol AS-ITR 96.  
 Naphtholblauschwarz B 274.  
 Naphtholdisulfosäure-1.3.8 210.  
 — -2.3.6 183, 185, 188.  
 — -2.6.8 183, 185, 188, 199.  
 Naphtholgelb S 146.  
 $\beta$ -Naphtholnatrium 54.  
 Naphtholpech 324.  
 Naphtholsulfosäure-1.4 174.  
 — -2.1 82, 190.  
 — -2.6 185.  
 Naphthosulton 178, 207.  
 2-Naphthol-3.6.8-trisulfosäure 183.  
 $\alpha$ -Naphthylamin 169.  
 —, technische Bemerkungen 170.  
 —, Diazotierung 234, 248.  
 $\beta$ -Naphthylamin 54, 193.  
 —, Diazotierung 235.  
 Naphthylamindisulfosäure-1.2.4 78, 83, 170.  
 — -1.3.6 200.  
 — -1.3.8 208.  
 — -1.4.8 208.  
 — -2.4.8 118, 208, 384.  
 — -2.5.7 195.  
 — -2.6.8 195.  
 — -2.5.7 und -2.6.8, Bestimmung nebeneinander 369.  
 Naphthylaminschwarz D 262.  
 Naphthylamin-sulfosäure-1.5 205.  
 — -1.6 176.  
 — -1.7. 176.  
 — -1.8 205.  
 — -2.1 3, 191.  
 Naphthylamintrisulfosäure-1.3.6.8 201.  
 — -2.1.5.7 195.  
 Natriumamid 88, 307.  
 Natriumhydrosulfit 78, 151, 304, 378, 380.  
 Natriumhypochlorit 8, 9, 140, 161.  
 Natriumsulhydrat 78, 109, 110, 303.  
 Nebenreaktionen bei Alkalischmelzen 87.  
 Neopren 346.  
 Nerole 97.  
 NEVILLE-WINTHER-Säure 178.  
 —, Bestimmung 367.
- Nickel 342.  
 Nickel-Chrom-Eisenlegierungen 341.  
 o-Nitranilin 8, 90.  
 —, Diazotierung 235.  
 —, Verwendung 91.  
 m-Nitranilin 78, 108.  
 p-Nitranilin 8, 90, 103, 127.  
 —, Diazotierung 235, 248.  
 —, technische Bemerkungen 90.  
 —, Verwendung 91.  
 o-Nitranilin-p-sulfosäure 103.  
 p-Nitranilin-o-sulfosäure 91, 96.  
 Nitriergefäß 98.  
 Nitriertkessel 69, 70.  
 Nitriersäure 70.  
 Nitrierungen, Allgemeines über — 6, 70.  
 Nitritlösung, normale 229, 363.  
 2-Nitro-4-acetaminotoluol 53.  
 3-Nitro-4-acetaminotoluol 53.  
 p-Nitro-acetanilid 126.  
 4-Nitro-2-aminophenol 99, 110.  
 4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfosäure 118.  
 2-Nitro-4-amino-toluol 53, 159.  
 o-Nitroanisol 91, 95, 103, 143.  
 p-Nitroanisol 143.  
 1-Nitro-anthrachinon 58.  
 4-Nitro-anthrachinonyl-1-oxamidsäure 220.  
 Nitrobenzol 65, 67, 71.  
 —, Giftigkeit 76.  
 —, Technische Bemerkungen 68.  
 Nitrobenzol-2.5-disulfosäure 102.  
 o-Nitrobenzolsulfosäure 83, 117.  
 m-Nitrobenzolsulfosäure 59, 116.  
 —, Technische Bemerkungen 118.  
 Nitrochloranilin, siehe Chlornitranilin.  
 o-Nitrochlorbenzol 88, 103, 105.  
 m-Nitrochlorbenzol 112.  
 p-Nitrochlorbenzol 88.  
 o- und p-Nitrochlorbenzole, physikalische Daten 90.  
 —, Trennung 89.  
 2-Nitrochlorbenzol-4-sulfosäure 71, 83, 101, 103.  
 4-Nitrochlorbenzol-2-sulfosäure 96.  
 2-Nitro-4-chlortoluol 53, 154.  
 6-Nitro-2-chlortoluol 53, 154.  
 5-Nitro-2-chlortoluol-4-sulfosäure 54.  
 Nitro-p-dichlorbenzol 104.  
 1-Nitro-2.4-dimethoxy-5-chlorbenzol 95.  
 Nitrofilter 346.  
 Nitroformanilid, o- und p- 128.

- Nitrometer von LUNGE, Beschreibung 71.  
 — —, Tabelle 73.  
 1-Nitro-2-methylanthrachinon 216.  
 1-Nitro-naphthalin 78, 168.  
 —, Technische Bemerkungen 170.  
 1-Nitronaphthalin-3,8-disulfosäure 208.  
 1-Nitronaphthalin-4,8-disulfosäure 208.  
 2-Nitronaphthalin-4,8-disulfosäure 118, 208.  
 1-Nitronaphthalin-5-sulfosäure 206.  
 1-Nitronaphthalin-6-sulfosäure 176.  
 1-Nitronaphthalin-7-sulfosäure 176.  
 1-Nitronaphthalin-8-sulfosäure 206.  
 1-Nitronaphthalin-3,6,8-trisulfosäure 202.  
 o-Nitrophenol 142.  
 p-Nitrophenol 142.  
 Nitrophenole, Alkylierung 143.  
 o-Nitrophenol-p-sulfosäure 103.  
 o-Nitrophenylhydrazin 94.  
 p-Nitrophenylhydrazin 93.  
 p-Nitrophenyloxamidsäure 91.  
 Nitrophenylpyrazolone 94.  
 Nitrosäure III 118.  
 Nitrosobenzol 76.  
 p-Nitrosodiäthylanilin 293.  
 p-Nitrosodimethylanilin 292, 295.  
 —, Reduktion von 77, 295.  
 Nitroso- $\beta$ -naphthol 78, 192.  
 p-Nitroso-phenol 83.  
 Nitrosylschwefelsäure 8, 236.  
 2-Nitro-4-toluidin 159.  
 3-Nitro-4-toluidin, Diazotierung 236.  
 o-Nitrotoluol 53.  
 m-Nitrotoluol 51.  
 Nitrotoluole 3.  
 1-Nitro-2,4,5-trichlorbenzol 95.  
 Nutsche 19.  
 Oleum 70, 81.  
 Orange II 250.  
 — IV 258.  
 Orientierung in der Anthrachinonreihe 56  
 — — — Benzolreihe 51.  
 — — — Carbazolreihe 60.  
 — — — Naphthalinreihe 54.  
 Orientierungskraft 52.  
 Orientierungsregeln 51 ff.  
 Orthanisäure 117.  
 O-Säure 312.  
 Oxalkyl-Gruppe, Einführung der 8.  
 2-Oxyanthrachinon 88.  
 Oxydationsmethoden 8.  
 Oxydationsschmelze 88, 298.  
 Oxygruppe, Einführung der 7.  
 Oxynaphthalin-, siehe Naphthol.  
 2,1-Oxynaphthoesäure 54.  
 2,3-Oxynaphthoesäure 54.  
 3-Oxythionaphthen 313.  
 Packmagazin 356.  
 Palatinchromschwarz 6 B 193.  
 Pararot 91.  
 Partielle Reduktionen 78, 109.  
 Permanentrot GG 254.  
 Phenanthren I.  
 Phenol 51, 84.  
 — aus Chlorbenzol 75, 86.  
 —, Technische Bemerkung 86.  
 Phenole, Abscheidung 30.  
 Phenol-o-sulfosäure 51.  
 Phenyl-azo-dinitrodiphenylamin 258.  
 Phenyl diazoniumlösung n/10 363.  
 m-Phenylendiamin 108, III.  
 p-Phenylendiamin 91, 128.  
 m-Phenylendiaminsulfosäure 99.  
 p-Phenylendiaminsulfosäure 96.  
 Phenylglycin 88, 307.  
 Phenylglycin-o-karbonsäure 88, 306.  
 Phenyl- $\gamma$ -säure 199.  
 Phenylhydrazin 79.  
 Phenylhydrazin-p-sulfosäure 123.  
 Phenylhydroxylamin 76.  
 —, Umlagerung 77.  
 Phenylmethylpyrazolon 124.  
 Phenylmethylpyrazolonsulfosäure 124.  
 Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin 171.  
 Phenyl-naphthylaminsulfosäure-1,8 208.  
 Phenylthioglykolsäure-o-karbonsäure 312.  
 Phosgen 134.  
 Phosphor 66.  
 Phosphorchloride 66.  
 Phthalimid 166.  
 Phthalsäureanhydrid 59, 164, 215, 216.  
 Pigmentfarbstoffe 105.  
 Pikraminsäure 146.  
 Pikrinsäure 99, 144.  
 Pitchpineholz 345.  
 Polarbrillantrot 3 B, Absorptionsbanden 383.  
 — —, Analyse 380.  
 Polargelb 5 G 253.  
 Pollopas 346.  
 Polyazofarbstoffe 92, 262 ff.  
 Polychlorbenzole 62, 65.  
 Polyphenylgelb 3 G 281.  
 Polyvinylchlorid 346.

- POMA-CESANO-MADERNO 65.  
 Porzellan 344.  
 Porzellanrührer 17.  
 Presse 21.  
 Primäre aromatische Amine, Nitrierung 160.  
 Primulin 3, 314.  
 — -Base 314.  
 — -Schmelze, Trennung 315 ff.  
 Probefärbung 48.  
 Propagandafärberei 354.  
 Propellerrührer 17, 18.  
 Pyramidon 124.  
 Pyranthron 213.  
 Pyren 1, 211.  
 Pyrenchinon 212.  
 Pyrexglas 16, 344.  
 Pyridin 1, 240.  
 Quarz 344.  
 Quecksilberoxyd als Sulfierungskatalysator 57, 219, 223.  
 RASCHIG-Ringe 25, 86, 146, 321.  
 Reagenzpapiere 372.  
 Reaktionskessel, System SAMESREUTHER 299, 300.  
 Reaktionsprodukte, Abscheidung 28.  
 Reaktionstabellen 4.  
 Reduktion 6, 76.  
 —, elektrolytische 79.  
 Reduktionen, partielle 78, 109.  
 — mit Schwefelnatrium, Reaktionsgleichung 110.  
 Reduktionsapparat 92.  
 Reduktionskessel 74, 92.  
 Reinheit der Ausgangsmaterialien 11—13.  
 Reinheitsprüfung 40.  
 Reinigung der Gefäße 10.  
 — der Produkte 35.  
 Rektifikation 24.  
 Reparaturwerkstätten 350.  
 Reservoirs, säurefeste 347.  
 Resorcin 139.  
 Rezepte 4.  
 Rhodanide 239.  
 R-Säure, R-Salz 183, 185, 188.  
 —, Bestimmung 368.  
 —, Reinigung 185.  
 Rührapparate 15.  
 Rühren 15.  
 Rührer 17, 18.  
 Rührschaufeln 17.  
 Rührwerkantrieb 15.  
 RUMMELSBURG 70.  
 Saccharin 83.  
 Säure IV 208.  
 Säureanthracenrot G 119, 278.  
 Säureorange A 250, 357.  
 Salicinschwarz U 193.  
 Salicylsäure 148.  
 —, Technische Bemerkungen 149.  
 Salpetersäure als Oxydationsmittel 8.  
 Sambesischwarz V 178.  
 SANDMEYERSche Reaktion 9, 67, 155, 156.  
 Saugfilter 19.  
 SCHÄFFER-Säure, SCHÄFFER-Salz 183 f., 185, 189.  
 —, Bestimmung 185, 368.  
 Schauglas 70.  
 Schmelzpunktsapparate 44—46.  
 Schmelzpunktsbestimmung 42.  
 Schmiedeeisen 341.  
 Schmiedeeisenabfälle 76, 77, 202.  
 Schwefelalkalien als Reduktionsmittel 75, 78, 109.  
 Schwefelnatrium 78, 217, 221, 226, 303, 312.  
 Schwefelschmelze 314 ff.  
 Schwefelschwarz T 98, 319.  
 Schwefelsäure, Wärmekapazität 70.  
 Siedepunktsbestimmung 41.  
 Siedestäbchen 23.  
 Siedesteinchen 23.  
 „Silbersalz“ 217.  
 Siriuslichtblau G 103, 264.  
 Sonnengelb G 280.  
 Spindelpresse 21.  
 Spiralwaschflasche 62.  
 S-Säure 207, 209, 210.  
 SS-Säure 207, 210.  
 S 80-Stahl 341.  
 Stahl 341.  
 Standard 353.  
 Steingut 343.  
 Steinkohlenteer 1.  
 Steinnutsche 145.  
 Steinzeug 70.  
 Substituenten erster Klasse 51.  
 — zweiter Klasse 51.  
 Sulfanilsäure 122, 250.  
 —, Diazotierung 237, 249.  
 —, reine z. Analyse 362.  
 Sulfiergefäß 98.  
 Sulfierungen, Allgemeines über 5, 80.