

DR. OTTO LANGE
DIE ZWISCHENPRODUKTE
DER
TEERFARBENFABRIKATION



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

DIE ZWISCHENPRODUKTE DER TEERFARBENFABRIKATION

EIN TABELLENWERK
FÜR DEN PRAKTISCHEN GEBRAUCH

NACH DER PATENTLITERATUR

BEARBEITET VON

DR. OTTO LANGE



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1920

Additional material to this book can be downloaded from <http://extras.springer.com>.

**ISBN 978-3-662-23894-3 ISBN 978-3-662-26006-7 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-26006-7**

COPYRIGHT 1920 BY SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG

Ursprünglich erschienen bei Otto Spamer in Leipzig 1920.

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1920



Einleitung.

Die Zwischenprodukte bilden das Gerüst der Teerfarbchemie. — Innerhalb der einzelnen Farbstoffgruppen beruhen die Verfahren der Farbstofferzeugung zumeist nur auf der geringfügigen, dem betreffenden Ausgangsmaterial angepaßten Abänderung einer Grundmethode. Im Reiche der Zwischenprodukte herrscht hingegen ein stetig wechselndes, durch den Aufwand allen Scharfsinnes gekennzeichnetes Ringen um das wertvollste, am leichtesten aus einfachem Ausgangsmaterial herstellbare Derivat eines Stoffes, dessen Eignung für den Aufbau von Farbstoffen man erkennt hat.

In diesem Sinne stellt die Erzeugung der Farbstoffe selbst das Gewerbe, jene der Zwischenprodukte seine wissenschaftliche Basis dar.

Diese Erkenntnis von dem wissenschaftlichen Beruf der Zwischenproduktchemie festigte sich jedoch nur allmählich, erst auf Grund der vielen und großen Erfolge, die diesem kräftigen Zweige der angewandten Chemie, und zwar besonders auf wissenschaftlichem Boden beschieden waren. Bis dahin war die Patentliteratur eigenstes Gebiet der Fachkreise gewesen, und so kam es, daß sie in den großen wissenschaftlichen Handbüchern kaum, und wenn, so doch nur in Form unzureichender Zitate Aufnahme fand. Aber auch diese kärglichen, häufig nur die bloßen Patentnummern enthaltenden Angaben sind unvollständig und müssen es sein, da die wichtigsten Verfahren zur Gewinnung der Zwischenprodukte meist nicht in selbständigen Patenten niedergelegt, sondern im Text der Farbstoffpatente enthalten und darum unauffindbar sind.

Diese Tatsache allein hätte den Versuch gerechtfertigt, den sichtbaren und verborgenen Besitz an Zwischenproduktdarstellungsmethoden zusammenzufassen, mehr noch bildete die Feststellung des in den letzten Jahren vor dem Kriege offensichtlich gewordenen Stillstandes, der in der Entwicklung der Teerfarben und ihrer Zwischenprodukte, wenigstens soweit diese Entwicklung sich in Zahl und Inhalt der Patente spiegelt, den Beweggrund, eine Sammlung der Zwischenproduktverfahren im jetzigen Zeitpunkt zu versuchen. In der Tat, die Zahl der Patentanmeldungen nahm stetig ab, und namentlich Zwischenprodukte blieben mehr als jemals früher internes Gut der Fabrik; die Angaben der Patente aus den letzten fünf bis zehn Jahren vor dem Kriege sind sehr allgemein gehalten oder mangelhaft und verschleiert, und die Vorschriften der Ausführungsbeispiele ermöglichen es kaum einem erfahrenen Fachmann, der zwischen den Zeilen zu lesen weiß, das gewünschte Produkt zu Versuchszwecken in halbwegs zureichender Menge darzustellen.

Der während des Krieges erkannte Fehler früherer Jahrzehnte, zu viel preisgegeben zu haben, wird in den kommenden Zeiten gesteigerten Wettbewerbes noch mehr vermieden werden, und so erscheint der Zeitpunkt günstig, auf der Höhe zurückzublicken und in einer umfassenden Übersicht zu versuchen, den Besitzstand an Zwischenprodukten der Teerfarbenindustrie an Hand des gesamten Patentmaterials zu inventarisieren.

Was fehlt, ist demnach nicht eine Schilderung der allgemeinen Methoden zur Darstellung der Zwischenprodukte, wie ich sie in Muspratts Ergänzungswerk III, 1, S. 358—413 versucht habe, denn die Prozesse der Halogenisierung, Nitrierung, Sulfurierung usw., bezogen auf die Kohlenwasserstoffe und deren Abkömmlinge, sind Gegenstand eigener umfang-

reicher Arbeiten, auch sind sie Wirkungsgebiet der betreffenden Chemiker und darum nur in allgemeiner Beschreibung darstellbar — wohl aber besteht der Wunsch nach einem Nachschlagewerk über die Herstellungsmethoden, Literaturangaben und näheren Daten der einzelnen Zwischenkörper, und ein derartiges Hilfsbuch für die praktische Arbeit soll vorliegendes Werk sein.

Für die Disposition der Arbeit und für die Anordnung des Materiales war folgende Überlegung maßgebend:

Der in der Teerfarbenfabrikation stehende Chemiker muß den gesuchten Körper rasch finden und sich über seine Herstellungsverfahren sicher orientieren können, so zwar, daß er dieses Zwischenprodukt in kleinen, zum Versuch hinreichenden Mengen evtl. sofort herzustellen und zu identifizieren vermag. Er muß aber ferner auch in der Lage sein, zum genaueren Studium der Verbindungen an Hand von Literaturhinweisen die erschöpfenden Angaben im Original aufsuchen und die oft zahlreichen, zum Teil in Vergessenheit geratenen Methoden zur Herstellung der Zwischenprodukte miteinander vergleichen zu können. Schließlich wünscht der Praktiker einen Überblick über die bisher verwendeten Isomeren oder Homologen eines Zwischenproduktes zu erhalten, denn in dem vorliegenden Zweig der angewandten Chemie ist mehr als auf allen anderen organisch-chemischen Gebieten die genaue Kenntnis der Stellung der Radikale innerhalb des Moleküls von ausschlaggebender Bedeutung.

Die didaktischen Ziele treten demnach völlig zurück; der Suchende wünscht eine bestimmte Verbindung zu finden, deren Name ihm sogar gleichgültig ist, da er gewohnt ist, mit den Vorstellungen der Formelbilder zu rechnen, und da er weiß, daß es häufig stundenlangen Suchens bedarf, um sich in den Registern zurechtzufinden, deren alphabetisches Namensverzeichnis ihm Hunderte von Namen bringt, die z. B. mit Amino, Methyl oder Iso beginnen. Auch die umfangreichen Register der Kohlenstoffverbindungen sind für die Patentliteratur unzureichend, teils wegen der zahlreichen Isomeren der Zwischenprodukte, teils weil sie nur die in selbständigen Arbeiten vom Verfasser gekennzeichneten Verbindungen bringen und die häufig sehr wichtigen im Text der Farbstoffpatente angegebenen Körper nicht anführen.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß zur leichten Auffindbarkeit eines bestimmten Körpers, dessen Formel man kennt, seiner näheren oder ferneren Verwandten und aller ähnlich konstituierten Zwischenprodukte die bekannten Systeme der Textanordnung und Registrierung versagen, und es war daher auch mit Rücksicht auf die Chemiker der älteren Schule, falls sie weder Zeit noch Lust hatten, sich in die Prinzipien moderner Nomenklaturbestrebungen zu vertiefen, nötig, in einem neuartigen System als Kennzeichnung der Verbindung lediglich das Formelbild zu wählen und damit in Verbindung eine Anordnung der Körper nach bestimmten einfachen Grundsätzen zu treffen.

Diese lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Man bezieht jede chemische Verbindung zunächst auf die Kohlenwasserstoffe Benzol, Naphthalin und Anthracen, dann innerhalb dieser drei Reiche, z. B. des Benzols, auf die fünf zweikernigen, den Kohlenwasserstoffen gleichwertig gehaltenen Stammkörper:

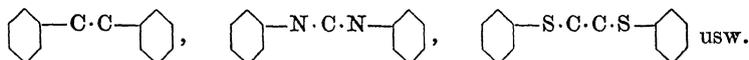
I. Diphenyl	R—R
II. Diphenylmethan	R—C—R
III. Diphenylamin	R—N—R
IV. Diphenyloxyd	R—O—R
V. Diphenylsulfid	R—S—R

Fortschreitend erhält man innerhalb der vier Reihen des Kohlenstoffs, Stickstoffs, Sauerstoffs und Schwefels eine zweite Reihe von Grundsubstanzen, die durch die Art der weiteren Verbindungsmöglichkeit jener beiden Phenyl-, Naphthyl- usw. Kerne mittels

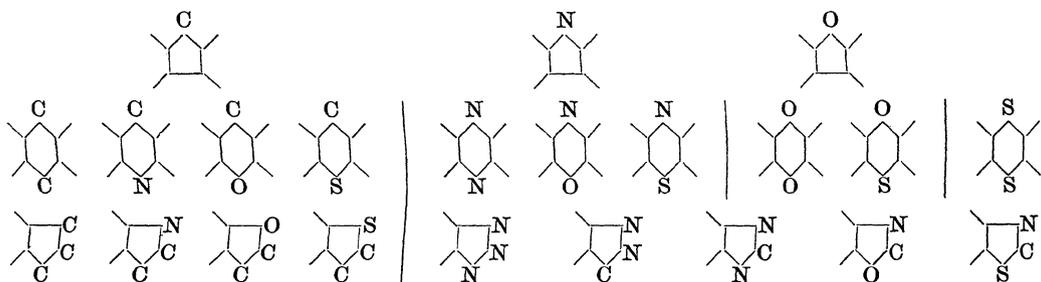
zweier, dreier und mehrerer Atome oder Atomgruppen gekennzeichnet ist und findet so abgeleitet vom:

Diphenylmethan:	—C·C—	—C·N— —C·N·C—	—C·O— —C·O·C—	—C·S— —C·S·C—
Diphenylamin:	—N·N—	—N·S—	—N·C·N—	—N·C·C·N—
Diphenyloxyd:	—O·S—	—O·C·O—	—O·C·C·O—	—O·S·O—
Diphenylsulfid:	—S·S—	—S·N·S—	—S·C·C·S—	

also Zwischenprodukte, bestehend aus Kohlenwasserstoffresten, die durch offene Ketten verbunden sind, wie z. B.



Anschließend folgen die Kombinationen von Benzol-, Naphthalin-, Anthracenringen mit Fünf- und Sechsringen, und man gelangt zu Körpern



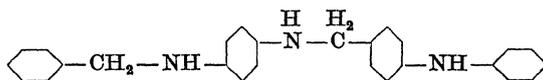
die ihrerseits wieder ein- und mehrfach substituiert, durch offene Ketten oder durch Ringe verbunden sein können.

Diese Substanzreihen, zurückgeführt auf die Skelettkörper, also:

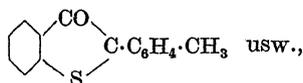
1. die ringförmigen Kohlenwasserstoffe für sich:
2. diese direkt verbunden,
3. durch offene Ketten,
4. durch Ringe oder mit Ringen verbunden:

bilden die Basis der Teerfarbenzwischenprodukte. (Vgl. die Tabelle.)

Nun leiten sich weiter von diesen Gebilden Verbindungen ab, die abermals Arylringe in den Seitenketten enthalten, wie z. B.

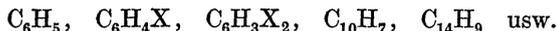


oder



und sie könnten und müßten in ähnlicher Weise eingereiht werden. Ursprünglich war es auch in der Tat beabsichtigt, die außerhalb jener Reihen befindlichen Gebilde mit drei oder

mehr Benzol-, Naphthalin- oder Anthracenkernen in derselben Weise anzuordnen, doch ermöglichte es ihre geringe Zahl sie den Stammsubstanzen als Seitenketten anzugliedern und den dritten, vierten usw. Benzol-, Naphthalin- oder Anthracenrest als

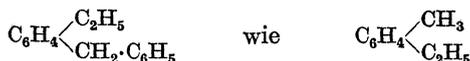


zu führen. In den Reihenübersichten und dementsprechend auch in den Tabellen erscheinen diese Reste von Ringgebilden als Substituenten nach allen anderen, und die so entstandenen Körper werden in letzten, kleinen, abgeschlossenen Gruppen für sich behandelt, z. B. [1721—1746].

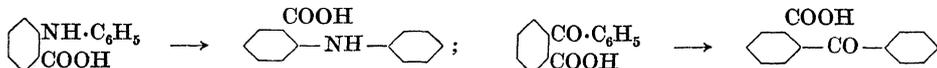
Von diesen wenigen Ausnahmen abgesehen entfallen also alle Seitenketten, die Ringe enthalten, das Benzylanilin beispielsweise ist wie das Diphenylamin einer selbständigen Körperklasse zugehörig



und das mit Recht, da doch in beiden je zwei Benzolreste mit ihren Eigenschaften der Nitrierbarkeit, Sulfierbarkeit usw. vorhanden sind, es ist uns nur zur Gewohnheit geworden, den Benzylrest ebenso wie die aliphatischen Reste zu behandeln und

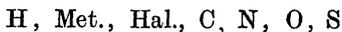


zu schreiben. Ebenso erscheint die Phenylanthranilsäure und die Benzoylbenzoesäure

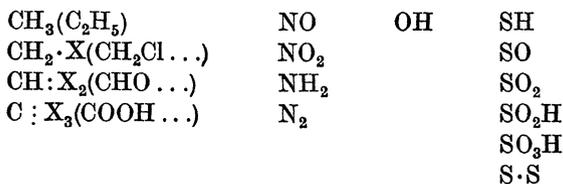


am richtigen Ort, die eine als Diphenylaminderivat, die andere als Abkömmling des Benzophenons, wodurch viele Reaktionen und Übergänge ihre zwanglose Erklärung finden.

Es bleiben demnach nur Atome, einfache Radikale und offene Seitenketten als Substituenten, die in der ganz bestimmten, stets auch bei weiterem Eintritt in schon vorhandene Radikale und Seitenketten wiederkehrenden Reihenfolge der Elemente:

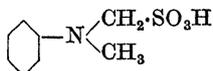


und der Radikale und Atomgruppen



eintreten.

Der Substitutionsort wird in den Überschriften wie üblich durch arabische Ziffern, jedoch einheitlich und nicht in der willkürlichen Weise bezeichnet, wie sie von den einzelnen Patentinhabern im Laufe der Jahre gewählt wurde. Diese Bezeichnungsweise in Verbindung mit der genügend bekannten Tatsache, daß die Gelehrten und Praktiker früherer Jahre womöglich jeder neu aufgefundenen Verbindung einen eigenen, kunstvoll konstruierten Namen gaben — man denke z. B. an die Stickstoffphenylmethylaminomethansulfosäure des DRP. 153 193, ein in einer Methylgruppe sulfiertes Dimethylanilin! —



ist die Ursache der mangelnden Klarheit, die in dem gesamten Gebiet der Nomenklatur aller organischen und speziell der Verbindungen der Zwischenproduktchemie herrscht.

Überblickt man das neue System der Zwischenprodukte, wie es in der folgenden Inhalts- und Reihenübersicht dargestellt ist, so sieht man vor allem, daß diese Art der Einteilung die Namen der betreffenden Verbindung vorläufig außer acht läßt und sich zum Zweck der Auffindbarkeit jedes Körpers ausschließlich des Formelbildes bedient. Innerhalb der Tabellen erhielt jede Verbindung dann den nach der alten Nomenklatur üblichen Namen, der zum Teil aus den Patenten direkt übernommen, zum Teil zur Erzielung einer gewissen Einheitlichkeit entsprechend verändert wurde, besonders dann, wenn er nicht eindeutig war. Es wäre verfehlt gewesen, die Materie mit den, der älteren Chemikergeneration ebenso wenig wie der größeren Zahl der jüngeren Fachgenossen geläufigen Namen neuerer Arten der Namengebung zu belasten oder gar den Versuch zu wagen, die Mißverständnisse zu beseitigen, die sich durch die inkonsequente Anwendung der Worte Benzol und Phenyl oder Oxy-, Hydroxy-, Keto-, Carbonyl, Oxyd usw. ergeben, und darum enthält auch das Register die Namen wie sie bisher üblich waren, allerdings wie erwähnt, in teilweiser Abänderung, die im Sinne der Klarheit der Ausdrücke getroffen werden mußte.

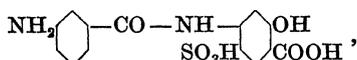
Das System, das, wie ich zugebe, zunächst nur für die relativ einfachen und wenigen Körper und Körperklassen der Teerfarbzwischenprodukte verwendbar ist, bietet gegenüber der bisher gebräuchlichen Anordnung zunächst den Vorteil der leichten Auffindbarkeit jeder Verbindung. Bei konsequenter Verfolgung des angegebenen Prinzips der Aufeinanderfolge der Atome

H, Me, Hal, C, N, O, S

andererseits der Radikale und Atomgruppen

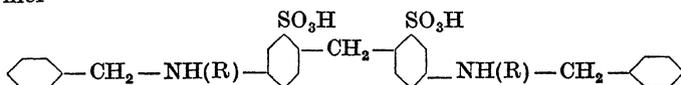
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\dots)$	NO	OH	SH
$\text{CH}_2\cdot\text{X}(\text{CH}_2\text{Cl}\dots)$	NO_2		SO
$\text{CH}\cdot\text{X}_2(\text{CHO}\dots)$	NH_2		SO_2
$\text{C}\cdot\text{X}_3(\text{COOH}\dots)$	N_2		SO_2H
			SO_3H
			$\text{S}\cdot\text{S}$

bietet die Auffindung der einzelnen Körper keine Schwierigkeiten. Wünscht man beispielsweise zu erfahren, welche Amino kresolsulfosäuren bisher für die Zwecke der Farbstoffdarstellung Verwendung fanden, so vergegenwärtige man sich zunächst das Formelbild $\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{OH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ und findet die Verbindungen in der Gruppe Benzol mit vier Substituenten, und zwar C, N, O, S [1099 ff.]. Sucht man die m-Aminobenzoyl-p-aminosulfosalicylsäure, so sieht man aus der Formel



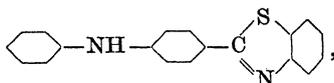
daß der Körper sich in der Gruppe „Zwei Benzolreste, verbunden durch —C—N—“, und zwar „Abteilung f, —CO—NH—“ finden muß [1547].

Ebenso ist eine symmetrische dibenzylierte Diaminodiphenylmethandisulfosäure der Formel



in der Gruppe „Diphenylmethan“, und zwar „Abteilung g, Diphenylmethan und weitere Benzolreste“ [1342 ff.] zu suchen usw. Vgl. auch S. 239 (5).

In Zwischenprodukten, die verschiedene Ringe oder Ringsysteme enthalten, wie z. B.

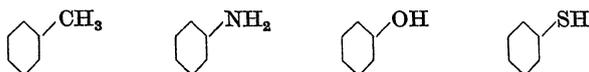


ist das schwerere Gebilde das primäre, der Körper ist demnach beim Diphenylamin zu suchen. Im übrigen finden sich in Zweifelsfällen auch Hinweise an der betreffenden anderen Stelle des Systems, also hier beim Thiazol.

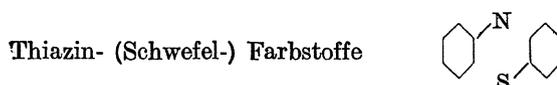
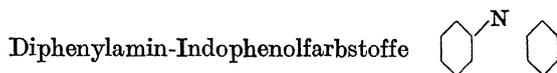
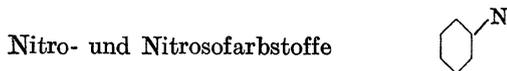
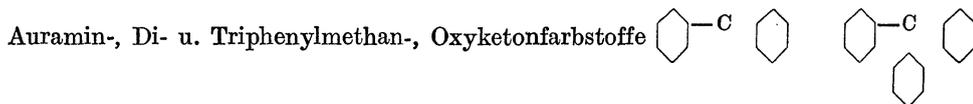
Außer der raschen und sicheren Auffindbarkeit jedes jemals verwendeten Zwischenproduktes bietet das System aber auch den besonderen Vorteil, die im Sinne der Zwischenproduktchemie zusammengehörigen Verbindungen leicht überblicken und dadurch Anregungen zu neuen Arbeiten gewinnen zu können. Man sieht z. B., welche vierfach substituierten Benzolderivate der C, C, N, N-Reihe bisher für die Zwecke der Farbenfabrikation Verwendung fanden, und ist, was bisher unmöglich war, in der Lage sofort feststellen zu können, welche Gruppen der substituierten Benzole nur in unzureichendem Maße ausgebaut wurden.

Überblickt man nun das System gemäß der eingelegten Tabelle, die als Zusammenfassung neben den wichtigen auch alle, oft recht nebensächlichen Stoffe enthält, so bietet sich als überraschende Tatsache die überaus geringe Zahl der für die Zwischenprodukte- bzw. Farbstoffchemie wertvoll gewordenen Körperklassen, von denen die Farbstoffe in einfachster Weise wie folgt abteilbar sind.

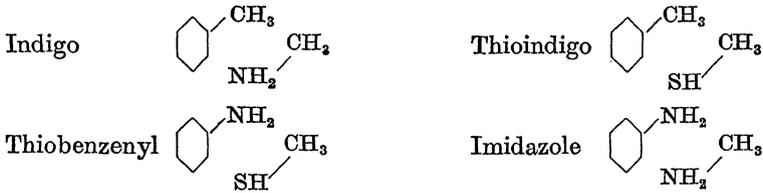
Geht man vom phenylierten bzw. naphthylierten Methan, Ammoniak, Wasser und Schwefelwasserstoff



aus, so erhält man Reste, die allein oder mit den Kohlenwasserstoffen zusammen oxydiert die Skelettkörper der Farbstoffgruppen bilden. Man findet so:



Durch Einbeziehung einfachster aliphatischer Körper von Art des amidierten oder sulfhydrierten Methans $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, $\text{CH}_3 \cdot \text{SH}$ vermag man sich ebenso die Grundkörper für

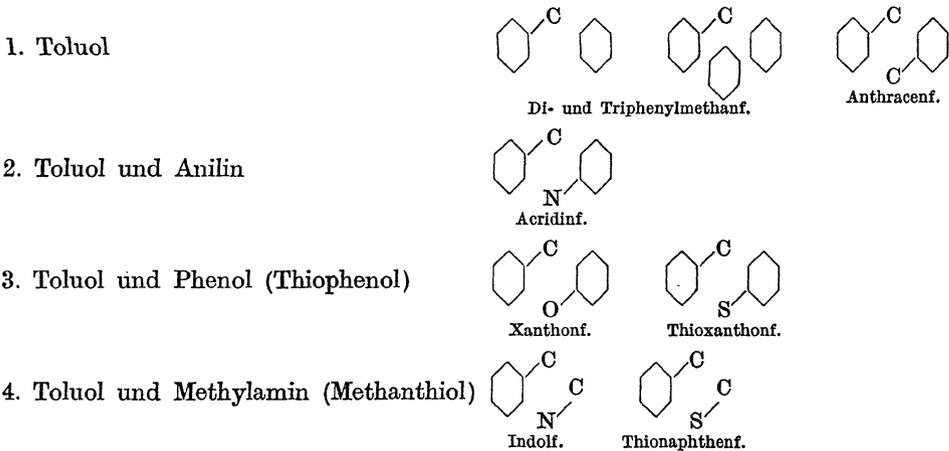


und daraus durch Oxydation die Farbstoffe entstanden denken.

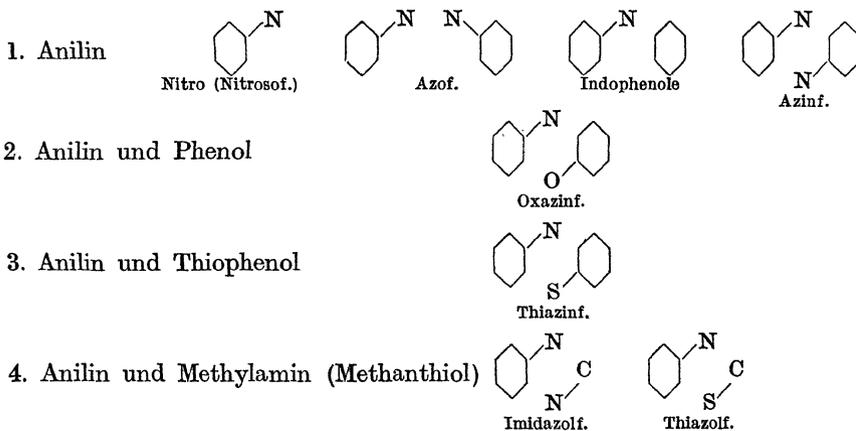
Azo-, Stilben- (Azoxy-) Benzidinfarbstoffe stammen sämtlich vom Anilin ab, in ihnen ist nicht der Grundkörper, sondern es sind nur seine Aminogruppen das Charakteristische, da man mit anderen Basen (p-Phenylendiamin, Diaminocarbazol) ähnliche Resultate erzielt.

Es ergibt sich somit eine neue Anordnung der Teerfarbstoffe nach dem natürlicheren System der Ableitung ihrer Grundsubstanzen von den Produkten der Oxydation des Toluols, Anilins, Phenols und Thiophenols allein oder mit Benzol, Naphthalin und anderen Kohlenwasserstoffen bzw. mit Aminomethan und Sulfhydrylmethan in folgender Art:

I. Kohlenstoffreihe.



II. Stickstoffreihe.

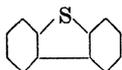


Diese Einteilung der Teerfarbstoffe ermöglicht, wie man sieht, ihre Ableitung von einfachen Grundstoffen nach den Bildungsweisen, die meist zugleich Wege der Herstellung sind. Sie zeigt aber auch den engen Zusammenhang bisher getrennt behandelter Farbstoffgruppen und Verwandtschaften, die dem Chemiker viel wertvollere Ausblicke eröffnen als der Vergleich der tinktoriellen Eigenschaften. So leitet z. B. der Weg zwanglos vom Toluol über Benzylalkohol, Benzaldehyd, Benzoylchlorid und Benzoesäure, vom Diphenylmethan und Diphenylketon zum Anthrachinon, was sich auch in den Synthesen der Di- und Triphenylmethanderivate aus Benzaldehyd und Benzylalkohol und in jenen der Anthrachinonderivate aus o-Benzoylbenzoesäure ausprägt. Ebenso ist offensichtlich wie sich die Azinfarbstoffe (Oxazine, Thiazine) und die Hydronfarben vom Diphenylamin bzw. den Indokörpern und weiter vom Nitro-, Nitroso- und Aminobenzol ableiten, und auch die Eigenart der Imidazole und Thiazole einerseits und jene des Indols und Thionaphthens andererseits zeigt die Unterschiede, die rein chemisch zwischen den Zwischenprodukten und Farbstoffen der Kohlenstoffreihe und jenen der Stickstoffreihe bestehen.

Es würde hier zu weit führen, wenn im einzelnen weiter dargelegt werden würde, wie die Zusammengehörigkeit der Farbstoffgruppen durch diese Anordnung stärker betont wird, als dies bisher der Fall war. Für vorliegenden Zweck, dem Farbenchemiker ein Hilfsbuch zu geben, ist es wichtiger darauf hinzuweisen, daß die aus dem neuen Anordnungssystem der Zwischenprodukte entstandene andere Reihung der Farbstoffgruppen zugleich geeignet ist, Anregungen zu neuen Arbeiten zu bieten.

Vervollständigt man nämlich vorstehende Tabelle, so erhält man Grundstoffe, die in der Patenlliteratur bisher nicht als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe beschrieben wurden, die also, wenn auch zum größten Teil bekannt und hergestellt, doch entweder herangezogen und als ungeeignet befunden oder, was wohl auf Grund der bisherigen Unmöglichkeit die Zwischenproduktreihen überblicken zu können, häufiger der Fall sein wird, auf ihre Eignung, Teerfarben-Ausgangsmaterialien bilden zu können, noch nicht untersucht wurden.

So fehlt z. B. das dem Carbazol entsprechende Analogon der Schwefelreihe

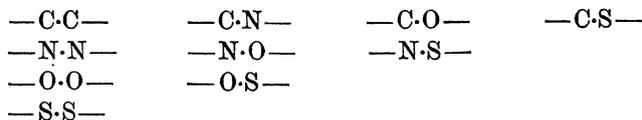


(DRP. Anm. L. 49 908, Kl. 12q vom 2. 3. 20 Lange, Widmann und Wennerberg)

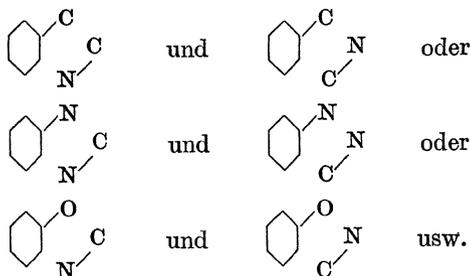
und besonders im Benzol-Fünfringsystem ergibt sich durch Kombination von



mit:



in bei den heterogenen Gruppen je zweimaliger Anreihung z. B.



eine große Zahl von Atomgruppierungen, die chromogene Eigenschaften besitzen.

Das Gesagte gilt ebenso für die Naphthalin- und Anthracenreihe, auch hier zeigt das genaue Studium der Reihen, besonders in den Abteilungen „Drei- und -mehr-Substituenten“, recht bedeutende Lücken, deren Ausfüllung vielleicht zu ähnlichen Erfolgen führen wird, wie seinerzeit die Einbeziehung des Thionaphthens in den Bereich des Arbeitsstoffes die bedeutungsvolle Auffindung des roten Indigos brachte.

Die vorliegende Arbeit sollte, wie von vornherein beabsichtigt war, auf das eigentliche Patentgebiet beschränkt bleiben. Es wurden daher nur Zwischenprodukte aufgenommen, deren Herstellung im Patent selbst oder in anderen, auch ausländischen Patenten, beschrieben ist. Hinweise auf die übrige Fachliteratur (Berichte, Annalen usw.) finden sich in der ersten Kolonne unter der zugehörigen Patentnummer, sonst im Text selbst und dann evtl. bis zur kurzen Herstellungsvorschrift erweitert.

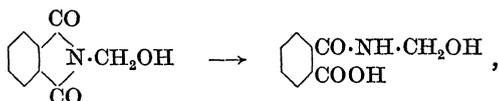
Um den Stoff weiter einzuengen, wurden nicht aufgenommen:

1. Elektrolytische Verfahren zur Herstellung von Zwischenprodukten, die ohnedies in erster Linie Apparaturfragen zum Gegenstand haben.
2. Spezialfabrikationen, wie z. B. jene des Saccharins oder der Salicylsäure.
3. Der Konstitution nach völlig unbestimmte Zwischenprodukte, wie z. B. jene der DRP. 113 893, 120 467, 131 468 oder die Dinitronaphthalinumwandlungsprodukte der DRP. 128 118, 125 583 usw.
4. Verbindungen, die selbst schon Farbstoffe sind, wie z. B. das Chinizarinoxidationsprodukt des DRP. 146 223. Die nicht färbenden Oxyanthrachinone finden sich natürlich als echte Zwischenprodukte an den zugehörigen Stellen des Systems, ebenso Farbstoffe, die so offenkundig Zwischenprodukte sind, wie beispielsweise die Indophenole. Im übrigen ließ es sich nicht vermeiden, daß Körper, die färbende Eigenschaften besitzen, eingereiht werden mußten (s. besonders in der Anthrachinonreihe), wenn sie ihrerseits auch als Zwischenprodukte dienen, andererseits wurden Zwischenprodukte nicht aufgenommen, die in erster Linie Farbstoffe sind (z. B. DRP. 236 375).

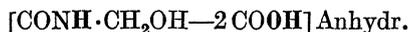
Die Verwendung der einzelnen Zwischenprodukte innerhalb der Farbstoffgruppen wurde nicht angegeben, einmal weil die einfacheren Glieder vielseitiger Verwendbarkeit zugeführt werden können und ferner, weil der Suchende ohnedies wissen muß, zu welchem Zwecke er ein bestimmtes Zwischenprodukt benötigt.

Der Inhalt der Patente wurde nur getrennt, wenn er nach vorliegendem System völlig verschiedene Körperklassen umfaßt. Dann, z. B. wenn Dibenzylamin- und Naphthylaminharnstoffe in ein und demselben Patent beschrieben werden, finden sich die betreffenden Körper am zugehörigen Orte des Systems unter derselben Patentnummer, in allen übrigen Fällen, wenn also z. B. im DRP. 270 942 Dibenzylaminobenzoldisulfosäure und Benzyl-o-toluidinmonosulfosäure abgehandelt wurden, bleiben diese Körper vereinigt, werden jedoch in den Reihenübersichten am zugehörigen Orte geführt, so daß in vorliegendem Falle der erste Körper im Kapitel: Zwei Benzolreste durch —C—N—C— verbunden, a) Bindung $\text{CH}_2\text{—NR—CH}_2$, [1566], die Benzyl-o-toluidinmonosulfosäure aber der Formel entsprechend in der Reihenübersicht, Abteilung: Zwei Benzolreste verbunden durch —C—N— , Bindung —CH·NH— , Benzylanilin mit zwei Substituenten zu finden ist. (S. 235.)

Anhydroverbindungen und Lactone, wie Phthalsäureanhydrid und dessen Abkömmlinge, z. B. Oxymethylphthalamid [223] wurden, soweit die betreffenden Körper nicht in den Ringebilden (Benzol und Fünfringe usw.) erscheinen, auf die (evtl. hypothetische) Form der Verbindung mit offener Kette zurückgeführt:



wobei die austretenden Bestandteile des Wassers in der dem betreffenden Kapitel vorgestellten Übersicht fettgedruckt erscheinen:



Da es natürlich nicht möglich war, alle von einer Grundsubstanz ableitbaren Körper aus den einzelnen Patentschriften zu extrahieren, die häufig, wie z. B. DRP. 281 010, sehr viele nach einer Grundmethode darstellbare Zwischenprodukte enthalten, ist noch ein Namenregister und ein Patentnummernverzeichnis beigelegt. Überdies empfiehlt es sich, in manchen Reihen scheinbar fehlende Abkömmlinge, also z. B. Toluidin, Toluylaldehyd, Toluylsäure, bei den betreffenden Benzolderivaten (Anilin, Benzaldehyd usw.) oder auch bei den höheren Homologen (Xylidin, Xylylaldehyd usw.) oder überhaupt in verwandten Reihen zu suchen.

Es sei nochmals betont, daß die Reihenfolge der Elemente

H, Met., Hal., C, N, O, S

und der Radikale und Atomgruppen

$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$	NO	OH	SH
$\text{CH}_2\cdot\text{X}(\text{CH}_2\text{Cl}\dots)$	NO_2		SO
$\text{CH}\cdot\text{X}_2(\text{CHO}\dots)$	NH_2		SO_2
$\text{C}\cdot\text{X}_3(\text{COOH}\dots)$	N_2		SO_2H
			SO_3H
			S·S

stets eingehalten werden muß.

Bei der kritischen Korrektur eines Teiles der vorliegenden Arbeit, die unter den schwierigsten Verhältnissen im Felde begonnen wurde, erfreute ich mich der dankenswerten Unterstützung des Herrn Dr. phil. Daniek vom Österreichischen Patentamt in Wien, einen Teil des Materiales las Herr W. Goldlust. Ferner gebührt mein Dank Fräulein E. Falk, die den größten Teil der Schreibearbeit übernahm, einen Teil der Korrektur mit mir las und das Schluß- und Patentnummernregister verfaßte, und Frau E. Niendorf-Turel, die diese Register einordnete und mich bei der letzten Revision tatkräftig unterstützte.

Auch dem Verlag möchte ich meinen Dank sagen, da der komplizierte Satz und der durch die Neuheit des Systemes bedingte Umfang der nötigen Korrekturen ihm größere Opfer auferlegte, als sie sonst einem Werke vorliegender Art geleistet werden.

Tausende von Namen und Nummern, die, besonders in den Patenten der Jahre vor 1900, teilweise unrichtig angegeben sind, mußten gesucht, verglichen und häufig umgeändert, die Formeln und Substitutionsorte zum größten Teil erst festgestellt werden, so daß sich wohl Irrtümer und Fehler finden dürften. Für ihren Nachweis werde ich den Fachgenossen dankbar sein.

München, im Dezember 1919.

Dr. Otto Lange.

Inhaltsverzeichnis.

Die Zahlen beziehen sich auf die fortlaufenden Nummern.

Einleitung Seite V—XIV

Benzolreihe.

I. Benzol mit offenen Ketten, 1—6 Substituenten	1—1199
II. Benzolreste direkt verbunden	1200—1291
III., IV. Benzolreste durch —C— oder Ketten verbunden, die mit C ₁ beginnen	1292—1579
V., VI. Benzolreste durch —N— oder Ketten verbunden, die mit N beginnen	1580—1848
VII. Benzolreste durch —O— oder Ketten verbunden, die mit O beginnen	1849—1872
VIII. Benzolreste durch —S— oder Ketten verbunden, die mit S beginnen	1873—1896
IX. Zwei Benzolreste durch Fünfringe verbunden	1897—1953
X. Zwei Benzolreste durch Sechsringe verbunden	1954—1990
XI. N-haltige Sechsringe	1991—2030
XII. S-haltige Sechsringe	2031—2035
XIII. Benzol und Fünfringe	2036—2258

Naphthalinreihe.

I. Ein Naphthalinkern im Molekül	2259—2808
II. Naphthalin- und Benzolreste in offener Kette verbunden	2809—2926
III. Naphthalin und Diphenyl verbunden	2927—2928
IV. Zwei Naphthalinreste verbunden	2929—2955
V. Naphthalin und Fünfringe	2956—2992
VI. Naphthalin und Sechsringe	2993—3025

Anthracenreihe.

I. Ein Anthracenkern im Molekül	3026—3429
II. Anthrachinon- und Benzolreste in offener Kette verbunden	3430—3483
III. Anthrachinon- und Naphthalin-(Benzidin-, Piperidin-)reste in offener Kette verbunden	3484—3487
IV. Anthrachinonreste direkt und in offener Kette verbunden	3488—3540
V. Anthrachinon und Ringe geschlossen verbunden	3541—3627

Phenanthrenreihe.

Phenanthren, Phenanthrolin, Chrysen	3628—3637
---	-----------



Reihenübersicht.

Die Zahlen beziehen sich auf die fortlaufenden Nummern.

Folge: Hal.—C	N	O	S
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5) \dots$	NO	OH	SH
$\text{CH}\cdot\text{X}$	NO_2		SO
$\text{CH}:\text{X}_2$	NH_2		SO_2
$\text{C}:\text{X}_3$	N_2		SO_2H
			SO_3H
			SS

Benzolreihe.

I. Ein Benzolring im Molekül.



1. Benzol mit einem Substituenten:

a) Halogen	1—4
b) Substituent beginnend mit C	5—62
c) " " " N	63—141
d) " " " O	142—151
e) " " " S	152—167

2. Benzol mit zwei Substituenten:

a) Hal. mit (Hal., C, N, O, S)	168—207
b) C, C	208—228
c) C, N	229—435
1. CH_3 u. N	229—247
2. $\text{CH}_2\cdot\text{X}$ u. N	248—269
3. $\text{CH}:\text{X}_2$ u. N	270—335
4. $\text{C}:\text{X}_3$ u. N	336—435
d) C, O	436—487
e) C, S	488—528
f) N, N	529—572
g) N, O	573—609
h) N, S	610—633
i) O, O	634—659
k) O, S	660—664
l) S, S	665—667

3. Benzol mit drei Substituenten:

a) Hal. mit (Hal., C, N, O, S)	668—738
1. Hal. u. Hal. u. (Hal., C, N, O, S)	668—677
2. " " C u. (C, N, O, S)	678—721
3. " " N " (N, O, S)	722—735
4. " " O " (O, S)	736—737
5. " " S " S 738
b) C, C, C	740—741
c) C, C, N	742—765
d) C, C, O	766—781
e) C, C, S	782—788
f) C, N, N	789—811
g) C, N, O	812—835

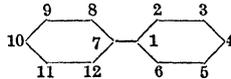
h) C, N, S	836—857
i) C, O, O	858—887
k) C, O, S	888—898
l) C, S, S	899—900
m) N, N, N	901—904
n) N, N, O	905—915
o) N, N, S	916—932
p) N, O, O	933—938
q) N, O, S	939—956
r) N, S, S 957
s) O, O, O	958—965
t) O, O, S (O, S, S)	966—976
u) S, S, S 977

4. Benzol mit vier Substituenten:

a) Hal. mit (Hal., C, N, O, S)	978—1059
1. Hal. u. Hal. u. Hal. u. (C, N, S)	978—981
2. " " " " C u. C 982
3. " " " " C " N	983—999
4. " " " " C " (O, S)	1000—1001
5. " " " " N " (N, O, S)	1002—1007
6. " " " " O " S 1045
7. " " C u. C u. (C, N, O, S)	1008—1012
8. " " C " N " N	1013—1018
9. " " C " N " O	1019—1021
10. " " C " N " S	1022—1024
11. " " C " O " (O, S) 1025
12. " " C " S " S 1026
13. " " N " N " (N, O)	1027—1035
14. " " N " N " S	1036—1051
15. " " N " O " (O, S)	1052—1059
16. " " O " S " S 3276

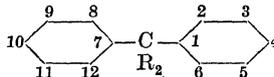
b) C, C, C, C	1060	p) N, N, N, N	1115
c) C, C, C, N	1061—1064	q) N, N, N, O	1116—1124
d) C, C, C, O	1065—1068	r) N, N, N, S	1125
e) C, C, C, S	162, 782, 1018, 2173	s) N, N, O, O	1126—1127
f) C, C, N, (N, O, S)	1069—1073	t) N, N, O, S	1128—1144
g) C, C, O, (O, S)	1074—1076	u) N, N, S, S	1145—1150
h) C, C, S, S	788	v) N, O, O, S	954
i) C, N, N, N	1077—1084	w) N, O, S, S	1151—1154
k) C, N, N, O	1085—1094	x) O, O, O, S	959
l) C, N, N, S	1095—1098	y) O, O, S, S	1155—1157
m) C, N, O, S	1099—1107	5. Benzol mit fünf Substituenten	1158—1179
n) C, N, S, S	1108	6. Benzol mit sechs Substituenten	1180—1198
o) C, O, O, O	1109—1114		

II. Zwei und mehr Benzolreste direkt verbunden.



1. Diphenyl mit einem Substituenten . . .	1200	7. Diphenyl mit sieben (acht) Substituenten	1277
2. „ „ zwei „	1201—1215	8. „ „ und ein Benzolrest	1278—1283
3. „ „ drei „	1216—1227	9. „ „ zwei Benzolreste	1284—1286
4. „ „ vier „	1228—1255	10. Zwei Diphenylreste	1287—1289
5. „ „ fünf „	1256—1260	11. Triphenyl und Triphenylbenzol	1290—1291
6. „ „ sechs „	1261—1276		

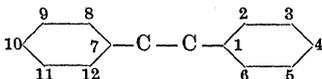
III. Benzolreste durch —C— verbunden.



1. R ₂ = H (ein Kern chinoid)	1292	b) Diphenylcarbinol mit weiteren Benzolresten	1356—1357
2. R ₂ = H ₂ :		7. R ₂ = H und SH (bzw. SO ₃ H) (bzw. SO ₂ ·C ₆ ·H ₅)	1358—1360
a) Diphenylmethan mit einem Substituenten	1293—1295	8. R ₂ = :N·OH	1361—1362
b) Diphenylmethan mit zwei Substituenten	1296—1304	9. R ₂ = O:	
c) Diphenylmethan mit drei Substituenten	1305—1312	a) Diphenylketon ohne und mit einem Substituenten	1363—1368
d) Diphenylmethan mit vier Substituenten	1313—1333	b) „ „ mit zwei Subst.	1369—1384
e) Diphenylmethan mit fünf Substituenten	1334—1335	c) „ „ drei „	1385—1399
f) Diphenylmethan mit sechs bis acht Substituenten	1336—1341	d) „ „ vier „	1400—1406
g) Diphenylmethan mit weiteren Benzolresten	1342—1346	e) „ „ fünf bis sieben Substituenten	1407—1409
3. R ₂ = H und CH ₃	1347	f) „ „ mit weiteren Benzolresten	1410—1417
4. R ₂ = H „ CN (bzw. COOH)	1348	10. R ₂ = S	1418—1423
5. R ₂ = H „ NH ₂ (bzw. NH·CHO)	1349—1350	11. R ₂ = Ar:	
6. R ₂ = H „ OH		a) Ar = H und C ₆ H ₅ , C ₆ H ₄ Cl usw.	1429—1441
a) Diphenylcarbinol mit 1—3 Substituenten	1351—1355	b) Ar = :N·C ₆ H ₅	1442
		c) Ar = NH·C ₆ H ₅	1443, 1444

IV. Benzolreste durch Ketten verbunden, die mit —C— beginnen.

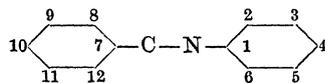
1. Zwei Benzolreste durch —C—C— (—C:C:C—) verbunden:



a) Bindung —C:C—	1545
b) „ —CH:CH—	1546—1558

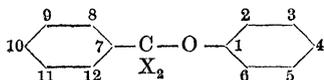
c) Bindung —CH₂·CH₂— 1459—1460
d) „ —C:C:C— 1461

2. Zwei Benzolreste durch —C—N— verbunden:



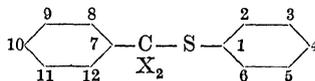
- a) Bindung $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ 44
 1. Benzylanilin ohne und mit einem Substituenten 1462-1472
 2. „ mit zwei Subst. 1473-1485
 3. „ „ drei „ 1486-1491
 4. „ „ vier und mehr Substituenten 1492-1493
 5. „ mit weiteren Benzolresten. 1493-1494
 b) Bindung $-\text{CH}_2-\text{NX}-$ 1494-1506
 1. $\text{X}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ 1494-1501
 2. $\text{X}=(\text{CH}_3)_2$ und OH 1502-1506
 3. $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$ 1506-1507
 4. $\text{X}=\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ 1506-1507
 5. $\text{X}=\text{CO}\cdot\text{CH}_3(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$ 1507-1508
 c) Bindung $-\text{CH}(\text{CN})-\text{NH}-$ 1509-1517
 d) „ $-\text{CH}=\text{N}-$ 1518-1527
 e) „ $-\text{C}(\text{CN})=\text{N}-$ 1528-1532
 f) „ $-\text{CO}-\text{NX}-$ 1533-1552
 1. $\text{X}=\text{H}$ 1533-1547
 2. $\text{X}=\text{C}_2\text{H}_5$ 1548-1549
 3. $\text{X}=\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ 1550-1551
 4. $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$ 1756
 5. $\text{X}=\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ 1549
 g) Bindung $-\text{CS}-\text{NH}-$ 1552

3. Zwei Benzolreste durch $-\text{C}-\text{O}-$ verbunden:



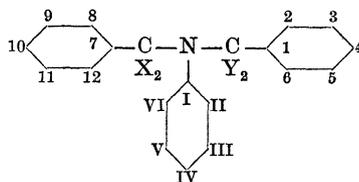
- a) $\text{X}_2=\text{H}_2$ 1553-1556
 b) $\text{X}_2=\text{NOH}$ 1557
 c) $\text{X}_2=\text{O}$ 1558-1559

4. Zwei Benzolreste durch $-\text{C}-\text{S}-$ verbunden:



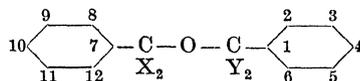
- a) $\text{X}_2=\text{O}$ 1560

5. Zwei Benzolreste durch $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$ verbunden:



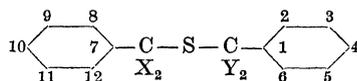
- a) $\text{X}_2=\text{H}_2; \text{Y}_2=\text{H}_2$ 1561-1569

6. Zwei Benzolreste durch $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ verbunden:



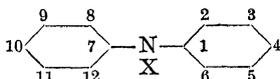
- a) $\text{X}_2=\text{H}_2; \text{Y}_2=\text{O}$ 1570-1571
 b) $\text{X}_2=\text{O}; \text{Y}_2=\text{O}$ 1572-1575

7. Zwei Benzolreste durch $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$ verbunden:



- a) $\text{X}_2=\text{H}_2; \text{Y}_2=\text{H}_2$ 1576-1579

V. Benzolreste durch $-\text{N}-$ verbunden.

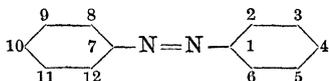


1. N unsubstituiert (Indamine, Indophenole) 1580-1597
 2. $\text{X}=\text{H}$
 a) Diphenylamin ohne und mit einem Substituenten 1598-1617
 b) „ mit zwei Subst. 1618-1649
 c) „ „ drei „ 1650-1680
 d) „ „ vier „ 1681-1712
 e) „ „ fünf „ 1713-1716
 f) „ „ sechs und mehr Substituenten 1717-1720

- g) Diphenylamin mit weiteren Benzolresten 1721-1746
 3. $\text{X}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ 1777-1751
 4. $\text{X}=\text{CH}_2\cdot\text{CN}, (\text{CH}_2\cdot\text{COOH})$ oder $\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ 1752
 5. $\text{X}=\text{CHO}$ oder COCH_3 1753
 6. $\text{X}=\text{COCl}$ 1754
 7. $\text{X}=\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ 1755
 8. $\text{X}=\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (subst.) 1756
 9. $\text{X}=\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ 1757

VI. Benzolreste durch Ketten verbunden, die mit $-\text{N}-$ beginnen.

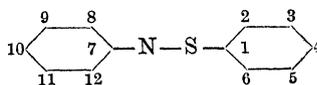
1. Zwei Benzolreste durch $-\text{N}=\text{N}-$ verbunden:



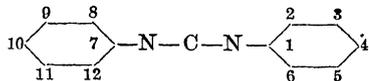
- a) Bindung $-\text{N}=\text{N}-$ 1758-1772
 b) „ $-\text{NH}-\text{NH}-$ 1773-1775
 c) „ $-\text{N}-\text{N}-$ 1776-1794



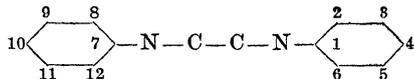
2. Benzolreste durch $-\text{N}-\text{S}-$ verbunden:



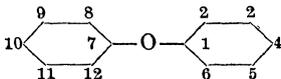
- a) Bindung $-\text{NH}-\text{SO}_2-$ 1795-1806

3. Zwei Benzolreste durch $-\text{N}-\text{C}-\text{N}-$ verbunden:

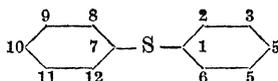
- a) Bindung $-\text{NX}-\text{CH}_2-\text{NY}-$
 1. $\text{X}=\text{H}$; $\text{Y}=\text{H}$ 1807—1811
 2. $\text{X}=\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{Y}=\text{C}_2\text{H}_5$ 134
 3. $\text{X}=\text{OH}$; $\text{Y}=\text{OH}$ 1812
 b) Bindung $-\text{NH}-\text{C}(\text{CN})=\text{N}-$
 1813—1814
 c) „ $-\text{NH}-\text{C}=\text{N}-$ 1815
 $\text{CH}:\text{NOH}$
 d) „ $-\text{NH}-\text{C}=\text{N}-$ 1816—1817
 $\text{CS}\cdot\text{NH}_2$
 e) „ $-\text{NX}-\text{CO}-\text{NY}-$
 1. $\text{X}=\text{H}$; $\text{Y}=\text{H}$ 1818—1829
 2. $\text{X}=\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$; $\text{Y}=\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ 1830

f) Bindung $-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}-$
1831—18364. Zwei Benzolreste durch $-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-$ verbunden:

- a) Bindung $-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-$ 1837
 $\text{Cl}\quad\text{Cl}$
 b) „ $-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ 1838
 c) „ $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$ 1839—1840
 d) „ $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NY}-$
 1. $\text{Y}=\text{H}$ 2. $\text{Y}=\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$
 1841—1842, 1843
 e) Bindung $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}-$
 1844—1848

VII. Benzolreste durch $-\text{O}-$ und Ketten verbunden, die mit $-\text{O}-$ beginnen.

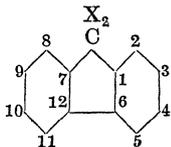
1. Bindung $-\text{O}-$ 1849—1865
 2. „ $-\text{O}\cdot\text{SO}_2-$ 1866—1869
 3. „ $-\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}-$ 1869—1870
 4. Bindung $-\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}-$ 1870—1871
 5. „ $-\text{O}\cdot\text{SO}\cdot\text{O}-$ 1872

VIII. Benzolreste durch $-\text{S}-$ und Ketten verbunden, die mit $-\text{S}-$ beginnen.

1. Bindung $-\text{SX}-$ 1873—1888
 a) S unsubstituiert 1873—1884
 b) $\text{X}=\text{O}$ 1885
 c) $\text{X}=\text{O}_2$ 1886—1888
 2. Bindung $-\text{S}-\text{S}-$ 1889—1894
 3. „ $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$ 1895
 4. „ $-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-$ 1896

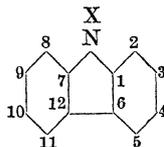
IX. Zwei Benzolreste durch Fünfringe verbunden.

1. Fluoren:



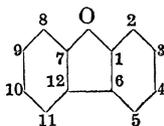
- a) $\text{X}_2=\text{H}_2$ 1897—1900
 b) $\text{X}_2=:\text{NOH}$ 1901

2. Carbazol:

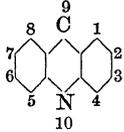
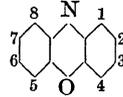
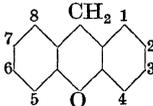
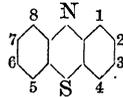
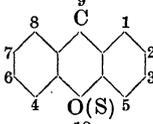
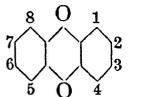
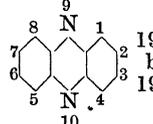
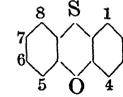
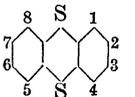


- a) $\text{X}=\text{H}$ 1902—1925
 b) N substituiert 1926—1938
 c) Carbazolindophenole (Carbazol
 und weitere Benzolreste). 1940—1950

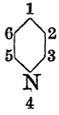
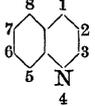
3. Diphenylenoxyd 1951—1953



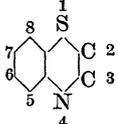
X. Zwei Benzolreste durch Sechsringe verbunden.

- | | |
|--|--|
| <p>1. Aceridin</p>  <p>1954—1958</p> | <p>5. Diphenylenaminoxid
(Oxaziu)</p>  <p>1977</p> |
| <p>2. Diphenylenmethanoxyd</p>  <p>1959
bis
1961</p> | <p>6. Diphenylenaminsulfid
(Thiazin)</p>  <p>1978
bis
1987</p> |
| <p>3. Xanthon und Thioxanthon</p>  <p>1962
bis
1964</p> | <p>7. Diphenylendioxyd</p>  <p>1988</p> |
| <p>4. Diphenylenazin (Diphenylaminarsiniumchlorid)</p>  <p>1965
bis
1976</p> | <p>8. Diphenylenäthersulfid</p>  <p>1989</p> |
| | <p>9. Diphenylendisulfid</p>  <p>1990</p> |

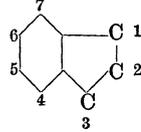
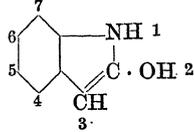
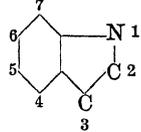
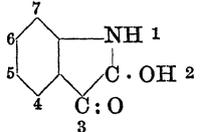
XI. N-haltige Sechsringe.

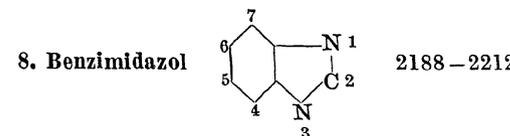
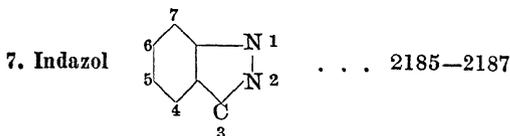
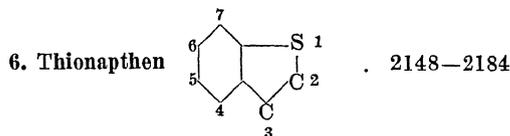
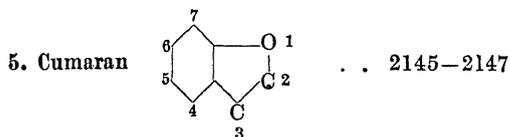
- | | |
|---|--|
| <p>1. Pyridin</p>  <p>1991—1994</p> | |
| <p>2. Chinolin</p>  | <p>(Isochinolin )</p> <p>1995—2030</p> |

XII. S-haltige Sechsringe.

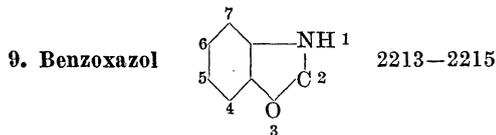
- | | |
|---|--|
| <p>Sulfazon</p>  <p>2031—2035</p> | |
|---|--|

XIII. Benzol und Fünfringe.

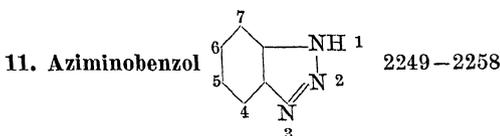
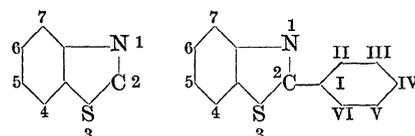
- | | |
|--|--|
| <p>1. Inden u. Hydrinden</p>  <p>2036
bis
2037</p> | <p>3. Indoxyl (Oxindol)</p>  <p>2057
bis
2109</p> |
| <p>2. Indol</p>  <p>2038—2056</p> | <p>4. Isatin</p>  <p>2110—2144</p> |



- a) Fünfring unsubstituiert . . . 2188—2190
- b) „ „ in N substituiert . . . 2191—2195
- c) „ „ C „ . . . 2196—2210
- d) „ „ N u. C „ . . . 2211—2212



10. Thiazol 2216—2248



Naphthalinreihe.



I. Ein Naphthalinkern im Molekül.

1. Naphthalin mit einem Substituenten 2259—2281

2. Naphthalin mit zwei Substituenten:

- a) Hal. (C, N, O, S) 2282—2293
- b) C (C, N, O, S) 2294—2313
- c) N, N 2314—2329
- d) N, O 2330—2351
- e) N, S 2352—2389
- f) O, O 2390—2408
- g) O, S 2409—2440
- h) S, S 2441—2443

3. Naphthalin mit drei Substituenten:

- a) Hal. (C, N, O, S), (C, N, O, S) 2444—1451
- b) C, C, O 2452
- c) C, N, O 2453
- d) C, N, S 2454
- e) C, O, O 2455—2460
- f) C, O, S 2461—2471
- g) N, N, N 2472—2476
- h) N, N, O 2477—2478
- i) N, N, S 2479—2501
- k) N, O, O 2502—2506
- l) N, O, S 2507—2569
- m) N, S, S 2570—2601

- n) O, O, O 2602—2606
- o) O, O, S 2607—2633
- p) O, S, S 2634—2662

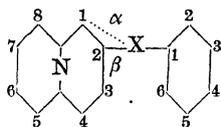
4. Naphthalin mit vier Substituenten:

- a) Hal., (Hal. C, N, O, S) 2663—2672
- b) C, C, O, O 2673—2674
- c) C, C, O, S 2675
- d) C, N, O, S 2676
- e) C, N, S, S 2677—2679
- f) C, O, O, S 2680—2682
- g) C, O, S, S 2683
- h) N, N, N, S 2684—2685
- i) N, N, O, O 2686—2694
- k) N, N, S, S 2695—2705
- l) N, N, S, S 2706
- m) N, O, O, O 2707—2708
- n) N, O, O, S 2709—2741
- o) N, O, S, S 2742—2758
- p) N, S, S, S 2759
- q) O, O, O, O 2760—2764
- r) O, O, O, S 2765—2783
- s) O, O, S, S 2784—2796
- t) O, S, S, S 2797
- u) S, S, S, S 2797

5. Naphthalin mit fünf Substituenten 2797—2808

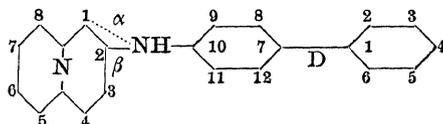
II. Naphthalin- und Benzolreste in offener Kette verbunden.

(Ketten, am Naphthalin mit C, N, O, S beginnend).



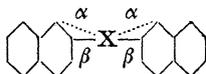
1. Bindung direkt	2809	5. X = —NH·CH ₂ —	2900—2901
2. X = —CH ₂ ·(CO)—	2810—2819	6. X = —NH·CH(CN)—	2902
3. X = —CO·NH—	2820—2826	7. X = —NH·CO—	2903—2909
4. X = —N·R—	2827—2899	8. X = —N:CH—	2910
a) R = H		9. X = —NH·CO·NH—	2911—2912
α) Benzol allein substituiert	2827—2838	10. X = —NH·CS·NH—	2913
β) Naphthalin allein substituiert	2839—2857	11. X = —N:N—	2914—2916
γ) Benzol und Naphthalin substituiert	2858—2873	12. X = —NH·SO ₂ —	2917—2922
δ) Phenyl und Naphthyl als Substituent	2874—2896	13. X = —O—	2923
b) R = CH ₃ , C ₂ H ₅	2897—2898	14. X = —O·CH ₂ —	2924
c) R = CHO	2899	15. X = —SO ₂ ·NH—	
		oder —SO ₂ ·O—(—SO ₂ —)	2925, 2926

III. Naphthalin und Diphenyl verbunden.



Bindung —NH— 2927—2928

IV. Zwei Naphthalinreste verbunden.



1. Bindung direkt	2829	6. X = —NH·C(CN):N—	2942—2943
2. X = —CH ₂ —	2930—2933	7. X = —NH·C(O)(S)(NH)·NH—	2944—2952
3. X = —CO·NH—	2934—2937	8. X = —NH·CH ₂ ·C(O)(H ₂)·NH—	2953—2954
4. X = —NH—	2938—2940	9. X = —O—	2995
5. X = —N:N—	2941		

V. Naphthalin und Fünfringe.

1. Acenapthen (C—C)	2956—2962	5. Naphthotriazol (N—N—N)	2973—2976
2. Naphtindol, -indoxyl, -isatin (C—C—N)	2963—2970	6. Naphthimidazol (N—C—N)	2977—2984
3. Naphthocumarin (C—C—O)	2971	7. Naphthoxazol (N—C—O)	2985
4. Naphthothionaphten (C—C—S)	2972	8. Naphthothiazol (N—C—S)	2986—2989
		9. Naphthotriazin (N—N—C—N)	2990—2992

VI. Naphthalin und Sechsringe.

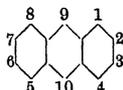
(Andere Ringsysteme).

1. Pyrenketon	2993	6. Naphtacridin	3013—3018
2. Perimidin	2994—3002	7. Dinaphtacridin	3019
3. Naphthocarbazol	3003—3006	8. Naphthophenazin	3020—3021
4. Naphthochinolin	3007—3011	9. Dinaphtazin	3022—3024
5. Naphthochinoxalin	3012	10. Thiodinaphtyloxyd	3025

Anthracenreihe.

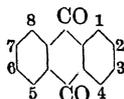
I. Ein Anthracenring im Molekül.

A. Anthracen



- a) Anthracen ohne, mit einem und zwei Substituenten 3026—3049
 b) „ „ mit drei und mehr Substituenten (Anthracen mit Benzolresten) . 3050—3064

B. Anthrachinon



1. Anthrachinon ohne und mit einem Substituenten:

- a) Substituent: Halogen oder mit C beginnend 3065—3104
 b) Substituent mit N beginnend 3105—3127
 c) „ „ O oder S beginnend 3128—3163

2. Anthrachinon mit zwei Substituenten:

- a) Hal., Hal. 3164—3166
 b) Hal., C 3167—3173
 c) Hal., N 3174—3197
 d) Hal., O(S) 3198—3205
 e) C, C 3206—3207
 f) C, N 3208—3216
 g) C, O(S) 3217
 h) N, N 3218—3249
 i) N, O 3250—3260
 k) N, S 3261—3267
 l) O, O 3268—3280
 m) O, S 3281—3288
 n) S, S(Se) 3289—3293

3. Anthrachinon mit drei Substituenten:

- a) Hal., Hal. (Hal., C, N, O, S) 3294—3303
 b) Hal., (C, N, O, S), (C, N, O, S) 3304—3322
 c) C, C, O(N) 3322—3323
 d) C, N, N 3323—3327
 e) C, O, O 3328—3329
 f) N, N, N 3330—3334
 g) N, N, O 3335—3337
 h) N, N, S 3338—3340
 i) N, O, O 3341—3343
 k) N, O, S 3344—3336
 l) O, O, O; O, O, S; S, S, S 3347—3361

4. Anthrachinon mit vier Substituenten:

- a) Mit Halogen 3362—3380
 b) Ohne Halogen 3381—3396

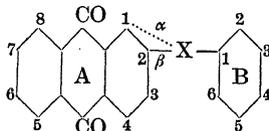
5. Anthrachinon mit fünf Substituenten

3397—3401

6. „ „ sechs „ 3402—3412

7. „ „ sieben und mehr Substituenten 3413—3429

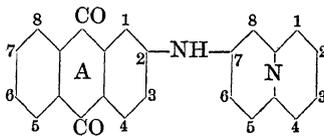
II. Anthrachinon- und Benzolreste in offener Kette verbunden.



- Additionsprod. 3430
 1. X = —CH₂— 3431—3434
 2. X = —CO— 3535
 3. X = —Ny— 3437—3468
 a) y = H 3437—3465
 b) y = CH₂, COOH 3466—3468
 4. X = —NH·CH₂— 3469
 5. X = —NH·CO— 3470—3472

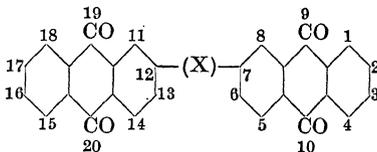
6. X = —NH·CO·CH:CH— 3473
 7. X = —NH·CO(CS)·NH 3474
 8. X = —NH·SO₂— (Imid durch CH₃ oder C₆H₅ subst.) 3475—3476
 9. X = —O—(—O·CH₂·CH₂·O—) 3477, 3478
 10. X = —O·CO— 3479
 11. X = —S—(—SO₂—) 3480—3483

III. Anthrachinon- und Naphthalin-, (Benzidin-, Piperidin-) Reste in offener Kette verbunden.



Bindung —NH— 3484—3487

IV. Anthrachinonreste direkt, in offener Kette und durch Ringe verbunden.



1. Direkt verbunden:

- a) Dianthranol Dianthron 3488—3490
b) Dianthrachiononyl . . . 3491—3500

2. Durch —X— verbunden:

- a) $\text{X} = \text{—NH—}$ 3501—3515
 α) Dianthrimide 3501—3513
 β) Tri-, Tetra-, Pentaanthrimide 3514, 3515
b) $\text{X} = \text{—N=N—}$ 3516
c) $\text{X} = \text{—NH}\cdot\text{CO(S)}\cdot\text{NH—}$. . . 3517—3519
d) $\text{X} = \text{—NH}\cdot\text{SO}_2\text{—}$ 3475
e) $\text{X} = \text{—O—(—O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O—)}$ 3520—3521
f) $\text{X} = \text{—S—}$ und $\text{—S}\cdot\text{S—}$. . . 3522—3529

3. Durch Ringe verbunden:

- a) Anthrachinoncarbaxol-derivat 3530
b) Anthrachinonfuran derivat 3531
c) Anthraflavon. 3532
d) Anthrachinonacridone und -thioxanthone 3533
e) Anthrachionazine . . . 3534, 3535
f) Anthrachinonoxazine 3536—3539
g) Dianthrachiononylendioxyd 3540

V. Anthrachinon und Ringe geschlossen verbunden.

a) Chinogruppen unverändert:

1. Anthrachinonindazole . . . 3541
2. Anthrachinonimidazole 3542—3547
3. Anthrachinonazimide . . . 3548
4. Anthrachinonoxazole . . . 3549
5. Anthrachinonthiazole 3550—3555
6. Anthrachinonnaphthaline (Naphthacenchinon, Naphthanthrachinon) 3556—3561
7. Anthrachinon-(di-)chinoline 3562—3564
8. Anthrachinoncarbazole . . . 3565
9. Anthraacridone 3566, 3567
10. Anthrachinonhydroazine . . . 3568
11. Anthrachinonthiazine . . . 3569
12. Anthrachinonphenanthridone 3570
13. Anthrachinonthioxanthone 3571—3573
14. Anthrachinonaether 3574

b) Chinogruppen in Reaktion:

1. Aceanthrenchinon . . . 3575—3576
2. Anthrapyrrole (Pyrrolanthrone) 3577—3579
3. Anthrapyrazole 3580
4. Anthrathiazole 3581—3582
5. Benzanthrone 3583—3599
6. Pyranthrene 3600
7. Pyranthridone 3601
8. Dibenzanthrone 3602, 3603
9. Anthrapyridone und -pyridanthrone 3604—3614
10. Anthrapyrimidine und -pyrimidone 3615—3618
11. Anthraisopyrimidone (Anthraketazine) 3619
12. Anthraacridine (Anthranaphthacridine) 3620—3625
13. Coeroxenderivate . . . 3626—3627

Phenanthrenreihe.

(Chrysen und Phenanthrolin).

Phenanthrenderivate . . . 3628—3634 | Chrysen, Phenanthrolin . . . 3635, 3636

Additional material from *Die Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation*, ISBN 978-3-662-23894-3, is available at <http://extras.springer.com>



Die Zahlen in eckigen Klammern sind Hinweise auf die fortlaufenden Nummern der linken Kolonne.

Benzol.

I. Ein Benzolkern im Molekül.

1. Benzol mit einem Substituenten.

a) Substituent = Halogen.

Cl, Br, J, F 1, 2, 3, 4

1	DRP. 219 242	<div style="text-align: center;"> $\text{Cl}(\text{Br})(\text{J})(\text{F})$ = $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} = 112, \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}, \text{C}_6\text{H}_5\text{J}.$ </div> <p>Halogenbenzole</p> <p>300 T. Benzol bei Gegenwart von je 1 T. Eisenchlorid und Eisenpulver mit 156 T. Chlor chlorieren, im Vakuum bei 80° abdestillieren. Bei der Fraktionierung resultieren 205 T. Chlorbenzol vom Sch.-P. 131°—133° und Vorläufe, die weiterchloriert werden. Schließlich gewinnt man in Summe 335 T. reines Monochlorbenzol, 24 T. Dichlorbenzol und 13 T. Gemenge. Verbraucht werden 230 T. Chlor, als Nebenprodukt gewonnen 115 T. Salzsäuregas. Ebenso $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$. — Vgl. auch A. P. I 180 964: Kontinuierliche Gewinnung von Chlorbenzol durch Behandlung einer Lösung von Chlor in Benzol mit Eisen.</p>
2	DRP. 280 739 Ber. 42, 764.	<p>2 T. Nitrobenzol mit $3\frac{1}{2}$ T. Thionylchlorid 9 St. auf 180°—200° erhitzen. Es bildet sich quantitativ Chlorbenzol. Evtl. noch im Kern vorhandene Sulfogruppen oder Wasserstoffatome aliphatischer Seitenketten werden ebenfalls glatt durch Chlor ersetzt. — Mono- und Dichlorbenzol ferner nach J. Am. Chem. Soc. 1914, 1007 aus Benzol und Königswasser.</p>
3	DRP. 123 746	<p>10 T. Benzol in 50 T. Benzin (0,7) lösen, mit 20 T. gepulvertem Jodschwefel (J_2S_2) und 160 T. Salpetersäure (1,34) im Wasserbade unter Rückfluß 2—3 St. erwärmen, die dunkle Benzinlösung abheben, mit Schwefeldioxyd vom Jodüberschuß befreien, das Benzin abdestillieren, das zurückbleibende Jodbenzol mit Wasserdampf übertreiben und über Kali fraktioniert destillieren. — Analog erhält man reines Brombenzol. — Über direkte Jodierung von Benzol mittels Jod und Salpetersäure, die den Wasserstoff des Kohlenwasserstoffes oxydierend selbst zu niederen Stickoxyden reduziert wird, während Jod an die freigewordene Stelle tritt (Benzol gibt so 75—78% Monojodbenzol) siehe J. Amer. Chem. Soc. 1917, 435.</p>
4	DRP. 96 153	<p>Fluorbenzol: 10 T. Anilin diazotieren, Diazochloridlösung mit 20 T. Flußsäure unter Rückfluß bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung vorsichtig erwärmen, neutralisieren, das Öl mit Wasserdampf übertreiben, fraktioniert destillieren. Aromatisch riechendes, stark lichtbrechendes Öl vom S.-P. 85°. — Ebenso Fluortoluol vom S.-P. 116°.</p>

b) Substituent, beginnend mit Kohlenstoff.

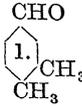
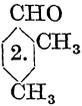
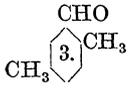
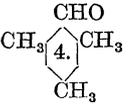
$\text{CH}_2\text{Cl}(\text{Br})$ 5, 6	$\text{CH}:(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 7	COCl 42, 1573
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 7	$\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COCH}_3$ 16	$\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ 43
CH_2CHO 8, 17, 32	$\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}(\text{R})$ 14—17	$\text{CO}\cdot\text{CN}$ 42
CH_2COOH 59	$\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COCH}_3$ 16	$\text{CO}\cdot\text{OH}$ 24, 44—55
CH_3CN 59	$\text{CH}:\text{NOH}$ 18	Anhydrid 1572—1575
CH_2NH_2 9	$\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$ 19	$\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ 56, 57
CH_2OH 10	$\text{CHOH}\cdot\text{CN}$ 19	$\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ 58
$\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{COOMe}$ 11	CHO 20—41, 308	$\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ 58
$\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{COCH}_3$ 12, 13	CN 59—61	$\text{CS}\cdot\text{SH}$ 62

5	DRP. 139 552	CH_2Cl <p style="text-align: center;">Benzylchlorid (Homologe)  = C₇H₇Cl = 126.</p> <p>Ein Gemenge von 200 T. Toluol und 180 T. Sulfurylchlorid unter Rückfluß gelinde kochen (Siedtemp. 103°, Badtemp. 120°) und die Reaktionsmasse fraktioniert destillieren, wobei die Hälfte des Toluols zurückgewonnen wird. Die andere Hälfte ist in Benzylchlorid um gewandelt. — Analog: m-Xylylchlorid C₆H₄ (1) CH₂Cl. (3) CH₃. S.-P. 195°—196° usw.</p> <p>Zur Erhöhung der Ausbeute und zur Regenerierung des Sulfurylchlorides werden die in der Hitze entweichenden Gase nach</p>
6	DRP. 160 102 DRP. 162 394	<p>in Oleum und nach</p> <p>in die nächste Charge des zu chlorierenden Kohlenwasserstoffes eingeleitet. — Über Herstellung von Benzylchlorid aus Toluoldampf mit soviel Chlor, als zur Verbindung mit 25—50% des Toluols ausreicht, bei einer den S.-P. des Toluols übersteigenden Temperatur siehe A. P. 1 202 040. Über Chlorierung mit Königswasser (Bildung von Benzylchlorid aus Toluol) siehe J. Am. Chem. Soc. 1914, 1007. — Über Benzylbromid (bis 95% Ausbeute) aus Toluol und Brom im Dunkeln bei 50° siehe Rec. trav. chim. 1908, 435. — Vgl. auch F. P. 483 623: Einwirkung von Chlor oder Brom auf Toluol in Gegenwart von Chloraten.</p>
7	DRP. 164 883	$\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ <p style="text-align: center;">Phenyläthylalkohol  = C₈H₉O = 121.</p> <p>Phenylmagnesiumbromid C₆H₅·MgBr mit Glykolmonochlorhydrin in ätherischer Lösung unter Kühlung umsetzen. Beim Abdestillieren des Äthers tritt abermalige Umsetzung ein, wobei die letzten Ätherreste und das entstandene Benzol verdampfen. Man erhitzt nun noch mehrere Stunden auf 100°, zersetzt die Masse mit Eis und verdünnter Schwefelsäure, wäscht den Alkohol mit Bicarbonatlösung und destilliert. Unter 13 mm Druck gehen bei 100°—104° 116 T. Phenyläthylalkohol, einer Ausbeute von 95% entsprechend, über. — Ebenso 1-Phenyl-2, 3-propandiol.</p>
8	DRP. 107 229	$\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ <p style="text-align: center;">Phenylacetaldehyd  = C₈H₈O = 120.</p> <p>α-Oxyphenylpropionsäure-β-lacton mit der 10-fachen Menge Wasser im Dampfstrom destillieren, das unten befindliche Öl im Vakuum fraktionieren; S.-P. 78° bei 11 mm Druck.</p>
9	DRP. 73 812 — Ber. 19, 748.	CH_2NH_2 <p style="text-align: center;">Benzylamin  = C₇H₉N = 107.</p> <p>Herst. aus Hydrobenzamid wie [1462].</p>
10	Anm. K. 53 583 Kl. 12 o 17. 6. 1913 Klever	CH_2OH <p style="text-align: center;">Benzylalkohol  = C₇H₈O = 108.</p> <p>Benzylchlorid im Gemenge mit Zink- oder Magnesiumhydroxyd mit viel Wasser in der Wärme behandeln.</p>
11	Anm. K. 55 933, Kl. 12 o 23. 8. 13 Klever	$\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{COMe}$ <p style="text-align: center;">Benzylformiat  = C₈H₈O₂ = 150.</p> <p>Wie [13] aus Benzylchlorid mit 1—1,2 Mol. Ameisensäurem Salz und 1,25—1,5 Mol. Ameisensäure für 1 Mol. Benzylchlorid.</p>
12	DRP. 41 507	$\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3$ <p style="text-align: center;">Benzylacetat  = C₉H₁₀O₂ = 150.</p> <p>300 T. Benzylchlorid + 200 T. geschmolzenes Natriumacetat + 400 T. Eisessig unter Rückfluß 30 St. oder unter Druck kürzere Zeit erhitzen. Eisessig abdestillieren (bis 140°), Rückstand mit Wasser waschen, rektifizieren. S.-P. 208°—212°.</p>

13	Anm. K. 52 559, Kl. 12 o 11. 9. 12 Klever Ebenso kann man gewinnen.	1 Mol. Benzylchlorid mit 1,1—1,2 Mol. essigsäurem Salz und 1 Mol. Eisessig unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser kochen, kalt vom Benzylacetat filtrieren, den Eisessig als Acetat wiedergewinnen und regenerieren. — Nach einer weiteren Anmeldung (K. 55 597) reduziert man den Eisessig noch weiter bis auf 0,1 Mol. auf 1 Mol. Benzylchlorid. nach Anm. K. 57 193 die Benzylester anderer niederer Fettsäuren gewinnen.
14	DRP. 17 467 und Zus. 18 232 E. P. 3330/80 F. P. 138 275	$\text{CH:CH}\cdot\text{COOH}$ <p style="text-align: center;">Zimtsäure (Substitutionsprodukte)  = C₉H₈O₂ = 148.</p> 1 T. Benzalchlorid C ₆ H ₅ ·CH·Cl ₂ + 2—3 T. geschmolzenes, feingepulvertes Na- oder K-Acetat im Autoklaven oder unter Rückfluß 10—20 St. auf 180°—200° erhitzen. Produkt in Wasser verteilen, mit Natronlauge schwach alkalisch stellen, Dampf einleiten, Rückstand heiß filtrieren, Filtrat mit Salzsäure fällen, kalt die Zimtsäure abfiltrieren, waschen, pressen, trocknen, destillieren oder aus Wasser oder Spiritus umkrystallisieren. — Analog die Halogen- und Nitrozimtsäuren .
15	DRP. 18 064 E. P. 289/81 F. P. 140 742	30 T. Benzalchlorid + 90 T. wasserfreies Bleiacetat 6 St. auf 120° bis 140° erhitzen, dann mit 30 T. wasserfreiem Na-Acetat noch 18 bis 20 St. auf 180°—220° weitererhitzen. Schmelze mit Wasser auskochen, aus dem Rückstand mit 30 T. Soda + 300 T. Wasser die Zimtsäure extrahieren. — Analog die Halogen- und Nitrozimtsäuren .
16	DRP. 21 162 A. P. 276 888 E. P. 3218/81 F. P. 149 934 — DRP. 20 255	15 T. Benzylidenaceton (hergestellt nach Ber. 14, 2471 aus Benzaldehyd, Aceton und verd. Natronlauge) + Lösung von 48 T. Brom in 650 T. Natronlauge (4%) im Wasserbad gelinde erwärmen. Wenn unterbromige Säure verschwunden, vom Bromoform trennen, wässrige Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzen, aus geschiedene Zimtsäure aus Wasser oder Sprit umkrystallisieren. Analog substituierte Zimtsäuren .
17	DRP. 53 671 F. P. 204 686 Ber. 23, 976	$\text{CH:CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ <p style="text-align: center;">Zimtsäureäthylester  = C₁₁H₁₂O₂ = 176.</p> In 5—6 Mol. alkoholfreien Essigester (in Eiswasser gekühlt) die einem Atom entsprechende Menge feingeschnittenes, metallisches Natrium eintragen und langsam Benzaldehyd einfließen lassen. Wenn bei stetiger Reaktion das Natrium verschwunden ist, mit der dem Natrium äquivalenten Menge Essigsäure versetzen, verdünnen, ölige Esterschicht abtrennen, mit Calciumchlorid trocknen, Essigester im Wasserbad abdestillieren, Rückstand frakt. rektifizieren. S.-P. 260°—275°. — Liefert nach Veröff. der Ind. Ges. Mülhausen 1913, 805 in Methylalkohol bromiert, ein gelbes Dibromid, das mit Ätzkali in den Dioxyzimtsäureester übergeht. Aus seinem Oxyllacton (mit H ₂ SO ₄ neutralisieren) entsteht ein Öl, das mit Soda in den mit Dampf flüchtigen Phenylacetaldehyd C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·CHO übergeht.
18	DRP. 114 195 Ber. 32, 3492; 33, 1441	CH:NOH <p style="text-align: center;">Benzaldoxim (Hom. u. Subst.-Prod.)  = C₇H₇NO = 121.</p> Darstellung aromatischer Aldoxime durch Einwirkung von Knallquecksilber bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Chlorwasserstoffgas auf Kohlenwasserstoffe oder Phenole: In 40 T. Benzol 40 T. Knallquecksilber und hierauf langsam 35 T. Aluminiumchlorid eintragen, wobei die Temperatur bei 30°—40° gehalten wird. Benzol abgießen, den Kuchen zerreiben, in Eiswasser eintragen, ausäthern, aus der ätherischen Lösung durch Schütteln mit konz. Kochsalzlösung das Quecksilberchlorid entfernen, ätherische Lösung mit konz. Alkalilauge ausschütteln, alkalische Lösung verdünnen, mit Tierkohle kochen und Kohlendioxyd einleiten. Ausbeute 11 T. — In analoger Weise: o- und p-Toluyldoxim aus Toluol, Resoreylaldoxim (OH) ₂ C ₆ H ₃ ·CH:NOH (Sch.-P. 196°) aus Resorcin, Orcinaldoxim (CH ₃)(OH) ₂ C ₆ H ₃ ·CH:NOH (Sch.-P. 199°—200°) aus Orcin, Pyrogallaldoxim (OH) ₃ C ₆ H ₂ ·CH:NOH (Sch.-P. 203°—204°) aus Pyrogallol und Phloroglucinaldoxim (OH) ₃ C ₆ H ₂ ·CH:NOH aus Phloroglucin. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (10—20%) werden aus den Aldoximen die entsprechenden Aldehyde gewonnen.

19	DRP. 85 230 — Ber. 4, 980	$\text{CH}\cdot\text{OH}\cdot\text{COOH}$ <p style="text-align: center;">Mandelsäure  = C₈H₈O₃ = 152.</p> <p>Benzaldehyd mit konz. Bisulfitlauge schütteln, die Bisulfitverbindung abpressen, mit Sprit waschen, mit Wasser anschlämmen, mit Cyankali (Theorie mit geringem Überschuß) in konz. wässriger Lösung versetzen. Das ausgeschiedene Mandelsäurenitril C₆H₅·CHOH·CN (gelbes Öl) möglichst schnell von der wässrigen Lösung trennen, mit Salzsäure kurz kochen (starke Reaktion!) und die abgeschiedene Mandelsäure abfiltrieren.</p>
CHO <p>Benzaldehyd (Homologe und Substitutionsprodukte)  = C₇H₆O = 106.</p> <p>a) Durch Oxydation aliphatischer Seitenketten.</p>		
20	DRP. 101 221 A. P. 613 460 E. P. 22 121/97 F. P. 276 258 — Ber. 33, 464	Z. B.: 300 T. Toluol (Xylole reagieren noch leichter) + 700 T. Schwefelsäure (65%) langsam mit 90 T. Mangansuperoxydpulver oxydieren. Temperatur etwa 40°. Dampf einleiten und das Destillat (Benzaldehyd und Toluol) wie üblich trennen. Nach
21	Zus. DRP. 107 722	arbeitet man unter Vermeidung eines Überschusses an zu oxydierender Substanz in der Weise, daß man z. B. zur Gewinnung des Toluylaldehyds 5 T. Xylol mit 120 T. Schwefelsäure (65%) und 17,5 T. regeneriertem Mangansuperoxyd (60%) bei 20° in der im Hauptpatent angegebenen Weise oxydiert. — Analog werden 25 T. p-Kresolmethyläther mit 2930 T. Wasser vermenzt und mit 400 T. Schwefelsäure (66°) und 290 T. trockenem Mangansuperoxyd (60%) bei 20° oxydiert, worauf man 125 T. Benzin zusetzt, um die Produkte zu lösen. Das Filtrat scheiden. Es bilden sich zwei Schichten, von welchen die obere Anisaldehyd C ₆ H ₄ (1) CHO·(4) OCH ₃ ist. Über die Bisulfitverbindung reinigen.
22	DRP. 127 388 A. P. 698 355 E. P. 22 887/00 F. P. 306 071	300 T. Toluol mit 150 T. Nickel- oder Kobaltoxyd 5—6 St. im Wasserbad erhitzen, vom Metall abfiltrieren und das Filtrat über die Bisulfitverbindung aufarbeiten. — Analog o-Nitrobenzaldehyd .
23	DRP. 158 609	0,03 T. Toluol + 1 T. Schwefelsäure (60%) bei 60° mit 0,2 T. Cerdioxyd (67%) (erhalten durch Glühen des Sulfates) versetzen, auf 90° erhitzen, bis rein weißes Cersulfat entstanden ist, Dampf einleiten, Destillat fraktioniert destillieren und so Toluol und Benzaldehyd (Ausbeute 35%) trennen. Daneben entstehen Tolylphenylmethan und Anthrachinon . Ähnlich Phthalsäure und Naphthochinon aus Naphthalin und Anthrachinon aus Anthracen.
24	DRP. 175 295 A. P. 780 404 — DRP. 163 813	Oxydation von Methylkohlenwasserstoffen mittels Mangansuperoxydsulfat, das man durch elektrolytische Oxydation des Mangansulfates erhält. Namentlich zur Gewinnung von Benzaldehyd und Benzoesäure .
25	DRP. 189 178 F. P. 323 916	Oxydation von Toluol in schwefelsaurer Lösung mittels Manganoxydsalzen oder deren Doppelsalzen, die nach der Oxydation auf elektrolytischem Wege wieder regeneriert und dann gleich weiterverwendet werden können: $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}.$ Analog werden Chinone erhalten.
26	DRP. 239 651	Kohlenwasserstoffdämpfe mit Luft über dunkelrotglühende Kontaktmassen leiten, die durch Glühen von Chrom- oder doppelchromsaurem Ammon erhalten werden. 100 g Xylol geben so 30—40 g Toluylaldehyde .
27	Anm. B. 68 720, Kl. 12 o 5. 9. 15 Badische	Aus Benzylalkohol (bzw. allgemein aus den entsprechenden Alkoholen) mit Wasserstoff abspaltenden Katalysatoren in der Wärme, wobei man die H-Abspaltung unter vermindertem Druck oder unter Verdünnung der Dämpfe der zu spaltenden Substanz mit einem indifferenten Gas bei gewöhnlichem Druck vornimmt.

b) Nach der Friedel-Crafts'schen Methode.

28	DRP. 98 706 E. P. 13 709/97 F. P. 268 168	Kohlenoxyd und Salzsäure (= Wirkung von Ameisensäurechlorid) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupferchlorür mit Kohlenwasserstoffen zur Reaktion bringen. So werden gewonnen: Benzaldehyd, ferner p-Toluylaldehyd (S.-P. 204°) aus Toluol, 3, 4-Dimethylbenzaldehyd (1) (S.-P. 226°) aus o-Xylol, 2, 4-Dimethylbenzaldehyd (2) (S.-P. 215°—216°) aus m-Xylol, 2, 5-Dimethylbenzaldehyd (3) (S.-P. 220°) aus p-Xylol, 2, 4, 6-Trimethylbenzaldehyd (4) (S.-P. 237°) aus Mesitylen.		
				
29	DRP. 126 421 — Ber. 30, 1622 Ch. Z. Bl. 1901, I, 1226	Benzol bei Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen und Brom- oder Jodaluminium mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Chlor- oder Bromwasserstoffs gas behandeln. Benzaldehyd wie üblich abscheiden. — Siehe auch die Benzaldehydgewinnung nach A. P. 1 321 959.		
30	DRP. 281 212 — Ber. 30, 1622	In Mischung von 100 Vol.-T. Benzol und 45 T. Aluminiumchlorid etwas Salzsäuregas einleiten, sodann bei 40°—50° unter Rühren oder Schütteln mehrere Stunden unter einem Druck von 90 Atm. Kohlenoxyd einpressen. Ausbeute 30 T. Benzaldehyd. — Analog aus Toluol p-Toluylaldehyd und aus Chlorbenzol p-Chlorbenzaldehyd .		
31	DRP. 99 568 E. P. 19 204/97 F. P. 270 334 und Zus. — Ber. 31, 1149	Aus Kohlenwasserstoffen und Phenoläthern entstehen mit Blausäure und Salzsäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Imide $\text{ArH} + \left[\text{Cl} - \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{NH} \end{array} \right] \rightarrow \text{Ar} \cdot \text{CH} = \text{NH} + \text{HCl},$ die mit Säuren in Ammoniak und Aldehyd zerfallen. So p-Toluylaldehyd aus Toluol, 3, 4-Dimethylbenzaldehyd aus o-Xylol, 2, 4-Dimethylbenzaldehyd aus m-Xylol, 2, 5-Dimethylbenzaldehyd aus p-Xylol, 4-Methoxybenzaldehyd (S.-P. 248°) aus Anisol.		

c) Aus Halogenkohlenwasserstoffen, seitenkettenhalogenisiertem Toluol, Benzylverbindungen.

32	DRP. 157 573 — Ber. 41, 2217	24 T. Magnesiumspäne mit 157 T. Brombenzol in 200 T. wasserfreiem Äther unter Kühlung am Rückflußkühler zu der Verbindung $\text{Mg} \begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ vereinigen, diese Ätherlösung unter Kühlung in eine Lösung von 222 T. Ameisensäureäthylester in 200 T. wasserfreiem Äther fließen lassen, Eis und etwas Säure (zur Lösung der Magnesiumverbindung) zugeben, ätherische und wässrige Schicht trennen und erstere zur Gewinnung des Benzaldehydes mit Bisulfit schütteln oder fraktioniert destillieren. — Ebenso Phenylacetaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ aus 180 T. Ameisensäuremethylester in 200 T. abs. Äther mit der aus 24 T. Magnesium, 126,5 T. Benzylchlorid und 200 T. Äther dargestellten komplexen Verbindung $\text{Mg} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}.$
33	DRP. 268 786 — Ber. 44, 1542	Benzylchlorid (oder substituierte Benzylchloride) mit wässriger oder Spritlösung von Hexamethylentetramin kochen. Dabei bilden sich zunächst Additionsverbindungen, die man beim Arbeiten in niedrig siedenden Lösungsmitteln (Chloroform) isolieren kann, um sie dann erst mit Dampf zu zerlegen. Statt des fertigen Tetramins kann man auch ein Gemisch von 6 T. Formaldehyd und 4 T. Ammoniak verwenden. — Z. B.: 12,5 T. Benzylchlorid und die Lösung von 14 T. Hexamethylentetramin in 400 Vol.-T. Sprit (60%) 5—6 St. unter Rückfluß sieden, 200 T. Wasser zusetzen, den Sprit abdestillieren und den Benzaldehyd mit Dampf übertreiben. — Analog die Tolyl-, Xylaldehyde, Äthyl-, Propyl- usw. Benzaldehyde , ferner Salicylaldehyd $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO}) \cdot 2(\text{OH})$ aus o-Kresylchloridcarbonat $(\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl})$. Erwärmt man 37 T. Xyllylbromid mit einer Lösung von 28 T. Hexamethylentetramin in 280 T. Tetrachlorkohlenstoff $\frac{1}{2}$ St., so erhält man das Additionsprodukt in 70% Ausbeute, das mit der 5-fachen Wassermenge $\frac{1}{2}$ St. gekocht in den Aldehyd übergeht.

34	DRP. 11 494	Wie [45] aus Benzodichlorid, Eisessig und Chlorzink.
35	DRP. 20 909	2 Mol. Benzylchlorid + 1 Mol. Benzalchlorid + 6-fache Menge Wasser + 2 Mol. Braunstein unter Rückfluß kochen; fertigen Aldehyd mit Dampf übertreiben.
36	DRP. 82 927 Zus. 85 493	Wie [46] aus Benzalchlorid.
37	DRP. 91 503 A. P. 575 237 E. P. 10 689/96 F. P. 258 051	100 T. Benzylanilin + 500—1000 T. Wasser, kochend mit der Lösung von 50 T. Bichromat und 165 T. Salzsäure (21°) in 200 T. Wasser oxydieren. Destillat auf Benzaldehyd verarbeiten. Siehe auch [290]. Analog <i>o</i> - und <i>p</i> -Nitrobenzaldehyd. — Vgl. Zus. DRP. 92 084 ; In neutraler oder schwach alkalischer Lösung [291, 308].
38	DRP. 110 173 — Ber. 30, 3121	27,3 T. Dibenzylanilin (-toluidin, -xylydin) in 300 T. Schwefelsäure (20%) eintragen, Dampf einblasen (absteigender Kühler) und zugleich die Lösung von 40 T. Natriumbichromat in 200 T. Wasser zufließen lassen. Der Benzaldehyd geht über. Analog <i>o</i> - und <i>p</i> -Nitrobenzaldehyd.
39	Anm. C. 6876. 12 23. 6. 98 Cohen E. P. 13 214/97 F. P. 268 902	Aromatische Alkohole bzw. ihre Substitutionsprodukte in Chloroformlösung mit Stickstofftetroxyden behandeln.

Isolierung und Reinigung der Aldehyde.

40	DRP. 124 229 — Ann. 247, 325	1000 T. eines Gemenges von Benzaldehyd und Toluol werden mit 1000 T. einer 10%igen Lösung von naphthionsaurem Barium (oder dem Erdalkalisalz einer anderen aromatischen Aminocarbon- oder Aminosulfosäure) mehrere Stunden gemischt; das weiße Kondensationsprodukt wird abfiltriert, gewaschen und daraus der Benzaldehyd mit Dampf übergetrieben. Ebenso können <i>m</i> - und <i>p</i> -Toluylaldehyd, <i>o</i> -Chlorbenzaldehyd und <i>o</i> -Nitrobenzaldehyd isoliert werden.
41	DRP. 154 499 — Ann. 85, 183	100 T. Rohprodukt der Toluoloxydation (mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, 60% Toluol und 40% Benzaldehyd enthaltend) bei 15° mit 400 T. Wasser verrühren, 25—30 T. schweflige Säure in die Emulsion leiten, Toluol abtrennen, die wässrige Schicht zur Entfernung der schwefligen Säure allmählich auf 100° erwärmen und kalt den Benzaldehyd vom Wasser trennen. Ebenso wird Rohnitrobenzaldehyd (aus <i>o</i> -Nitrobenzylalkohol durch saure Oxydation erhalten) und Rohanisaldehyd (aus Anisöl durch Oxydation erhalten) gereinigt.
42	DRP. 146 690 A. P. 752 947 F. P. 328 120 — Ber. 15, 1116	<p style="text-align: center;">COCl</p> <p style="text-align: center;">Benzoylchlorid  = C₇H₅ClO = 140.</p> <p>(Aus Benzylacetat nach DRP. 41 065). — 170 T. chlorsulfonsaures Natrium mit 150 T. wasserfreiem benzoesaurem Natrium bis zum Abddestillieren des Benzoylchlorides erhitzen. Chlorsulfonsaure Salze erhält man durch Behandeln der betreffenden Metallchloride mit Chlorsulfonsäure bei schließlich 150°. — Benzoylcyanid C₆H₅·COCN nach Ber. 41, 4169.</p>
43	DRP. 268 786 — Ber. 44, 1542	<p style="text-align: center;">COCH₃</p> <p style="text-align: center;">Acetophenon  = C₈H₈O = 120.</p> <p>Eine wässrige oder verdünnt alkoholische Lösung gleicher Teile α-Chloräthylbenzol C₆H₅·CHCl·CH₃ und Hexamethylentetramin kochen.</p>
44	DRP. 109 122 E. P. 7867/99 F. P. 287 934. — Ber. 43, 1938	<p style="text-align: center;">Benzoessäure (Homologe und Substitutionsprodukte)</p> <p style="text-align: center;">COOH</p> <p style="text-align: center;"> = C₇H₆O₂ = 122.</p> <p>Steinkohlenteer-Leicht- und -Mittelöle werden so fraktioniert, daß eine möglichst zwischen 160° und 240° siedende Fraktion entfällt, die man zunächst mit kalter verdünnter Natronlauge (1,1 spez. Gewicht) von den Phenolen befreit, worauf im Rückstand das Benzonitril mit Natronlauge (1,4 spez. Gewicht) verseift und aus der wässrigen alkalischen Lösung die Benzoessäure gefällt wird.</p>

45	DRP. 11 494 E. P. 2878/80 F. P. 137 419 Zus. DRP. 13 127	Benzotrichlorid + 2 Mol. Eisessig + einige Prozent Chlorzink mischen (Salzsäureabspaltung). Beim Erhitzen destilliert Acetylchlorid über, Benzoesäure bleibt zurück. 1 Mol. Essigsäure durch 1 Mol. essigsaures Zink ersetzt, gibt nur Acetylchlorid, keine Salzsäureabspaltung. Statt Essigsäure 2 Mol. essigsaures Zink gibt Essigsäureanhydrid. Chlorzink evtl. ersetzbar durch Antimontrichlorid oder Kupferchlorid oder die betreffenden Bromide. Nach verwendet man auch andere Metallsalze ($ZnSO_4$), Metalloxyde und Metalle.
46	DRP. 82 927 Zus. 85 493	Aus Benzotrichlorid, Wasser und geringen Mengen einer Kontaktsubstanz (metallisches Eisen, Eisenbenzoat) evtl. unter Zusatz von Alkali.
47	DRP. 101 682	Durch Hydrolyse der bei der Saccharinfabrikation als Nebenprodukt erhaltenen Benzoesäuresulfoderivate mit überhitztem Wasserdampf bei Gegenwart überschüssiger konz. Schwefelsäure.
48	DRP. 136 410	86 T. 1-Nitronaphthalin (oder 94 T. eines Gemenges von 1, 4- und 1, 2-Nitronaphthol) mit 500 T. Natronlauge (27°) im Autoklaven 2—3 St. auf 170° , dann weitere 2—3 St. auf 250° erhitzen. Bei 80° methylorangearauer stellen, mit Dampf die Benzoesäure übertreiben, den Rückstand von Nebenprodukten (50%) abfiltrieren und das Filtrat zur Krystallisation des sauren phthalsäuren Natriums eindampfen.
49	DRP. 138 790 A. P. 702 171 Zus. DRP. 139 956	10 T. 2-Naphthol + 90 T. Ätznatron oder 80 T. Ätzkali + 90 T. Kupferoxyd + wenig Wasser als dicken, eingetrockneten Brei bis zur Umwandlung des Kupferoxydes in Kupferoxydul auf 240° — 270° , oder 20 T. 2-Naphthol + 100 T. Natronlauge (50%) + Mangansuperoxydpaste (15 T. MnO_2 enthaltend) in einem Rührkessel eindampfen und 12 St. unter Luftdurchleiten auf 225° — 250° erhitzen. Mit möglichst wenig Wasser das überschüssige Ätznatron auslaugen, den Rückstand in Wasser lösen, filtrieren, das Filtrat mit Salzsäure annähernd neutralisieren, mit Kohlensäure das unveränderte 2-Naphthol fällen, filtrieren, das Filtrat konzentrieren, mit Schwefelsäure erhitzen und die abgehobenen Säuren (10—15% Benzoe-, 85—90% Phthalsäure) destillieren. Bei höherer Temperatur oder mit 1-Naphthol entsteht mehr Benzoesäure. Nach erhält man beim Extrahieren eines unter Druck auf 250° — 260° erhitzten Gemenges von 3,6 T. 2-Naphthol, 8,5 Vol.-T. Natronlauge (27°) und 14 T. Kupferoxyd mit Nitrobenzol ein in Wasser und Alkali unlösliches Zwischenprodukt vom Sch.-P. 241° , das mit mehr Alkali und Kupferoxyd weiter erhitzt ebenfalls Phthal- und Benzoesäure gibt. Nach dem weiteren
50	Zus. DRP. 140 999	wird das Verfahren ferner angewendet auf 1-Nitroso-2-naphthol allein oder im Gemenge mit 1-Nitro-4-naphthol, 1-Nitronaphthalin, 1- oder 2-naphthalinsulfosaurem Natrium und Neville-Winthersche Säure, mit Eisen- oder Kupferoxyd, auch mit Mangan- und Bariumsuperoxyd.
52	DRP. 175 295 Vgl. F. P. 498 295	Wie [24] aus 30 T. Benzaldehyd, 500 T. Mangansuperoxydsulfatlösung (0,9% Sauerstoff) mehrere Stunden im Dampfbad oder auch in einer Operation vom Toluol ohne Isolierung des Aldehyds.
53	DRP. 236 489	Anchloriertes Toluol (2 Mol. Benzyl- und 1 Mol. Benzalchlorid enthaltend) allmählich in die kochende Lauge von 5 Mol. Chlorkalk (100%) und 4 Mol. Schlammkreide in der 100—200-fachen Wassermenge (auf Chlorkalk berechnet) einfließen lassen; wenn eine Probe mit Salzsäure kein Chlor mehr entwickelt, mit Dampf unverändertes Material abblasen, die Lauge filtrieren und im Filtrat die Benzoesäure mit Salzsäure fällen. Vgl. DRP. 311 051 : Toluoloxydation mit Chromschwefelsäure.
54	DRP. 216 091	1 T. Toluol und 5 T. Salpetersäure (17°) im Steinguttopf im emaillierten oder mit Aluminium ausgekleideten Eisenautoklaven auf 120° bis 150° erhitzen, bis der Druck nicht mehr steigt, kalt den Inhalt zur Entfernung der als Nebenprodukt entstandenen Nitroverbindungen reduzieren und die Benzoesäure von der Lösung der Salze der Aminoverbindungen filtrieren. Die Metallwand des Autoklaven soll sich während der Operation mit einer schützenden Schicht überziehen.
55	DRP. 261 775	Toluoldämpfe in feiner Verstäubung durch ein 85° — 100° warmes Gemenge von 130 g Chromsäure und 300—400 g Schwefelsäure im Liter Wasser leiten, die Toluol-Benzoesäurelösung abheben und mit Dampf trennen. Ausbeute 70—90% Benzoesäure (vom Toluolgewicht). — Vgl. schließlich Ber. 41, 2723.

56	DRP. 11 494	COOC_2H_5 <p style="text-align: center;">Benzoesäureäthylester (Homologe) $\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2 = 150$.</p> <p>Wie [45] aus Äthylalkohol, Benzotrichlorid und Chlorzink.</p>
57	DRP. 268 621	Salze der aromatischen Carbonsäuren unter Zusatz zumeist sehr kleiner Mengen Pyridin, Chinolin, Anilin, Dimethylanilin usw. mit Alkoholhalogeniden erhitzen.
58	DRP. 117 267 — Ann. 298, 286; 301, 95	$\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3$ <p style="text-align: center;">Benzoylacetat $\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3 = 164$.</p> <p>12 T. Benzoesäure + 12 Vol.-T. wasserfreies Pyridinbasen(-Spritdenaturierungs-)gemisch in 30 Vol.-T. Chloroform lösen, unter Kühlung 8 T. Acetylchlorid zugeben, nacheinander mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser ausschütteln, Lösungsmittel abtreiben. Es hinterbleibt das Acetat als Öl. Ebenso aus 28 T. Benzoylchlorid, in das man unter Kühlung ein Gemenge von 12 T. Essigsäure und 16 T. Pyridin einträgt. Wie oben verarbeiten, Öl im Vakuum destillieren, Benzoylacetat geht unter 17 mm Druck bei 125°—140° über. — Analog: Benzoylkohlensäureester $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ (12 T. Benzoesäure, 11 T. Chlorkohlensäureester, 1 Vol.-T. Pyridin, 10 T. Natriumbicarbonat und Chloroform); Dibenzoylcarbonat $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ (12 T. Benzoesäure, 12 Vol.-T. Chinolin in Chloroform und Lösung von 5 T. Phosgen in Toluol); Salicylsäurediäthylcarbonat $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$; Zimtsäuremethylecarbonat $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ u. a.</p>
59	DRP. 259 363 E. P. 28 647/12 F. P. 456 086 — Ber. 6, 419	CN <p style="text-align: center;">Benzonitril (Hom. u. Subst.-Prod.) $\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_7\text{H}_5\text{N} = 103$;</p> <p>In einem Kessel mit Rührwerk und Fraktionsaufsatz werden 40 T. Maschinenöl + 20 T. Eisen auf 280° erhitzt und 10 T. Diphenylthioharnstoff in kleinen Anteilen eingetragen. Das Reaktionsprodukt (Benzonitril und Anilin) destilliert kontinuierlich ab; aus dem Destillat wird das Amin mit Salzsäure extrahiert, aus der sauren Aminlösung der gelöste Teil des Nitrils mit Wasserdampf abgetrieben und mit der Hauptmenge vereinigt und das Nitril fraktioniert destilliert. Ausbeute: 54%. Gibt verseift Benzoesäure.</p> <p>Analog aus Di-o-(m-, p-)tolylthioharnstoff: o-(m-, p-)Tolunitril (aus diesem durch Verseifung o-(m-, p-)Tolylsäure), aus Di-m-xylylthioharnstoff: m-Xylylnitril (aus diesem die Xylylsäure vom Sch.-P. 126°), aus Di-p-methoxyphenylthioharnstoff: p-Methoxybenzonitril (1) (p-Methoxybenzoesäure, Sch.-P. 184°), aus Di-p-chlorphenylthioharnstoff: p-Chlorbenzonitril (2) (p-Chlorbenzoesäure, Sch.-P. 236°), aus Dibenzylthioharnstoff: Phenylacetnitril (3) (Phenyllessigsäure, Sch.-P. 76°).</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> CN 1. $\text{O} \cdot \text{CH}_3$ </div> <div style="text-align: center;"> CN 2. Cl </div> <div style="text-align: center;"> CH_2CN 3. </div> </div> <p>Statt Eisen kann auch Kupferpulver verwendet werden.</p>
60	DRP. 259 364 — Ber. 7, 222; 7, 817; 7, 523	<p>Oder man geht von den Senfölen aus und verfährt wie folgt: In einem Kessel mit Rührwerk und Fraktionsaufsatz werden 100 T. Maschinenöl (oder 17 T. Anthracen) und 40 T. Eisen oder Kupferpulver auf 290° erhitzt und 10 T. Phenyl-(o-Tolyl)-senföl innerhalb 5—6 St. eingetragen. Das gebildete Nitril destilliert kontinuierlich ab und wird durch fraktionierte Destillation gereinigt. Ausbeute: 79,5% bei o-Tolunitril 60%.</p> <p>Analog o- und m-Tolunitril aus o- bzw. m-Tolylsenföl, m-Xylylnitril (daraus m-Xylylsäure vom Sch.-P. 126°) aus m-Xylylsenföl, p-Methoxybenzonitril aus p-Methoxyphenylsenföl und p-Chlorbenzonitril aus p-Chlorphenylsenföl.</p>
61	DRP. 293 094	44 T. Chlorbenzol (bzw. andere im Kern chlorierte Benzolderivate, wenn es sich um Herstellung anderer Nitrile handelt), 14 T. feinstgemahlenes wasserfreies Ferrocyancalcium, 6 T. Fullererde und 1 T. Kupferpulver werden im geschlossenen Gefäß 20 St. auf 300°—320° erhitzt. Das Benzonitril wird vom unveränderten Chlorbenzol durch fraktionierte Destillation getrennt.

62	DRP. 214 888 Ber. 39, 3219; 40, 1303; 40, 1725	Dithiobenzoensäure (Substitutionsprodukte) CSSH  = C ₇ H ₆ S ₂ = 154.
<p>106 T. Benzaldehyd zu einem Gemenge von 100 Vol.-T. rohem Wasserstoffpersulfid und Chlorzink allmählich unter Rühren zusetzen, etwas kühlen, weiter Chlorzink zugeben, solange sich die Masse hierbei noch erwärmt, dann mit Dampf den unveränderten Aldehyd abblasen, den harzartigen Rückstand kalt pulvern, mit konz. Natronlauge erhitzen, die intensiv gelbe Na-Salzlösung vom Schwefel abfiltrieren, das Filtrat ansäuern und die Dithiobenzoensäure abfiltrieren. Dunkelviolettrot, rasch verharzendes Öl; gibt gut kristallisierende Blei-, Quecksilber-, Wismut-, Eisensalze, die starke Eigenfarbe haben.</p> <p>Analog: Zu einem Gemenge von 80 Vol.-T. Wasserstoffpersulfid + 300 Vol.-T. Benzol (Verdünnungsmittel) + 50 T. Chlorzink nach und nach 80 T. Salicylaldehyd und nochmals 50 T. Chlorzink zugeben. Man erhält Dithiosalicylsäure C₆H₄1(CSSH)2(OH), aus Petroläther orangefarbige Nadeln vom Sch.-P. 46°—50°. Auf ähnliche Weise ist Dithioanissäure: C₆H₄(CSSH)(OCH₃) darstellbar.</p>		

c) Substituent, beginnend mit Stickstoff.

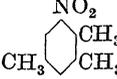
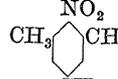
NO	63, 139	NH·CH(COOH)·R(COOH·R)	N(C ₂ H ₅)·(CH ₂ ·CH ₂ ·OH)	94, 130
NO ₂	64—68		N(C ₂ H ₅)·(CH ₂ ·COOH)	131
NH ₂	69—82	NH·CO·CH ₃	N(CH ₃)·(CH ₂ CN)	132, 133
NH·Me	83—87	NH·CO·CH ₂ Cl	N(C ₂ H ₅)·(CH ₂ CN)	112
Basen-Formald.-Verb.	88—91	NH·CO·CH ₂ NH ₂	N(CH ₃)·(CH ₂ ·SO ₃ H)	133
NH·CH ₃ (C ₂ H ₅)	92, 93	NH·NO ₂	N(C ₂ H ₅)·(CH ₂ ·SO ₃ H)	134
NH·CH ₂ ·CH ₂ ·OH	94	NH·NH·R	N:CH·CH ₂ Cl	135
NH·CH ₂ ·CH(CH ₃)(CN)	95	NH·NH·Me	N:CO	136
NH·CH ₂ ·CO·CN	112	NH·NH·CHO	Pyrazolonderivate	138
NH·CH ₂ ·COOH(R)	96—101	NH·OH	N(NO)·(OH)	139
NH·CH ₂ ·CN	110—114	NH·SO ₃ H	N:SO	140
NH·CH ₂ ·SO ₃ H	114	N(Na)(CH ₃)	N ₂ Cl	139
NH·CH(CH ₃)(CN)	112, 115	N(Na)(COCH ₃)	N ₂ ·S·CH ₂ ·COOH	155
		N(C ₂ H ₅)·(C ₂ H ₅)(R)	N(Cl)(CH ₃) ₃	141

63	DRP. 110 575 DRP. 105 857 Ber. 32, 124; 32, 1672; 32, 3625 Z. angew. 1898, 845	Nitrosobenzol (Homologe)  = C ₆ H ₅ NO = 107. In 20 T. Schwefelsäure (66°) unter Kühlung 18 T. feingepulvertes Kaliumpersulfat innerhalb einer Stunde eintragen, die Masse in 80 bis 100 T. Eiswasser lösen, mit fester Soda neutralisieren, Lösung von 3 T. Anilin in 150 T. H ₂ O zugeben: Grünfärbung und Ausscheidung von Nitrosobenzol. Abfiltrieren und zur Reinigung mit Dampf destillieren. Wenn das Amin (bei Herstellung von Homologen) in Wasser unlöslich ist, arbeitet man in Essigsäure oder in einem indifferenten Lösungsmittel.
----	--	--

64	DRP. 201 623	Nitrobenzol (Homologe)  = C ₆ H ₅ NO ₂ = 123. Nitrobenzol- und Nitronaphthalinengewinnung in besonderer Apparatur bei gleichzeitigem und kontinuierlichem Zufluß von Nitriersäure und Kohlenwasserstoff.
----	---------------------	--

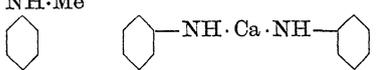
65	DRP. 287 799	Nitrierverfahren, bei dem z. B. Benzol und Nitrierflüssigkeit im Gegenstrom in Berührung treten, und der fertige Nitrierkörper den Raum verläßt, während am anderen Ende das Rohgut eintritt und die erschöpfte Nitrierflüssigkeit abgelassen wird.
----	---------------------	---

66	DRP. 207 170	Benzoldampf mit Luft gemischt durch eine im Sandbad liegende Röhre leiten, die mit dem aus Luftstioxyd und Zinkoxyd gebildeten Salz gefüllt und auf 300°—350° erhitzt ist. Es destilliert reinstes Nitrobenzol. Ebenso wird Toluol nitriert, wobei jedoch eine um 70° höhere Temperatur erforderlich ist. Man erhält 11% m- und 89% o-Nitrotoluol.
----	---------------------	--

67	DRP. 212 906 Zus. DRP. 214 887 Zus. DRP. 242 731	<p>Ein Gemenge von Nitroxylolen, Nitroäthylbenzol, Nitropseudo-cumol  und Nitromesitylen  entsteht beim Nitrieren von Solventnaphtha (Teerfraktion 120°—175°, wiederholt mit Natronlauge und Schwefelsäure gereinigt). Nach zerlegt man die Solventnaphtha durch fraktionierte Destillation in einzelne Fraktionen, die für sich nitriert, nach Art der Bestandteile vorwiegend feste oder ölige Nitrokörper liefern. Nach arbeitet man statt mit Schwefelsäure mit Oleum und Salpetersäure.</p>
68	DRP. 221 787 löst sich in dem	In ein Gemisch von Benzol und Salpeter bei 60°—80° Schwefelsäure (90—96%) allmählich einfließen lassen. Das gebildete Bisulfat freigewordenen Wasser und bewirkt gleichmäßige Nitrierung.
69	DRP. 204 951 E. P. 3966/08 F. P. 397 485 J. pr. 48, 465 Angew. Chem. 29, I, 239 Ausbeute: 80%.	<p style="text-align: center;">Anilin (Homologe)  = C₆H₇N = 93.</p> <p>a) Aus Halogenverbindungen mit NH₃ oder Aminen. 200 T. Chlorbenzol + 600 T. Ammoniak (25%) + 25 T. Kupfervitriol im Autoklaven 20 St. auf 200° erhitzen und das Anilin isolieren. — Über Bildung des Anilins aus Benzol und NH₃ s. Ber. 50, 541.</p>
b) Durch Reduktion von Nitroverbindungen mit Metallen oder Metallsalzen.		
70	DRP. 43 230 abgeschiedenen Öle,	100 T. Nitrobenzol bei 130° mit 100 T. einer wässerigen, bei 103° siedenden Calciumchloridlösung und 100 T. Zinkstaub reduzieren. Die Azoxybenzol und Anilin werden durch Destillation im Vakuum getrennt.
71	DRP. 127 815 E. P. 25 100/01 F. P. 313 599	3,81 T. Kupferpulver mit 6 T. konz. Salzsäure und 12,3 T. Nitrobenzol innig verrühren. Unter Wärmeentwicklung erfolgt quantitativ Bildung von Anilin. Das Kupfer wird elektrolytisch wiedergewonnen. — Ebenso m-Phenylendiamin aus 16,8 T. m-Dinitrobenzol, 7,62 T. Kupfer und 12 T. Salzsäure.
72	DRP. 283 413 Anm. A. 4594 26. 3. 96 Wülfig	Nitrobenzol mit dem nach DRP. 282 234 erhaltenen Zinkschwamm reduzieren, der gegenüber dem Zinkstaub mit dem wechselnden Zinkgehalt von 82—89% den Vorteil gleichmäßiger Zusammensetzung besitzt. Aus dem mit Eisen oder anderen Metallen und Säure erhaltenen, mit überhitztem Dampf auf 140° erhitzten Reduktionsgemenge destilliert man die Basen nach statt mit Wasserdampf im Vakuum über. Unter 50 mm Druck siedet Anilin bei 100°.
c) Durch Reduktion von Nitroverbindungen mit Wasserstoff und Kontaktsubstanz.		
73	DRP. 139 457 F. P. 312 615	Die betreffenden Nitroverbindungen in Dampfform zugleich mit Wasserstoff oder schwefelwasserstofffreiem Wassergas über 200° (Nickel) bis 350° (Kupfer) heißes Metall leiten. Nach
74	Zus. DRP. 263 396 Ebenso wirken	Gemische von Silber und Gold (5:2%), von Silber und Nickel oder Kupfer usw. verwendet man Gold oder Silber als Katalysatoren. Z. B.: Nitrobenzoldampf und überschüssigen Wasserstoff über 230°—250° heiße Bimssteinstücke leiten, auf denen Silber oder Gold niedergeschlagen ist.
75	Anm. B. 71 732 Kl. 12q 1. 12. 1913 Brochet	Nitro-, Azoxy-, Azo- oder Hydrazoverbindungen geschmolzen oder sonst in flüssiger Form unter Druck bei mäßiger Temperatur mit Unedelmetall-Katalysatoren kräftig rühren und Wasserstoff durchleiten bzw. einpressen. Nach einer Zusatzanmeldung werden noch alkalisch wirkende Stoffe beigeetzt.

76	DRP. 273 322 A. P. 1 124 776 F. P. 462 006	Nitrobenzoldampf mit Wassergas oder Wasserstoff im Überschuß durch eine heiße, mit Eisenoxydul oder -oxyduloxyd beschickte Röhre treiben.
77	DRP. 282 492	In 120° warmes Nitrobenzol Wasserdampf und Wasserstoff leiten und das Gas-Dampfgemenge durch ein mit feinverteiltem Nickel beschicktes, 120° heißes Rohr durchleiten, wobei die Geschwindigkeit des Gasstromes so zu regeln ist, daß das am Ende des Rohres austretende Anilin kein Nitrobenzol mehr enthält.
78	DRP. 282 568 und Zus. DRP. 283 449 E. P. 13 149 u. 15 334/14	Man leitet Nitrobenzoldampf und Wasserstoff bei etwa 200° über einen getrockneten, dann im Wasserstoffstrom bei 180°—220° reduzierten Teig aus 130 T. Bimsstein, 20 T. Natriumsilicatlösung (40%), 24,3 T. Kupfercarbonat, 2,7 T. Zinkcarbonat und etwas Wasser. Die Reduktion zu Anilin ist quantitativ.
79	DRP. 281 100	In ein mit 31 T. Nitrobenzol, 40 T. Wasser und einigen Eisendrehspänen beschicktes Druckrohr zuerst Kohlensäure bis zu 30 Atm., dann Wasserstoff bis zum Gesamtdruck von 90 Atm. einpressen, erwärmen bis zu einem Druck von 200 Atm. und weitererhitzen, bis der Druck bei 330°—350° auf etwa 130 Atm. gesunken ist. Die Reduktion ist beendet, wenn das Sinken des Druckes aufhört. Ausbeute: 95%. — Vgl. A. P. 1 237 828: Reduktion mit 1 Vol. Dampf und 3 Vol. Kohlenoxyd bei Gegenwart eines Katalysators.

d) Durch Reduktion von Nitroverbindungen mit schwefelhaltigen Reduktionsmitteln.

80	DRP. 144 809	123 T. Nitrobenzol mit Natriumdisulfidlösung (aus 240 T. kryst. Schwefelnatrium, 200 T. Wasser und 32 T. Schwefel) 12 St. unter Rückfluß kochen, Öl abziehen, waschen, im Vakuum destillieren und die Thiosulfatlauge zur Krystallisation einengen. Vgl. [1637, 1914].
81	DRP. 175 582 F. P. 362 985 Ber. 39, 3561	Oder man reduziert Nitrobenzol (aber auch Indigearmin, Paranitranilinrot usw.) mit einem Gemenge von Schwefeldioxyd (Bisulfit und Salzsäure) und Formaldehyd. Es entsteht Hydrosulfit, das die Reduktion bewirkt (Ätzverfahren).
82	DRP. 282 531	Zur Extraktion des Anilins und anderer Reduktionsprodukte aromatischer Nitrokörper verwendet man als Extraktionsmittel den ursprünglichen Nitrokörper. Z. B. extrahiert man mit Anilin gesättigtes Wasser mit demselben Volumen Nitrobenzol, läßt absitzen, führt die untere Schicht ab und behandelt die zurückbleibende wässrige Schicht abermals mit Nitrobenzol. Das anilinhaltige Nitrobenzol wird dann der Reduktion zugeführt.
83	DRP. 205 493 — Ber. 18, 2156 DRP. 122 544	Anilin-Metallverbindungen (homologe Metallarylimide) $\text{NH}\cdot\text{Me} \quad \text{NH}\cdot\text{Ca}\cdot\text{NH}$ 
		In 50 T. trockenes Ätzkalipulver bei 200° 11,5 T. metallisches Natrium einrühren und langsam unter Rückfluß 47,5 T. Anilin zufließen lassen. Sehr reaktionsfähige, braune Krystallmassen, die mit Wasser das Amin rückbilden. Analog die Alkaliverbindungen von o-Toluidin und Monomethylanilin .
84	DRP. 207 981	In 250 T. trockenes Anilin bei 175°—180° 3—4 T. gepulvertes Zinn-Natrium und weiter 32 T. metallisches Natrium eintragen. Wenn die Gasentwicklung beendet ist, das überschüssige Anilin im Vakuum abdestillieren. Es hinterbleibt hygroskopisches Anilinnatrium . Nach
85	Zus. DRP. 215 339 A. P. 903 588 E. P. 11 335/08 F. P. 392 405	trägt man zu demselben Zweck in 300 T. 140° heißes Anilin 0,1—0,2 T. Nickeloxyd oder Kupfercarbonat oder Kobaltoxyd usw. und weiter in Portionen 45 T. metallisches Natrium ein. Die Na-Base wie im Hauptpatent isolieren. — Ebenso Natrium-o-toluidin und Natriummonomethylanilin : $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{Na})(\text{CH}_3)$.
86	DRP. 283 597	1 Mol. Anilin mit $\frac{1}{2}$ Mol. Calciumhydrid unter Ausschluß von Wasser und Luft etwa 6 St. bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung sieden. Das spröde, sehr oxydable Reaktionsprodukt ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$) ₂ Ca dient zu Kondensationsreaktionen. Analog die Äthylanilin-, Toluidin-, Naphthylamin-, Diphenylamin- und Phenylhydrazin-Calciumverbindungen .

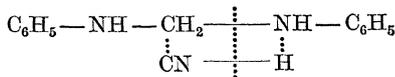
87	DRP. 287 601 Anm. K. 11 488, Kl. 12 4. 10. 94 Kinzlberger — Ber. 11, 831; 25, 1936 DRP. 66 737	100 T. Anilin mit 5 T. Aluminiumspänen auf 150°—160° erhitzen, bis unter Wasserstoffentwicklung und freiwilliger Erwärmung auf den Siedepunkt die Reaktion vor sich geht. Nach dem Abkühlen erstarrt die Masse zu groben Krystallen von der Zusammensetzung $(C_6H_5NH)_3Al \cdot 3 C_6H_5NH_2$. Werden statt 5 T. Aluminium 30 T. genommen, so erstarrt die Masse schon in der Wärme zur Verbindung $(C_6H_5NH)_3Al$. 93 T. Anilin mit 24 T. Magnesiumspänen unter Zusatz von etwas gepulvertem Natriumamid unter Rückfluß gekocht, bis die Masse fest geworden ist, gibt die entsprechende Magnesiumverbindung. Analog die Toluidin-, Naphthylamin-, Methylanilin-, Benzidin-, Aminophenol- usw. Aluminium- und Magnesiumverbindungen . Die Verbindungen dienen zu Kondensationsreaktionen.
Basen-Formaldehydverbindungen		
88	Anm. K. 11 488, Kl. 12 4. 10. 94 Kinzlberger — Ber. 11, 831; 25, 1936 DRP. 66 737	2 Mol. Base in der 6fachen Menge konz. Schwefelsäure lösen, 1 Mol. Formaldehyd (40%) zugeben. In Wasser gießen, neutralisieren. Amorphe Körper, Sch.-P. unscharf unter 100°. Sind diazotierbar, wie die ursprünglichen Basen. Von den hergestellten Produkten aus o-Toluidin, Naphthylamin und Toluidin ist das Sulfat des letzteren das leichtlöslichste. Die z. B. nach Ann. 302, 352 (vgl. Ber. 18, 3302; J. pr. 36, 227; Ann. 256, 288) erhaltenen Basen-Formaldehydverbindungen, von denen z. B. jene aus p-Toluidin und Formaldehyd in einer leicht (Nadeln vom Sch.-P. 127°—128°) und in einer schwer löslichen Modifikation (Sch.-P. 225°—227°, Zersetzung) erhalten wurden, sind weiterer Umwandlungen fähig. So gewinnt man nach
89	DRP. 121 506 — DRP. 87 934 DRP. 95 184 F. P. 303 772 Ber. 17, 657; 18, 3302; 31, 3251	aus 30 T. anhydroformaldehydanilin und 60 T. Eisessig bei höchstens 25° ein bei 143° schmelzendes, in Krystallen sublimierendes Produkt vom Sch.-P. 177°—178°, das 12 St. mit der 10fachen Wassermenge gekocht ein gelbes Pulver ohne festen Schmelzpunkt liefert. Wird in der Färberei als Solidogen zur Lackbildung mit Baumwollfarbstoffen verwendet. Ein ähnliches, ebenfalls Färbereizwecken dienendes Produkt erhält man nach
90	DRP. 122 474 F. P. 301 450	z. B. aus 16 T. salzsaurem m-Xylidin, 60 T. Wasser + 16 T. konz. Salzsäure, + 8 T. Formaldehyd (40%). Die entstandene Lösung scheidet in 48 St. ein dickes, rotgelbes Öl ab, das man von der wässrigen Schicht trennt und sodaalkalisch mit Dampf vom Xylidin befreit. Das spröde Harz läßt sich kalt pulvern und ist in verdünnter warmer Salzsäure gelb löslich. p-Toluidin, p-Chloranilin und andere p-substituierte Basen verhalten sich ähnlich. Die mutmaßliche Konstitution ist wie folgt angegeben: <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \\ CH_2 \quad \diagdown \quad \diagup \quad CH_2 \\ \quad \quad \quad \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \quad N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \\ CH_2 \end{array}$ </div> <div style="text-align: center;">bzw.</div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} N \cdot C_6H_4(CH_3)_2 \\ \\ CH_2 \quad \diagdown \quad \diagup \quad CH_2 \\ \quad \quad \quad \\ (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N \quad N \cdot C_6H_4(CH_3)_2 \\ \\ CH_2 \end{array}$ </div> </div>
91	Anm. P. 9784, Kl. 12 23. 3. 99 Prud'homme E. P. 9435/98 F. P. 274 473 — F. P. 289 482	Mit Formaldehyd und Bisulfit oder SO ₂ geben Amine, z. B. Anilin, o-Toluidin, Naphthylamin, p-Nitranilin, Naphthionsäure, Sulfanilsäure und Aminonaphtholsulfosäure G, bzw. Benzidin und Homologe, p-Phenylendiamin, m-Azoxytoluidin usw., beständige, den Aldehydbisulfitverbindungen ähnliche Amin-Anhydroformaldehyd-Bisulfitadditionsprodukte , die nicht oder bzw. nur halb diazotierbar sind. — Über Diazotierung arom. Amine siehe A. P. 1 320 443.
92	DRP. 75 854 F. P. 212 506	<div style="text-align: center; margin-bottom: 10px;"> $NH \cdot CH_3$  $= C_7H_9N = 107.$ </div> <p style="text-align: center;">Methylanilin (homologe Monoalkylbasen)</p> <p>20 T. Anilin mit 22 T. rohem, methylalkoholhaltigem Formaldehyd (30%) und 5 T. Natronlauge (40°) mischen. Es erfolgen: Trübung, Erwärmung, Ölabscheidung. Sofort mit 30 T. Zinkstaub und 200 T. Wasser gut verrühren und unter Zufließenlassen von 45 T. Natronlauge (40°) auf 70°—90° erwärmen, bis eine vom Zinkstaub abgegangene Probe sich in Essigsäure klar löst. Mit Dampf die Basen übertreiben, Methylanilin vom Anilin trennen. — Über Reinigung des technischen Monoäthylanilins s. Ber. 38, 3876.</p>

93	DRP. 112 177 A. P. 778 772 E. P. 13 956/04 F. P. 350 002 — Ber. 17, 677; 22, 2092 J. pr. 44, 17	93 T. Anilin mit 200 T. p-Toluolsulfosäureäthylester ($\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ [1866]) auf 100° erhitzen. Nach Beendigung der Reaktion erstarrt die Schmelze zum Krystallkuchen von p-toluolsulfosäurem Äthylanilin (neben etwas Diäthylanilin und Anilinsalz), aus dem man mit Alkalien das Äthylanilin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ gewinnt. Mit 186 T. p-Toluolsulfosäuremethylester in Benzollösung erhält man ebenso Methylanilin. Das Verfahren bietet den Vorteil, daß man ohne Druckgefäße auskommt.
94	DRP. 163 043 A. P. 778 772 E. P. 13 956/04 F. P. 350 002 — Ber. 17, 677; 22, 2092 J. pr. 44, 17	$\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ <p style="text-align: center;">ω-Oxyäthylanilin (Homologe) $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO} = 137$.</p> <p style="text-align: center;">186 T. Anilin + 200 T. Wasser + 80 T. Glykolchlorhydrin 2 St. unter Rückfluß kochen, alkalisch stellen und das überschüssige Anilin mit Dampf abtreiben. Aus 159 T. anthranilsaurem Natrium erhält man ebenso Oxyäthylanilin-o-carbonsäure (Umlösen in verdünnter Soda-lösung und Fällung mit Salzsäure, aus Benzol Nadeln vom Sch.-P. 143°), aus 242 T. Monoäthylanilin Äthoxyäthylanilin, aus 214 T. o-Toluidin Oxyäthyl-o-toluidin (farbloses Öl vom S.-P. 285°—286°) usw.</p>
95	DRP. 157 710 Ber. 25, 2023; 31, 2699 DRP. 117 924	$\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{CN}}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">β-Cyanpropylanilin $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2 = 160$.</p> <p style="text-align: center;">26 T. salzsaures Anilin + 14 T. Cyankali (98%) feinst gemahlen in 50 T. Äther ein-tragen, auf einmal 12 T. Aceton zugeben und weiter noch zur Reaktionsbeschleunigung 2 T. Wasser. Nach längerem Stehen bilden sich Krystalle vom Sch.-P. 93°. In Ligroin-lösung ist kein Wasserzusatz nötig. Identisch mit dem in Ber. 15, 2040 beschriebenen Nitril.</p>
96	DRP. 163 515 Ber. 10, 2047; 23, 1987; 25, 2270	<p style="text-align: center;">Phenylglycin (Salze, Ester Homologe)</p> $\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ <p style="text-align: center;">$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2 = 151$.</p> <p style="text-align: center;">a) Aus Anilin und Chloressigsäure.</p> <p style="text-align: center;">140 T. Monochloressigsäureamylester mit 160 T. Anilin 5 St. im Wasserbade, dann auf 150° erhitzen, das salzsaure Anilin mit Wasser extrahieren. Aus Benzol weißliche, nachdunkelnde Blätter des Phenylglycinamylesters, Sch.-P. 37°—39°; in Wasser unlöslich. 18 T. des Esters mit 11 T. Natronlauge (Abfallauge 32%) kochen, bis das Öl verschwunden ist (Amylalkohol auffangen), das Na-Salz in Wasser lösen und mit verdünnter Salzsäure, solange ein Niederschlag entsteht, das Phenylglycin fällen. Ausbeute: 97,66%.</p>
97	DRP. 167 698 E. P. 9774/06 — DRP. 88 433, DRP. 127 178	10 T. Chloressigsäure in 10 T. Wasser lösen und unter Kühlung 8 T. Kalkhydrat eintragen, eine Mischung von 10 T. Sprit und 30 T. Anilin zurühren und bis zur völligen Umsetzung erwärmen, Sprit und Anilin mit Dampf abblasen, kalt das ausgeschiedene Kalksalz abfiltrieren. Dieses verwandelt man mit der berechneten Sodamenge in das Na-Salz, engt ein und setzt mit der berechneten Menge Salzsäure das Phenylglycin in Freiheit.
98	DRP. 169 358 A. P. 818 341 E. P. 5564/05 F. P. 352 311	Man erhitzt 100 T. Chloressigsäure mit 500 T. Anilin (evtl. noch mit 200 T. Wasser) 3 St. unter Rückfluß auf 100°, destilliert im Vakuum das Wasser ab, versetzt mit Natronlauge, treibt die aus dem salzsauren Anilin freigewordene Base mit Dampf über, verseift das erstarrte Phenylglycinanilid unter Druck bei 140°, treibt das Anilin ab und dampft zur Trockne.
99	DRP. 175 797 E. P. 9700/06	620 T. Nitrobenzol + 1000 T. Gußspäne + 70 T. Anilin auf 70° erwärmen, eine Lösung von 470 T. Chloressigsäure in 1000 T. Wasser in zuerst 50°, schließlich 90° heißen Portionen allmählich so zufließen lassen, daß die Reaktionsmasse in lebhaftem Sieden bleibt, noch 2 St. auf 98°—100° erwärmen, mit einer Lösung von 600 T. Soda neutralisieren, Anilin mit Dampf abtreiben, filtrieren, den Rückstand mit Wasser erschöpfend extrahieren, das Filtrat auf 3000 Vol.-T. einengen und das Phenylglycin mit Säure fällen. — Analog Tolyglycin .

100	DRP. 177 491	472 T. Chloressigsäure in eine 90°—100° warme wässrige Suspension von Ferrohydroxyd (1250 T. Eisenchlorür in Wasser lösen und mit der entsprechenden Menge Natronlauge oder Soda fällen und 300 T. Kochsalz zufügen) eintragen, rasch 510 T. Anilin zufließen lassen, 1½ St. unter Rückfluß kochen, das abfiltrierte Phenylglycineisensalz kalt waschen, in wässriger Suspension mit Natronlauge zerlegen, das überschüssige Anilin abtreiben und das Filtrat mit Säure fällen.
101	DRP. 194 884	In ein kochendes Gemenge von 100 T. Wasser und 50 T. Calciumcarbonatpulver eine Mischung von 93 T. Anilin und 122,5 T. Chlor-essigester einfließen lassen und wenn die Kohlendioxidentwicklung beendet ist, den Phenylglycinester von der Chlorcalciumlauge abheben.
102	Anm. C. 17 285, Kl. 12q 19. 7. 1912 Weiler ter Meer	Äquivalente Mengen Anilin (usw.) und Chloressigsäure in warmer wässriger Lösung unter allmählichem Zusatz säurebindender Mittel zur Reaktion bringen, so daß die Lösung bis zum Schluß höchstens schwach alkalisch bleibt.
103	DRP. 244 825 F. P. 322 536	400 T. Anilin auf 80°—90° erhitzen, dazu langsam unter Rühren eine Lösung von 200 T. Chloressigsäure in 100 T. Wasser und eine heiße Lösung von 100 T. Soda in 350 T. Wasser derart einfließen lassen, daß die Reaktion bis zuletzt schwach sauer bleibt. Kurze Zeit weiter-erhitzen, nach Erkalten das Anilinsalz des Phenylglycins abfiltrieren, waschen und in das Alkalisalz überführen.
104	DRP. 244 603 A. P. 1 011 500 E. P. 3980/11 F. P. 426 123	Bei 130° gewonnene Schmelze von 350 T. Anilin, 100 T. Chlor-essigsäure und 200 T. Xylol, die 100 T. Phenylglycylanilinsalz und 119 T. Anilid enthält, bei 90°—95° mit 350 T. Natronlauge (11,8%) oder der äquivalenten Menge Soda-, Pottasche-, Calciumhydroxyd- oder Calciumcarbonatlösung bzw. Suspension versetzen, das gebildete Öl warm von der Kochsalz- (bzw. Kalium- oder Calciumchlorid-) Lösung trennen und un-mittelbar mit 109 T. Kalilauge (50%) in Phenylglyceinkalium überführen. Zur Her-stellung der Salze des Phenylglycins (oder anderer organischer Säuren, z. B. aus Acetamid, Benzamid, Benzonitril usw.) kann man zur Ersparnis der teuren kaustischen Alkalien in folgender Weise verfahren:
105	DRP. 169 186	66 T. Phenylaminoacetonitril mit 300—400 T. Wasser, 35 T. Pott- asche (oder Soda) und 15 T. gelöschtem Kalk kochen. Wenn die NH ₃ -Entwicklung beendet ist und der Kalk als Carbonat abgeschieden wurde, filtrieren und das Filtrat im Vakuum zur Trockne dampfen. Statt der Carbonate lassen sich auch die Oxalate verwenden.

b) Auf anderen Wegen.

106	DRP. 64 909	Durch Reduktion der Phenyl- bzw. Tolyloxaminsäure, ihrer Na- Salze, Ester oder Amide mit Zinkstaub, Natriumamalgam, Eisenspänen usw. in wässriger Lösung. Z. B.: 10 T. Phenylloxaminsäure in 200 T. kochendem Wasser lösen, bei 50° + 30—40 T. Zinkstaub. Nach 3—4-tägigem Stehen bei 50° die Zinksalz- lösung vom Metall abgießen, Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entzinken, Filtrat bis zur Krystallisation eindampfen.
107	DRP. 135 332 F. P. 315 940	75 T. Formaldehyd (40%) mit einer wässrigen Lösung von 50 T. Cyannatrium (98%) unter Kühlung mischen und eine Lösung von 93 T. Anilin in Sprit zugeben. Homogene Mischung anwärmen, wenn die Ammoniakentwicklung beendet ist, den Sprit abdestillieren und die Lösung zur Trockne dampfen. — Analog Tolyl- , Xylol- und Naphthylaminoessigsäure .
108	DRP. 145 376	186 T. Anilin + 200 Vol.-T. Sprit + 5 Vol.-T. Natronlauge (30%) + 80 T. Formaldehyd (37,9%) erwärmen. Es bildet sich Methylen- dianilin (C ₆ H ₅ NH) ₂ CH ₂ , in dessen siedende Lösung man dann 132 Vol.-T. einer heißen, wässrigen Cyankaliumlösung (49,3%) einfließen läßt. Nach ½ St. Sprit abdestillieren, Anilin abtreiben und die Lösung des phenylaminoessigsäuren Salzes zur Trockne dampfen. 90% Ausbeute.



109	DRP. 199 624 A. P. 894 149 E. P. 13 176/07 F. P. 379 830	140 T. Dichlorvinyläthyläther ($C_2HCl_2 \cdot OC_2H_5$, nach F. P. 375 167 und E. P. 5014/07 leicht zugänglich), 300 T. Anilin und 100 T. Wasser 24 St. unter Rückfluß kochen, unverändertes Anilin mit Dampf abtreiben, den Rückstand, bestehend aus 10% Phenylglycinanilid und 90% Phenylglycinester , trennen. — Ebenso mit 230 T. Dibromvinyläthyläther, 300 T. Anilin und 300 Vol.-T. Sprit (85%) 12 St. im Autoklaven bei 150°. — Oder: 140 T. Dichlorvinyläthyläther, 100 T. Anilin, 100 T. Wasser und 5 T. konz. Salzsäure kochen, bis Kongo gebläut wird, so viel Kreide zugeben, daß nur $\frac{9}{10}$ T. des salzsauren Anilins gespalten werden, 24 St. weiterkochen und wie oben aufarbeiten.
110	DRP. 132 621 E. P. 16 420/01 F. P. 313 872	<div style="text-align: center;"> $NH \cdot CH_2CN$ ω-Cyanmethylanilin  = $C_6H_5N_2 = 132$. </div> <p>Ber. 25, 2020; 31, 2714</p> 105 T. Anhydroformaldehydanilin mit 500 T. Natriumbisulfitlösung (40°) auf 80° bis zur Lösung erwärmen, durch einstündiges Kochen das überschüssige Schwefeldioxyd verjagen, bei 50° einfließen lassen in eine Lösung von 75 T. Cyankalium in 300 T. Wasser, das gebildete Nitril nach dem Erstarren von der wässrigen Lösung trennen. Reaktion: $C_6H_5N \cdot CH_2 + HSO_3Na = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$, dieses + KCN = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. — Analog Cyanmethyoltoluidin , Cyanmethylylidin . Die Anhydroformaldehydanilin-(toluidin-, -xyloidin-)bisulfitverbindung ist auch in beständiger Form in weißen Krystallblättern durch Abkühlen der auf 80° erwärmten Lösung erhaltbar.
111	DRP. 138 098 A. P. 701 044 E. P. 19 998/01 F. P. 314 860 F. P. 315 268	9,3 T. Anilin mit einer wässrigen Lösung von 5,7 T. Glykolsäurenitril (OH)— CH_2 —CN im Wasserbade digerieren, bis das Anilin verschwunden ist; das abgeschiedene, erstarrende Öl aus Äther + Ligroin umkrystallisieren, Sch.-P. 42°—43°. Gibt verseift Phenylglycin . — Analog o- und p-Tolylaminoacetonitril $C_6H_4-(1)CH_3-(2)NH \cdot CH_2CN$ und $C_6H_4-(1)CH_3-(4)NH \cdot CH_2CN$ und daraus die beiden Tolylglycine .
112	DRP. 142 559 A. P. 715 680 E. P. 4434/02 J. pr. 65, 188	1 T. salzsaures Aminoacetonitril ($HCl \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$) in 2 T. Wasser lösen, mit 1 T. Anilin und 1 T. Sprit vermischen, die klare Lösung mehrere Stunden im Wasserbade erwärmen, Sprit abdestillieren und das abgeschiedene Öl mit Salzsäure waschen. Das in der Kälte zu farblosen Krystallen erstarrte Anilidoacetonitril aus Äther umkrystallisieren. Sch.-P. 43°. — Aus 18,5 T. salzsaurem Aminoacetonitril und 21,4 T. p-Toluidin entsteht ebenso p-Toluidoacetonitril , Sch.-P. 61° (gibt mit Schwefelsäure das Amid $C_6H_4-(1)CH_3-(4)NH \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, Sch.-P. 168°), ferner aus Äthylanilin: Äthylanilidoacetonitril $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \langle C_2H_5 \\ CH_2 \cdot CN \end{matrix}$, Sch.-P. 24°; aus α -Aminopropionitril $CH_3-CH(NH_2) \cdot CN$ und Anilin: α-Anilidopropionitril $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH \begin{matrix} \langle CH_3 \\ CN \end{matrix}$, Sch.-P. 92°; aus α -Amino-Phenylacetonitril $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CN$ und Anilin: Phenylanilidoessigsäurenitril $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH \begin{matrix} \langle C_6H_5 \\ CN \end{matrix}$, Sch.-P. 84°—85°. Schließlich erhält man [373] aus 30,8 T. salzsaurem Aminoacetonitril und 53 T. anthranilsaurem Natrium: <div style="text-align: center;"> $NH \cdot CH_2CN$ ω-Cyanmethylanthranilsäure  </div>
113	DRP. 151 538 Ber. 25, 2028	9,3 T. Anilin + 6,5 T. Cyankali (100%) + 7,5 T. Formaldehyd (40%) + 12 T. Salzsäure (30%) oder: 13 T. salzsaures Anilin + 7,5 T. Formaldehyd + 6,5 T. Cyankali oder: 9,3 T. Anilin + 13,5 T. Blausäure (20%) + 7,5 T. Formaldehyd in 150—200 T. Wasser lösen. Erwärmt findet Ölabscheidung statt. Wenn das Öl erstarrt ist, filtrieren und aus Äther + Ligroin umkrystallisieren; Sch.-P. 43°.
114	DRP. 157 909 DRP. 157 840	75 T. Formaldehyd (40%) und 260 T. Bisulfitlösung (40%) kurze Zeit im Wasserbade erwärmt geben Formaldehydbisulfit. 93 T. Anilin eintragen, kurze Zeit auf 90° erwärmen, die erhaltene Lösung des Na-Salzes der Methylanilin-ω-sulfosäure mit der Lösung von 70 T. Cyankali (95%) in 200 T. Wasser vermischen und das ausgeschiedene ω -Cyanmethylanilin abfiltrieren. — Analog ω-Cyanmethyl-o- und p-toluidin und ω-Cyanmethylylidin . Bei Herstellung des ω-Cyanmethyl-2-naphthylamins muß vor der Zugabe der Cyankalilösung zur Lösung des Na-Salzes des ω-Sulfomethyl-2-naphthylamins etwa entstandenes Naphthacridin abfiltriert werden. — Vgl. DRP. 157 617 [1510, 1515, 1516, 2902]: Eintragen von Anhydroformaldehydanilin in wässrige Blausäure, 2 St. im Wasserbade sieden, erstarrtes Nitril von der Flüssigkeit filtrieren.

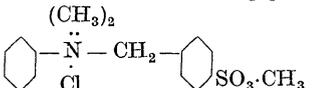
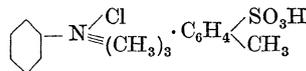
115	DRP. 157 910 Zusatz zu DRP. 157 909 — DRP. 157 840, DRP. 132 621	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>α-Cyanäthylanilin $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2 = 146$.</p> <p>44 T. Acetaldehyd und 260 T. Bisulfittlösung (40%) kurze Zeit im Wasserbad erwärmen, 93 T. Anilin eintragen, auf 90° erwärmen, 70 T. Cyankalium (95%) gelöst in 250 T. Wasser zufügen und erwärmen, bis die Nitrilabscheidung beendet ist, abheben, mit verdünnter Säure schütteln, umkrystallisieren. Sch.-P. 92°.</p>
116	DRP. 95 268 A. P. 620 562 F. P. 259 689	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>Anilidomalonsäure (Ester) $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4 = 195$.</p> <p>7,4 T. Chlormalonsäure in wenig Wasser lösen, mit 10 T. (2 Mol.) Anilin 1 St. im Wasserbad erwärmen, kalt mit Salzsäure fällen und abfiltrieren. Farblose Nadeln, Sch.-P. 115°. Aus 10 T. Brommalonsäureester und 7,8 T. (2 Mol.) Anilin erhält man nach 1—2-tägigem Stehen (2 St. im Wasserbad erwärmen, mit Salzsäure das Anilin entfernen) Anilidomalonsäureäthylester in zuweilen rötlichen Krystallen vom Sch.-P. 45°.</p>
117	DRP. 98 070 A. P. 615 828 und 615 829 E. P. 6220/97 F. P. 262 808 und 264 801	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>Acetanilid $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO} = 135$.</p> <p>1 T. Anilin mit 1½—1¾ T. Essigsäure (50%) (d. i. 30% Essigsäure über Theorie) im Autoklaven 30 St. auf 150°—160° erhitzen. Die Masse erstarrt beim Erkalten; destillieren, wobei zuerst Wasser und Essigsäure, dann Acetanilid übergehen; oder mit Natronlauge die Essigsäure abstumpfen, vom Acetanilid dekantieren und dieses umkrystallisieren.</p>
118	DRP. 84 654	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>ω-Chlor-Acetanilid $\text{C}_8\text{H}_8\text{ClNO} = 169$.</p> <p>129 T. salzsaures Anilin + 93 T. Chloracetamid auf 120°—130° erhitzen, nach etwa 1 St. in kochendem Wasser lösen, filtrieren; beim Erkalten scheidet sich das ω-Chloracetanilid aus. — Analog Homologe und Substitutionsprodukte.</p>
119	DRP. 175 586 F. P. 366 646 — Ann. 214, 222; 279, 57 Ber. 10, 1377	<p>260 T. salzsaures Anilin und 200 T. Chloressigsäure bei 100° verschmelzen, 100 T. Phosphortrichlorid zufließen lassen; wenn die Salzsäureabspaltung beendet ist, kurze Zeit auf 140°—160° erhitzen, kalt in Wasser eintragen, das Produkt abfiltrieren und aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 131°—134°. Ebenso mit 250 T. Thionylchlorid oder Phosphoroxy- oder -pentachlorid. Wird auch auf die Anilinhomologen angewendet.</p>
120	DRP. 59 121 E. P. 5269/91 F. P. 212 312	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>Glykokollanilid $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} = 150$.</p> <p>10 T. Halogenacetanilid + 250—300 T. stärkstes alkoholisches Ammoniak im Autoklaven 12—24 St. auf 50°—60° erhitzen, Ammoniak und Sprit abtreiben und wiedergewinnen, Rückstand mit viel schwach-salzsaurem Wasser auskochen, kalt filtrieren, Filtrat eindampfen, mit Ammoniak schwach alkalisch stellen, filtrieren, aus dem Filtrat mit überschüssigem Ammoniak das Glykokollanilid fällen. Aus der heißen Lösung des Glykokollanilides in abs. Sprit fällt mit konz. Salzsäure (berechnete Menge) das Chlorhydrat aus. Zahlreiche Homologe, die ebenfalls nur therapeutisches Interesse haben, im Original. Mono- und Diglykokollanilid</p> $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$ <p>(letzteres entsteht, wenn man nur mit der berechneten Ammoniakmenge arbeitet) könnten für die Teerfarbenindustrie in Betracht kommen.</p>
121	DRP. 70 813 Ber. 26, 471, 482; 27, 359, 584, 668, 915, 1181, 2601	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>Diazobenzolsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2 = 138$.</p> <p>10 T. Anilin in 30 T. Salzsäure (1,17) lösen, mit 7,4 T. Nitrit diazotieren und die Diazoverbindung zu der mit Eis gekühlten Mischung von 71 T. Ferricyankalium in 250 T. Wasser und 100 T. Natronlauge</p>

		(20%) langsam zufügen. Wenn eine Probe + Rhodaminsalz keinen Farbstoff mehr gibt, ausäthern, wässrige Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure eben tropfölinviolett stellen, einige Male ausäthern, ätherische Lösung mit Ammoniak schütteln, die Ammoniaklösung vorsichtig ansäuern und ausäthern. Sch.-P. 46°. Starke Säure, verpufft bei 70°.
122	DRP. 57 944 Ber. 27, 1522; 27, 1693	NH·NH·R. Alkylphenylhydrazine symm.  Formylphenylhydrazin (erhalten durch Kochen von Phenylhydrazin mit Ameisensäure) in Xylollösung mit metallischem Natrium erhitzen. Die so erhaltene Na-Verbindung mit Halogenalkyl umsetzen und das Produkt verseifen. (Antipyrinfabrikation.)
123	DRP. 75 854 F. P. 212 506	Wie [122] aus 20 T. Phenylhydrazin mit 20 T. Formaldehyd. Wasserdampfdestillat bei Luftabschluß oder in Kohlensäureatmosphäre ausäthern, das symmetrische Methylphenylhydrazin fraktioniert destillieren.
124	DRP. 84 138 E. P. 11 216/94 F. P. 239 173	NH·OH Phenylhydroxylamin  = C ₆ H ₇ NO = 109.
125	Zus. DRP. 84 891 Ber. 24, 1785	100 T. Nitrobenzol + 10 T. Chlorcalcium (zur Reaktionsbeschleunigung) mit 400 T. siedendem Sprit (60%) mischen, möglichst schnell 150 T. Zinkstaub eintragen, auf dem Wasserbade erwärmen, bis Anilin aufzutreten beginnt (Chlorkalkreaktion). Filtrieren, im Vakuum bis zur Schichtenbildung destillieren, in Eis stellen, das Hydroxylamin abfiltrieren, mit Ligroin waschen. Aus Benzol weiße, glänzende Nadeln, Sch.-P. 82°. In 10 T. heißem und 20 T. kaltem Wasser leicht löslich. Nach
126	DRP. 89 978	arbeitet man mit folgendermaßen hergestelltem verkupferten Zinkstaub: 100 T. Zinkstaub mit viel Wasser anschwemmen, mit einer konz. Lösung von 4 T. Kupfersulfat rühren, bis die Flüssigkeit farblos ist, das rote Pulver abfiltrieren, waschen, trocknen. — S. Angew. Chem. 1903, 1330.
127	DRP. 151 134 Zahlreiche Literaturangaben im Orig.	12,3 T. Nitrobenzol durch kräftiges Rühren in der Lösung von 6 T. Salmiak in 300 T. Wasser suspendieren, unter 15° allmählich 16 T. Zinkstaub eintragen (kühlen!), nach Verschwinden des Nitrobenzolgeruches vom Zinkoxyd filtrieren, Hydroxylaminlösung direkt verwenden. Bei genauer Arbeit ist im Zinkoxydfiltrat kein Anilin nachweisbar (Chromsäureprobe).
128	DRP. 21 241 Ann. 190, 150	NH·SO ₃ H Benzolsulfaminsäure und Homologe  = C ₆ H ₇ NO ₃ S = 143. 12,5 T. Nitrobenzol mit 36 T. K-Sulfit in 200 T. Wasser lösen, bei 70°—80° oder siedend SO ₂ einleiten. Wenn Nitrobenzol verschwunden (nach etwa 45 Min.), vom Gips filtrieren, die Säure als Na-Salz aus-salzen. — Ebenso: 14 T. p-Nitrotoluol + 130 T. Bisulfitlösung (40%) oder + 100 T. ¹ / ₂ — ¹ / ₃ -neutralisierte Bisulfitlösung oder + 75 T. Na-Sulfit und 45 T. Essigsäure (40%) + 250—300 T. Wasser bis zur Lösung 1 St. kochen, das Na-Salz der p-Tolyl-sulfaminsäure aussalzen oder, besser, die Lösung einengen, vom Glaubersalz filtrieren und dann erst aussalzen, filtrieren, bei 100° trocknen, aus Sprit (95%) umkrystallisieren. Ausbeute 80%. — Mutterlauge mit Salzsäure übersättigen, aufkochen, mit Soda übersättigen, das evtl. gebildete p-Toluidin mit Dampf entfernen und kalt das abgeschiedene Na-Salz der zugleich gebildeten 1, 4, 5-Toluolaminosulfosäure filtrieren. — Xylolsulfaminsäure bildet sich ebenso, jedoch erst nach 5—6 stündigem Sieden. — Zur Gewinnung der o- und p-Aminobenzolsulfosäuren werden die so erhaltenen Sulfaminsäuren bzw. ihre Salze für sich oder mit konz. Schwefelsäure erhitzt. Die Umlagerung erfolgt schon mit ¹ / ₂ Mol. oder noch weniger konz. Mineralsäure.
129	DRP. 21 241 Ann. 190, 150	N(C ₂ H ₅) ₂ Diäthylanilin (Homologe)  = C ₁₀ H ₁₅ N = 149. 1 Mol. Anilimbromhydrat + 1 Mol. (+10% Überschuß) Sprit, 8—10 St. im Auto-klaven auf 145°—150° erhitzen. (Jodhydrate reagieren schon bei 125°—135°.) Alkalisches stellen und destillieren. 95—98% der Theorie Ausbeute an tertiärer Base. Ohne Überschuß an Sprit erhält man gemischt primäre, sekundäre und tertiäre Basen, wobei die sekundären zu 35—55% überwiegen. Ebenso: Diäthyl-p-toluidin und Diäthyl-o-toluidin .

129	DRP. 250 236 A. P. 778 772 E. P. 13 956/04 F. P. 350 002 Ber. 17, 677; 22, 2092; J. pr. 44, 17	93 T. Anilin und 96 T. Methylalkohol (Sprit, Isoamylalkohol) mit 1 T. Jod 7 bzw. 10 St. auf 230°—240° erhitzen, das Produkt vom Wasser trennen und das Jod mit Alkali entfernen. Im Vakuum destilliert Dimethylanilin bzw. Diäthylanilin bzw. Diisoamylanilin . — Aus Benzophenon und Anilin erhält man ebenso Benzophenonanil $C_6H_5-\overset{\parallel}{N}-C_6H_5$. Über die technische Herstellung des Dimethylanilins, Apparate, Einzelheiten der Arbeitsweise im Betrieb, Prüfung usw. s. Chem.-Ztg. 1910, 681, 690, 701.
130	DRP. 163 043 A. P. 778 772 E. P. 13 956/04 F. P. 350 002 Ber. 17, 677; 22, 2092; J. pr. 44, 17	<div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ </div> ω-Oxydiäthylanilin = $C_{10}H_{15}NO = 165$. Aus 242 T. Monoäthylanilin, 300 T. Wasser und 80 T. Glykolchlorhydrin durch zweistündiges Kochen.
131	DRP. 58 276 E. P. 13 627/90 F. P. 206 567	<div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ </div> N-Äthylphenylglycin = $C_{10}H_{13}NO_2 = 179$. 2 Mol. Monoäthylanilin + 1 Mol. Monochloressigsäure 3 St. auf 100°, dann 4 St. auf 110°—115° erhitzen, die Masse in Wasser eintragen, alkalisch stellen, das überschüssige Monoäthylanilin mit Dampf abblasen, wässrige Lösung mit Essigsäure versetzen. Wasserlösliches, gelbes, dickes, nicht erstarrendes Öl. Rest aus der Mutterlauge ausäthern.
132	DRP. 181 723 Zusatz zu DRP. 157 909 DRP. 132 621 DRP. 157 910	<div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CN} \end{array} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ </div> ω-Cyandimethylanilin = $C_9H_{10}N_2 = 146$. Wie [110—114] aus Monomethylanilin, Formaldehydbisulfit und Cyankalium.
133	DRP. 153 193 Ber. 37, 2636, 2825	<div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} \end{array} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ </div> ω-Sulfodimethylanilin = $C_8H_{11}NO_3S = 201$. 107 T. Monomethylanilin in ein warmes Gemenge von 75 T. Formaldehyd (40%) und 275 T. Natriumbisulfitlösung (40%) einrühren. In der Kälte krystallisiert ω -Sulfodimethylanilin (N-Phenylmethylaminomethansulfosäure) als Natriumsalz aus. Analoge Verbindungen aus Äthylanilin, Benzylanilin, Piperidin usw. — Mit Cyankalium entsteht aus dem Salz des ω -Sulfodimethylanilins ω-Cyandimethylanilin [132]. In der gleichen Weise sind auch aus aromatischen Hydrazinen ω -Sulfosäuren und Cyanide (s. vorstehendes Patent) darstellbar. Die Reaktion kann ferner zur Reinigung der Nitrile von etwa beigemengten Aminen und zur Trennung von Amingemischen Anwendung finden, da die Nitrile und tertiäre Amine überhaupt keine Sulfosäure, manche Amine nur mit Formaldehydbisulfit (nicht aber mit anderen Aldehydbisulfiten) ω -Sulfosäuren zu liefern vermögen.
134	DRP. 156 760 DRP. 132 621 Ber. 27, 1804 Ann. 302, 335	Diphenylaminverbindungen aus 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. primärem Amin oder sekundärem Amin vom Typus $C_6H_5 \cdot NHCH_3$ mit Bisulfit behandeln: $(ArNR)_2CH_2 + HSO_3Na = ArNR \cdot CH_2 \cdot SO_3Na + ArNHR$ (Ar = aromatischer Rest, R = H oder aliphatischer Rest). Zur Herstellung von ω-Sulfomethyl-p-toluidin trägt man 22,6 T. Methylendi-p-toluidin [1808] in 50 T. Bisulfit (40%) bei 80° ein, verdünnt mit dem gleichen Volumen warmem Wasser und trennt das abgeschiedene Öl von der warmen wässrigen Lösung, aus welcher beim Erkalten die Bisulfitverbindung auskrystallisiert. Diese kann durch Eintragen in eine wässrige Lösung von 7,2 T. Cyankalium in das Nitril übergeführt werden. Zur Herstellung von ω-Sulfomethyläthylanilin wird das aus 121 T. Monoäthylanilin + 40 T. Formaldehyd (38%) gewonnene Methylendimonoäthylanilin ($C_6H_5 \cdot N \cdot C_2H_5)_2CH_2$ noch flüssig in 175 T. 80° warme Bisulfitlösung (30%) eingetragen und das Äthylanilin abgetrennt. Aus der wässrigen Lösung krystallisiert beim Erkalten die Bisulfitverbindung aus. Aus dieser kann mit Cyankalium das Nitril, ein schwer erstarrendes Öl, gewonnen werden, das beim Stehen in konz. Schwefelsäure das Amid (Sch.-P. 114°—115°), mit Schwefelammon das Thiamid (Sch.-P. 140°) und mit Hydroxylamin das Amidoxim (Sch.-P. 72°) gibt.

135	DRP. 40 889	$\text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ <p>ω-Chloräthylidenanilin  = $\text{C}_8\text{H}_9\text{ClN}$ = 153.</p>
<p>1 T. Bichloräther $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ + 2 T. Anilin in Wasser oder sehr verdünnter Spritlösung unter Kühlung vereinigen. Weiße Flocken abfiltrieren, trocknen, aus heißem Sprit umkrystallisieren. In Wasser unlöslich, in Sprit und in Äther löslich. Sch.-P. 136°.</p>		
136	DRP. 29 929	$\text{N} = \text{CO}$ <p>Phenylisocyanat  = $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}$ = 119.</p>
<p>Phosgen über 200°—300° heißes Carbanilid $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ oder salzsaures Anilin leiten. S.-P. bei nochmaliger Destillation 163°.</p>		
137	DRP. 133 760	<p>13 T. trockenes salzsaures Anilin mit einer Lösung von 11 T. Phosgen in 40 T. Benzol im Autoklaven 3 St. auf 120° erhitzen, die Salzsäure abblasen, Rückstand fraktioniert destillieren. Bei 166° geht das</p> <p>Isocyanat über. — Analog p-Äthoxycarbanil  aus p-Phenetidin.</p>
<p>DRP. 63 485 DRP. 76 596 Ber. 17, 1284; 23, 1225; 25, 1086</p>		
138	DRP. 69 883	<p>1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon</p> $\text{N} \begin{cases} \text{CO} - \text{CH} \\ \text{N} - \text{C} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases} \end{cases}$ <p>= $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ = 174.</p>
<p>J. pr. 1909, 1</p>		
<p>Wird nach Ann. 238, 147 erhalten durch Erhitzen des Einwirkungsproduktes von Phenylhydrazin auf Acetessigester. Aus Essigäther (Sch.-P. 117°), färbt sich mit Eisenchlorid rot. Geht durch Sulfierung in die Sulfosäure</p>		
$\text{SO}_3\text{H} \begin{cases} \text{N} \begin{cases} \text{CO} - \text{CH}_2 \\ \text{N} = \text{C} \begin{cases} \text{CH}_3 \end{cases} \end{cases} \end{cases}$		
<p>über (Ber. 25, 1941), während man die Carbonsäure (Sch.-P. 200° unter CO_2-Abspaltung)</p>		
$\begin{cases} \text{N} \begin{cases} \text{CO} - \text{CH}_2 \\ \text{N} = \text{C} \begin{cases} \text{COOH} \end{cases} \end{cases} \end{cases}$		
<p>nach Ann. 246, 306 durch Erhitzen von Phenylhydrazin und Oxalessigester und darauffolgende Verseifung des entstandenen Phenylmethylpyrazolon-Carbonsäureäthers (Sch.-P. 86°) erhält. — Die Herstellung weiterer Pyrazolonderivate ist in DRP. 95 643, 144 393, 145 603, 153 861, 189 842, 199 844 usw. beschrieben.</p>		
139	DRP. 227 659	$\text{N} \begin{cases} \text{NO} \\ \text{OH} \end{cases}$ <p>Phenylnitrosohydroxylamin  = $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$ = 138.</p>
<p>Ann. 329, 190 Ber. 27, 1553; 29, 1885; 31, 574; 39, 2534</p>		
<p>30 T. Nitrobenzol, 200 T. Wasser, 100 Vol.-T. Ammoniak (konz.) und 35 T. Amylnitrit rühren, 40 T. Zinkstaub in kleinen Portionen schnell eintragen, das heiße Gemisch filtrieren und den Rückstand heiß auswaschen. Im Filtrat krystallisiert nach Entfernung des Amylalkohols das Ammoniumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins in weißen Krystallen vom Sch.-P. 163°—164° (aus Sprit); sublimiert im Wasserbade, gibt mit Säure erwärmt Nitrosobenzol, beim Stehenlassen mit verdünnten Säuren bei Zimmertemperatur Diazobenzol, mit Eisenchlorid und Salzsäure ein rotes, in Äther lösliches Eisensalz. — Ebenso wurden die Nitrosohydroxylamine der Halogen-, Alkyl-, Alkylamino-, Acetamino- und Oxybenzole, des Benzaldehyds und der Benzoesäure dargestellt. Ferner 1-Nitrosophenylhydroxylamin und 3-Chlor-1-nitrosophenylhydroxylamin. — Die Salze der Nitrosoarylhydroxylamine sind sehr beständig.</p>		
140	DRP. 59 062	$\text{N} : \text{SO}$ <p>Thionylanilin  = $\text{C}_6\text{H}_5\text{NOS}$ = 139.</p>
<p>Ann. 274, 173 Ber. 23, 3480</p>		
<p>Anilin oder Anilinchlorhydrat in Benzol lösen bzw. suspendieren, mit dem gleichen Gewicht Thionylchlorid 1 St. unter Rückfluß kochen,</p>		

filtrieren, destillieren. Nach Entfernung des Benzols geht bei 200° das Thionylanilin über. Gelbe Flocken; gibt mit Basen und Kondensationsmitteln Farbstoffe. — Analog **Thionyltoluidin**.

141	DRP. 112 177 Apoth.-Z. 1912, 18	<p style="text-align: center;">Trimethylphenylammoniumchlorid</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$  </div> <div style="text-align: center;"> $\text{N} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ / \\ \text{C} \\ \backslash \\ (\text{CH}_3)_3 \end{array}$  </div> </div> <p>Wie [93]. 121 T. Dimethylanilin und 186 T. p-Toluolsulfosäuremethylester bis zum Reaktionsbeginn erhitzen. Das p-Toluolsulfonat des Trimethylphenylammoniums ist in Wasser löslich.</p>
-----	---	--

d) Substituent, beginnend mit Sauerstoff.

OH 142—145	O·CH ₂ ·COOH 147
O·Na 146	O·CH ₂ ·N(CH ₃) ₂ 148—151

142	DRP. 192 881 — DRP. 12 938	<p style="text-align: center;">Phenol (Hom. u. Subst.-Prod.)  = C₆H₆O = 94.</p> <p>(Die Verfahren der Phenolabscheidung aus Teerölen sind beim Kresol [439 f.] aufgenommen.) Phenol- bzw. Naphtholalkalischmelzen mit Wasser auslaugen, vom ungelösten Sulfit trennen und unter Druck bei 170° sauerstofffreies Kohlenoxyd (aus Generatorgas) einpressen. Der Druckkessel ist mit einer fast unter gleichem Druck stehenden Vorlage verbunden, in die das Phenol bzw. Naphthol überdestilliert. Als Rückstand wird Alkaliformiat gewonnen.</p>
143	Anm. M. 46 173 Kl. 12 q. 10. 10. 12 K. Meyer und F. Bergius. A. P. 1 062 351 E. P. 25 555/12 F. P. 450 305	100 T. Chlor-(Brom-)benzol mit 400 T. Wasser im Autoklaven 10 St. auf 300° oder mit 400 T. Natronlauge (10%) 8 St. auf 280°—300° erhitzen. Mit Wasser erhält man 5%, mit Natronlauge 70% Ausbeute (Ansäuern mit konz. Schwefelsäure) neben 10% eines bei 240° siedenden Öles. Näheres Ber. 47, 3155, auch über Bildung von p-Kresol aus Chlortoluol und von α-Naphthol aus Chlornaphthalin. Vgl. ebd. S. 3160: Phenole aus Sulfosäuren. Vgl. Anm. A. 24 027 Kl. 12 q. 26. 5. 13, Berlin, ferner Anm. M. 53 721 Kl. 12 q Meyer u. Bergius.
144	DRP. 281 175 — Wiener Monatsh. 1886, 621	30 T. Chlorbenzol, 36 T. Ätznatron und 70 T. Methylalkohol 40 St. auf 190°—195° erhitzen. Ausbeute 90%. — Analog kann 1-Naphthol gewonnen werden. — Siehe auch die Herstellung der Phenole und ihrer Abkömmlinge nach A. P. 1 321 271.
145	DRP. 288 116 Zusatz zu DRP. 269 544, 284 533, 286 266	115 T. Chlorbenzol, 100 T. frisch gelöschter Kalk, 10 T. Jodkalium und 500 T. Wasser im Kupferkessel 30 St. bei 240° schütteln. — Analog Phenol-p-sulfosäure aus p-Chlorbenzolsulfosäure und Salicyl- und p-Oxybenzoesäure aus o-Chlorbenzoesäure. — Nach E. P. 101807/1916 und 522/1916 gewinnt man Phenol ferner durch Behandlung von 100 T. Benzolsulfurierung (enthaltend 85% Sulfosäure) mit 2000 T. einer Lösung, die 244 T. Natriumbisulfat und 100 T. feingepulverten Kalk enthält, worauf man filtriert, mit 145 T. Bariumhydroxyd behandelt, wieder filtriert und die Lösung, die benzolsulfosaures Natrium und genügend Alkali enthält, eindampft und weiter schmilzt. — Nach E. P. 108 938 kann man Phenol auch in der Weise gewinnen, daß man Rohkresol oxydiert, aus dem Gemenge der Phenolcarbonsäuren durch Erhitzen im Kohlendioxidstrom auf 300° die Kohlendioxid abspaltet und das freiwerdende Phenol abdestilliert.

146	Anm. R. 15 192 29. 7. 01 Raschig	<p style="text-align: center;">Phenolnatrium  = C₆H₅NaO = 116.</p> <p>Benzolsulfosaures Natrium mit Ätznatron verschmelzen, mit einer zur Lösung unzureichenden Wassermenge der Schmelze nur das Phenolnatrium und Ätznatron entziehen, vom schwerlöslichen Na-Sulfit abfiltrieren und das Filtrat mit der dem vorhandenen Ätznatron entsprechenden Phenolmenge eindampfen.</p>
-----	--	---

147	DRP. 79 514	<p style="text-align: center;"> $\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ Phenoxyessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3 = 152.$ </p> <p>Trennung von Phenol-(Kresol-)gemischen durch Überführung in Phenoxyacetsäuren, deren Natriumsalze fraktioniert kristallisiert werden. Die einfachste dieser Phenoxyacetsäuren, die Phenoxyessigsäure, wird nach J.ber. üb. d. Fortschr. d. Chem. 1859, 361 in der Weise dargestellt, daß man je 1 T. Phenol und Chlor-essigsäure allmählich mit 4 T. Natronlauge (1,3) versetzt, das ausgeschiedene phenoxyacet-saure Natrium abpreßt und mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Die Ausbeute steigt, wenn man 10 T. Phenolnatrium und 12 T. Chlor-essigsäure über freiem Feuer erhitzt. Aus Wasser Nadeln vom Sch.-P. 96°; S.-P. (unter geringer Zersetzung) bei 285°.</p>
148	DRP. 89 979	<p style="text-align: center;"> $\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Dimethylaminomethyl-Phenyläther (Homologe u. Substitutionsprod.) $\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO} = 151.$ </p> <p>Einführung der Gruppe $-\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NR}_2$ an Stelle von Phenolhydroxyl durch Einwirkung von sekundären Aminen und Formaldehyd auf Phenole, Naphthole, Dioxy-naphthaline. Z. B.: 9,4 T. Phenol + 50 Vol.-T. Sprit + 13,5 T. wässrige Dimethylamin-lösung (33%) + 7,5 T. Formaldehyd (40%) rühren. Die Masse erwärmt sich; Sprit abdestillieren, Rückstand in Salzsäure lösen, filtrieren, aus dem Filtrat mit konz. Natron-lauge die Verbindung als in Wasser ziemlich leicht lösliches Öl fallen.</p> <p>Analogue: Dimethylaminomethyl-2-naphtholäther und Dimethylaminomethyl-7-oxy-2-naphtholäther $\text{HO}\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$.</p>
149	Zus.DRP. 90 907	werden zuerst aus Formaldehyd und sekundären Aminen die tertiären
150	Zus.DRP. 90 908	<p>Amine $\text{CH}_2\begin{matrix} \text{NR}_2 \\ \text{NR}_2 \end{matrix}$ bzw. die substituierten Aminomethylalkohole $\begin{matrix} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NR}_2 \end{matrix}$ gebildet und dann diese Produkte mit Phenolen umgesetzt. Nach</p>
151	DRP. 92 309	<p>reagieren Phenol zum Teil, Acetaminophenole und Oxychinolin zur Gänze abweichend von der Regel, indem an Stelle des Hydroxylwasserstoffes Kernwasserstoff durch $-\text{CH}_2\cdot\text{NR}_2$ ersetzt wird.</p>

e) Substituent, beginnend mit Schwefel.

SH	152, 153	SO ₂ -H	158—162
S-CH ₂ -COCl	2156	SO ₂ -NH ₂	616
S-CH ₂ -COOH	154—157	SO ₃ H	163—167, 2281
SO-CH ₂ -COOH	689		

152	DRP. 296 986	<p style="text-align: center;"> SH Thiophenol (Homologe) $\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_6\text{S} = 110.$ </p> <p>Cyclohexan mit Schwefel 24—48 St. unter 50—100 Atm. Druck auf 240°—280° erhitzen. Man erhält nach fünfmaligem Erhitzen des nicht in Reaktion getretenen Kohlenwasserstoffes aus 100 T. Cyclohexan 13 T. Thiophenol. — Analog Thiokresol und Thioxylenol aus Methylcyclohexan bzw. Dimethylcyclohexan.</p>
153	Anm. C. 22 138, Kl. 12q. 10. 4. 13 Claa.B.	<p style="text-align: center;">Disulfide warm, alkalisch mit Traubenzucker reduzieren.</p>
	Ber. 45, 2424	

154	DRP. 181 658 E. P. 11 174/06 F. P. 366 612	Phenylthioglykolsäure (Homologe und Substitutionsprodukte) $S \cdot CH_2 \cdot COOH$  = $C_6H_5O_2S = 168$.
Diazolösung aus 46 T. Anthranilsäure, 40 T. konz. Salzsäure, 23 T. Nitrit und Wasser zwischen 0° und 5° in eine Polysulfidlösung aus 80 T. Schwefelnatrium, 11 T. Schwefel und Wasser einlaufen lassen. Wenn die Stickstoffentwicklung beendet ist (stets unter 10°), ansäuern, das ausgefallene Gemisch (Schwefelderivat der Benzoesäure und Schwefel) kalt in Soda lösen, filtrieren, eine Lösung von 41 T. chloressigsaurem Natrium und 40 T. Natronlauge zugeben, auf 80° erhitzen, filtrieren, Filtrat ansäuern und die ausgefallene Phenylthioglykol-o-carbonsäure filtrieren. Gibt unter CO_2 -Abspaltung Phenylthioglykolsäure.		
155	DRP. 194 040 — Ber. 17, 2075	Die Diazolösung aus 9,3 T. Anilin in eine zimmerwarme Lösung von 10 T. Thioglykolsäure einfließen lassen, den krystallinischen Niederschlag der Diazobenzolthioglykolsäure $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$ durch Kochen (Stickstoffabspaltung) zersetzen und die Krystalle der Phenylthioglykolsäure abfiltrieren. — Ebenso aus 17,5 T. p-Bromanilin: p-Bromphenylthioglykolsäure $Br \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$, farblose Nadeln vom Sch.-P. 117° und aus 10,7 T. p-Toluidin: p-Tolylthioglykolsäure $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$, aus Äther oder Ligroin lange Nadeln vom Sch.-P. 93°. Sie ist auch in der Weise herstellbar, daß man die filtrierte, luftgetrocknete Diazotoluolthioglykolsäure in der 5—10-fachen Ligroinmenge bis zur Beendigung der Stickstoffabspaltung auf 60°—70° erhitzt, mit verdünnten Alkalien ausschüttelt und das Ligroin abdestilliert. Nach
156	Zus. DRP. 201 231	wird Phenylthioglykol-o-carbonsäure gewonnen, indem das Reaktionsprodukt von 13,7 T. diazotierter Anthranilsäure und der berechneten Menge Thioglykolsäure mit Wasser und 0,2 T. molekularem Kupfer bei 20°—25° verrührt wird. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung aufarbeiten. Nach
157	Zus. DRP. 201 232	werden Diazoanthranilsäure und Thioglykolsäure in schwach alkalischer Lösung kombiniert, hierauf angesäuert, abfiltriert, der Rückstand in verdünnter Sodalösung gelöst, gekocht. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung mit Salzsäure die Phenylthioglykol-o-carbonsäure fällen.
158	DRP. 95 830 E. P. 26 139/96 F. P. 252 787 und Zusatz	Benzolsulfinsäure (Homologe und Substitutionsprodukte) SO_2H  = $C_6H_6O_2S = 142$.
1 T. Anilin in 3 T. konz. Schwefelsäure und 15 T. Wasser lösen, diazotieren, die Diazolösung unter Kühlung möglichst schnell in überschüssige kalte, gesättigte, wässrige Lösung von SO_2 , in der 6 T. Kupferpulver suspendiert sind, einfließen lassen, nach Beendigung der heftigen Stickstoffentwicklung ausäthern; Sch.-P. 83°—84°. — Ebenso werden o-Anisidin , o-Toluidin , 1-Naphthylamin-4-sulfosäure , Tetramethyldiaminodiphenylaminotolylmethan über die Diazoverbindungen mit SO_2 und Kupferpulver oder Kupferoxydul oder Kupferoxydulhydrat oder mit Kupfersulfid direkt (E. P. 23 047/97) in die Sulfinsäuren übergeführt. Nach		
159	Zus. DRP. 100 702	trägt man Kupferoxydul als Paste in die Diazolösung ein und behandelt mit SO_2 .
160	DRP. 130 119 E. P. 12 872/00	Diazoverbindungen mit geringen Mengen Kupfer oder Kupfersalzen (-oxydul, -oxyd) bei Gegenwart von Bisulfit und Sprit umsetzen. Z. B.: 9,3 T. Anilin in 40 T. Salzsäure (20%) mit 7 T. Nitrit in 10 T. Wasser gelöst bei 0°—5° diazotieren, die Diazolösung bei 0°—5° mit 30 T. Natriumbisulfitlösung (40%), 30 T. einer Lösung von Schwefeldioxyd in Sprit (35%) und einer konz. wässrigen Lösung von 2,5 T. Kupfersulfat versetzen, Temperatur auf 15°—20° steigen lassen, wenn die Stickstoffentwicklung beendet ist, mit Soda neutralisieren, Sprit abdestillieren, kalt filtrieren, Filtrat mit Salzsäure ansäuern, die abgeschiedene Sulfinsäure filtrieren, in Soda lösen und mit Salzsäure fällen.

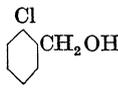
161	DRP. 171 789	100 T. Aluminiumchlorid unter Kühlung in 200 T. Benzol eintragen, 3 T. Salzsäuregas einleiten, weiter zwischen 5° und 10° während 5 St. trockenes Schwefeldioxydgas einleiten, 24 St. bei Feuchtigkeitsschluß stehen lassen, auf Eis gießen, den Brei in 125 T. Natronlauge und 600 T. Wasser lösen, Dampf einleiten, wenn der Benzolüberschuß entfernt ist, Kohlendioxyd einleiten, vom Aluminiumoxydhydrat filtrieren, Filtrat einengen und die Benzolsulfinsäure mit konz. Schwefelsäure abscheiden. Sch.-P. roh 81°, rein 83°—84°. Wenn das Ausgangsmaterial nicht mit Wasserdampf flüchtig ist, einen größeren Überschuß desselben verwenden und in Schwefelkohlenstofflösung usw. arbeiten.
162	DRP. 224 019 Vgl. E. P. 7288/06	191 T. p-Toluolsulfochlorid in eine heiße Lösung von 300 T. Schwefelnatrium in 300 T. Wasser einrühren, 1/2—1 St. im Dampfbad erhitzen, filtrieren und bei 0° absaugen. Das erhaltene sulfinsäure Natrium wird durch Salzsäure zerlegt. Die o-Toluolsulfinsäure scheidet sich unter 0° bei längerem Stehen ab. — Ebenso Benzolsulfinsäure , 1-Chlorbenzol-4-sulfinsäure , ψ-Kumolsulfinsäure $\text{SO}_2\text{H} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ und 1-Naphthalinsulfinsäure .
163	DRP. 71 556	Benzolmonosulfosäure (Homologe) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{S} = 158$. Benzol (aromatischen Kohlenwasserstoff) mit gleichem Volumen Schwefelsäure (66°) durchschütteln, dann so viel trockene geglähte Infusorienerde zugeben, daß sich ein dünner Brei bildet. Nach 4 Tagen ist die Monosulfosäure gebildet. Die Umsetzung ist nicht immer vollständig, da sich verschiedene Infusorienerden verschieden verhalten. Nach
164	Zus.DRP. 74 639	verwendet man statt Infusorienerde Tierkohle.
165	DRP. 113 784 Ber. 23, 1912	100 T. Benzol und 250 T. Polysulfat ($\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2$) unter Rückfluß längere Zeit im Wasserbad erwärmen, bis das Benzol aufgenommen ist. $\text{C}_6\text{H}_6 + \frac{\text{NH}_2}{\text{H}} + \text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2 = \text{C}_6\text{H}_5\frac{\text{NH}_2}{\text{SO}_3\text{H}} \cdot \text{NaHSO}_4$ Das zähflüssige, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Produkt in Wasser lösen, mit Kalkmilch neutralisieren, kochen, vom Gips filtrieren, Filtrat eindampfen, von etwas Gips abgießen und krystallisieren lassen.
166	DRP. 199 959 A. P. 889 799 E. P. 2565/07 F. P. 373 338 Ber. 24, 2124	58 T. Benzolrohlsulfurierung (10% Wasser enthaltend) allmählich mit 12 T. Kochsalz versetzen, vorsichtig erhitzen, den entweichenden Chlorwasserstoff verdichten. Bei 130°—140° erfolgt Schichtenbildung, unten Bisulfat (90—95%), oben Sulfosäure als Na-Salz. Durch aufeinanderfolgendes Ausfließenlassen gut trennbar. — Kontinuierliche Darstellung von Sulfonsäuren arom. Kohlenwasserstoffe: F. P. 499 782.
167	DRP. 229 537 E. P. 24 326/06 F. P. 371 089	800 T. Benzol + 2000 T. Schwefelsäure (66°) sulfurieren. Die Sulfosäureschmelze in eine Lösung oder Suspension von 1700 T. calcinierter Soda in 5000 T. Wasser einlaufen lassen. Das Kohlendioxyd ableiten. Längere Zeit kochen, das abgeschiedene Sulfat absaugen, mit kochender Sulfatlauge waschen und das Salz gewinnen. Die Lauge wird bei der nächsten Operation statt des Wassers zur Bereitung der Sodalösung benützt. An Stelle von Soda kann auch Sulfit verwendet werden — Vgl. Herst. der Benzolsulfonsäuren nach E. P. 127 614.

2. Benzol mit zwei Substituenten.

a) Halogen mit (Hal., C, N, O, S).

Cl—4 Cl	1, 168	Cl—2 (4) $\text{CH}_2\cdot\text{OH}$	172—174, 181
Cl—2 CH_3	169, 170	Cl—2 $\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$	189
Cl—4 CH_2Cl	171	Cl—2 (4) $\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$	175, 803
Cl—2 CH_2Br	171	Cl—2 (4) $\text{CH}\cdot\text{Cl}_2$	171, 176

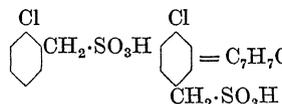
Cl-2 CH:CH·COOH	14, 177, 460	Cl-2 NH·CO·CH ₂ ·COCH ₃	197
Cl-2 CHBr·COOH	178	Cl-3 NR ₂	196
Cl-2 (3) (4) CHO	30, 40, 179, 185-187	Cl-4 N(NR) (NH ₂)	198
Br-3 CHO	188	Cl-N(NO) (OH)	139
Cl-2 (4) C:Cl ₃	171, 176, 189	Cl(Br)-2 (4) OH	199-202, 206
Cl-4 CN	59	Cl-2 O·K(Na)	1988
Cl-2 (3) (4) COOH	184, 190-192	Cl-2 (3) OR	203-205
Cl-2 (4) NO ₂	193, 194	Br-4 S·CH ₂ ·COOH	155
Cl-3 NH·R	196	Cl-4 SO ₂ H	162
Cl-2 NH·CH ₂ ·SO ₃ H	1313	Cl-2 SO·CH ₂ ·COOH	207

<p>168 DRP. 280 739 Ber. 42, 764</p>	<p style="text-align: center;">1, 4-Dichlorbenzol  = C₆H₄Cl₂ = 146.</p> <p style="text-align: center;">Wie [2] aus 1, 4-Dinitrobenzol und Thionylchlorid. Ebenso 1, 3-Dichlorbenzol.</p>
<p>169 DRP. 133 000 Ann. 221, 210</p>	<p style="text-align: center;">o-Chlortoluol  = C₇H₇Cl = 126.</p> <p>In 85 T. p-Toluolsulfochlorid und 2 T. Antimontrichlorid bei 70°—80° bis zur Gewichtszunahme von 15¹/₂ T. trockenes Chlor einleiten. Das so erhaltene o-Chlor-p-toluolsulfochlorid gibt mit Alkali erwärmt Salze der o-Chlortoluolsulfosäure, die ebenso wie das Chlorid mit Schwefelsäure (80%) erhitzt die Sulfogruppe abspaltet. S.-P. des o-Chlortoluols 159°—160°.</p>
<p>170 DRP. 294 638</p>	<p>300 T. geschmolzenes p-Toluolsulfochlorid in 300 T. 95° warme Schwefelsäure (60°) einfließen lassen, bis zur völligen Entfernung des Chlorwasserstoffes 2 St. bei 100° rühren, bei 20° 3 T. sublimiertes Eisenchlorid zugeben und die nunmehr etwa 49,5° Bé spindelnde Lösung durch Einleiten von Chlor auf 53,5° Bé bringen. Zur Abspaltung der Sulfogruppe auf 180° erhitzen und mit überhitztem Wasserdampf das o-Chlortoluol übertreiben.</p>
<p>171 DRP. 280 739</p>	<p style="text-align: center;">Halogensubstituierte Chlortoluole.</p> <p>p-Nitrotoluol mit Thionylchlorid erhitzt, gibt je nach der Erhitzungsdauer ein verschieden zusammengesetztes Gemenge von p-Chlor-benzylechlorid, -benzalechlorid und -benzotrichlorid. — o-Chlorbenzylbromid nach J. Chem. Soc. 1916, 570 aus o-Chlortoluol und Brom.</p>
<p>172 DRP. 128 046 Ber. 25, 3291 DRP. 48 722, DRP. 110 010 E. P. 11 259/98</p>	<p style="text-align: center;">o- und p-Chlorbenzylalkohol   = C₇H₇ClO = 142.</p> <p>500 T. δ-Nitrotoluolchlorierungöl mit einer Lösung von 300 T. Soda in 4000 T. Wasser 24 St. bei 85° unter Luftabschluß rühren, den Prozeß der Verseifung durch Bestimmung des zunehmenden Kochsalzgehaltes verfolgen, kalt das ölige Gemenge von Chlor- und Nitrobenzylalkohol, o-Nitrotoluol und o-Chlortoluol von der Sodalösung trennen und nach</p>
<p>173 DRP. 128 998</p>	<p>im Vakuum fraktioniert destillieren. In den ersten Fraktionen geht reines o-Chlortoluol, dann reines Nitrotoluol (S.-P. 218°), dann nach einer Zwischenfraktion reiner o-Chlorbenzylalkohol (S.-P. 230°) über. Der Rückstand ohne Fraktioniervorrichtung direkt destilliert gibt o-Nitrobenzylalkohol vom S.-P. über 270°. Die S.-P. beziehen sich auf Normaldruck.)</p>
<p>174 DRP. 215 704 Zusatz zu DRP. 207 157</p>	<p>Trennung der Gemische von o- und p-Chlorbenzylalkohol: Das geschmolzene Gemisch auf 41° abkühlen, wobei ein Teil des vorwiegend vorhandenen Alkohols auskrystallisiert. Den auskrystallisierten Anteil abnutschen oder abschleudern, den flüssigen Anteil, vorteilhaft im Vakuum, so weit fraktioniert destillieren, als aus dem Destillat beim Abkühlen auf 41° noch o-Chlorbenzylalkohol auskrystallisiert, Destillat sowie Destillationsrückstand bei 41° krystallisieren lassen. Der auskrystallisierte Anteil des Destillates ist o-Chlorbenzylalkohol, der des Rückstandes p-Chlorbenzylalkohol. Die abgeschleuderten flüssigen Anteile vereinigen, wieder fraktioniert destillieren usw.</p>

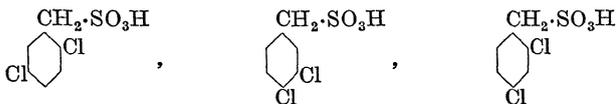
175 **DRP. 146 946**

F. P. 328 170

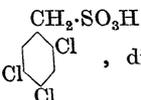
Ann. 154, 66

o- und **p-Chlorbenzylsulfosäure**  = $C_7H_7ClO_3S = 206$.

Salze der Benzylsulfosäure oder ihrer Chlorprodukte in wässriger Lösung mit Chlor behandeln. Die $CH_2 \cdot SO_3H$ -Gruppe bleibt hierbei unverändert. Z. B.: In eine kalte oder heiße wässrige Lösung von 10 T. benzylsulfosaurem Natrium 9 bzw. 24 St. Chlor einleiten, durch Luftstrom den Chlorüberschuß vertreiben, evtl. aussalzen, wobei Ausscheidung von o- und p-Chlorbenzylsulfosäure bzw. der drei **Dichlorbenzylsulfosäuren**:



erfolgt, die durch fraktionierte Krystallisation der Anilinsalze bzw. über die Ba-Salze getrennt werden. Die o- und p-monochlorbenzylsulfosauren Aniline schmelzen bei 249° bzw. 260° , die aus den drei Dichlorbenzylsulfosäuren durch Oxydation mit Permanganat erhaltenen **Dichlorbenzoesäuren** bei 156° , 158° und 201° — 202° . Durch 3-tägiges Einleiten von Chlor in die heiße Lösung von p-chlorbenzylsulfosaurem Natrium entsteht

2, 4, 5-Trichlorbenzylsulfosäure , die bei der Oxydation **2, 4, 5-Trichlorbenzoesäure** liefert.

176 **DRP. 98 433**

A. P. 606 470

E. P. 29 717/96

F. P. 268 607

DRP. 110 010

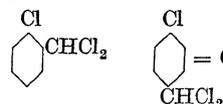
Ber. 5, 875;

5, 929;

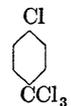
8, 1091;

Ann. 114, 145;

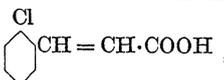
141, 102

o- und **p-Chlorbenzylidenchlorid**  = $C_7H_5Cl_3 = 194$.

o- bzw. p-Toluolsulfochlorid auf 150° erhitzen, bei 150° — 200° trockenes Chlor einleiten, bis das anfangs infolge SO_2 -Abspaltung geminderte Gewicht wieder die ursprüngliche Höhe erreicht hat, destillieren. Wenn man vom o-Sulfochlorid ausging, fängt man das zwischen 225° — 235° übergehende o-Chlorbenzylidenchlorid auf, wenn p-Sulfochlorid angewendet wurde, destilliert man unter vermindertem Druck und fängt bei 60 mm die Fraktion 155° — 165° auf, die zu einem kleinen Teil aus p-Chlorbenzylidenchlorid, hauptsächlich aber aus **p-Chlor-**

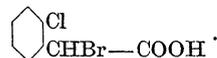
benzotrichlorid  besteht. Die Chlorierung geht bei Gegenwart von Phosphorpen-
chlorid rascher vor sich.

177 **DRP. 17 467**

o-Chlorzimtsäure  = $C_9H_7ClO_2 = 182$.

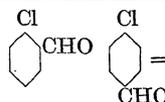
Wie [14] aus 1 T. o-Chlorbenzaldehyd mit $2\frac{1}{2}$ T. geschmolzenem Natriumacetat.

178 **DRP. 279 198**

o-Chlorphenylbromessigsäure 

Aus Bromwasserstoffsäure (1,78) und **o-Chlormandelsäure** (erhalten aus o-Chlorbenzaldehyd mit Cyankalium) unter Druck bei 120° . Aus Benzol-Benzin Krystalle vom Sch.-P. 110° .

179 **DRP. 98 229**Ann. 237, 151;
296, 62

o- u. **p-Chlorbenzaldehyd** (Trennung)  = $C_7H_5ClO = 140$.

1 T. techn. Monochlorbenzaldehyd (61% o- und 39% p-Verbindung) in 5 T. Oleum (30%) bei höchstens 25° einrühren, Temperatur auf höchstens 85° steigern, nach etwa

45 Min. auf Eis gießen, wobei der p-Chlorbenzaldehyd sich in krystallinischer Form rein abscheidet, während die aus dem o-Chlorbenzaldehyd entstandene **Chlorbenzaldehyd-**

sulfosäure ClC1=CC=CC=C1C(=O)S(=O)(=O)O — identisch mit [899] — in Lösung geht. Filtrieren, Rückstand

mit wenig Wasser und dann mit verdünnter Sodalösung waschen, bei 100° unter Luftabschluß trocknen, aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 47,5°. Filtrat mit Kalkmilch oder Kreide neutralisieren, vom Gips abfiltrieren, bis zur Krystallhautbildung eindampfen und kalt das Ca-Salz der Chlorbenzaldehydsulfosäure abnutzen. Dieses enthält 8 ag. Die freie Säure ist sehr leicht löslich und schmilzt unter Wasserabgabe zu einer glasigen Masse zusammen, die beim Kratzen krystallinisch wird.

180 **DRP. 102 745** 1 T. techn. Monochlorbenzaldehyd (58% o- und 42% p-Verbindung) in 5 T. kalter Schwefelsäure (66°) lösen, langsam mit 1/2 T. Mischsäure (53,6% Salpetersäure) unter 5° nitrieren, in Eiswasser gießen, filtrieren, Rückstand, bestehend aus p-Chlorbenzaldehyd und **m-Nitro-o-chlorbenzaldehyd**, unter schwach sodaalkalischem Wasser schmelzen, mit 2 1/2 T. Natriumbisulfidlösung (35%) (genau mit Soda neutralisiert) 1 St. unter Rückfluß kochen, wobei der m-Nitro-o-chlorbenzaldehyd

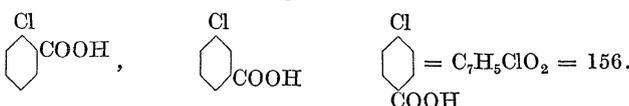
in das Na-Salz der **m-Nitrobenzaldehyd-o-sulfosäure** ClC1=CC=C(C=C1)C(=O)S(=O)(=O)[O-][Na+] übergeht, während

der p-Chlorbenzaldehyd unverändert bleibt. Dieser wird mit Wasserdampf übergetrieben, die rückständige Lösung des m-nitrobenzaldehyd-o-sulfosauren Natriums kann direkt nach [843] oder auf m-Amino- und m-Oxybenzaldehyd-o-sulfosäure verarbeitet werden. Die freie m-Nitrobenzaldehyd-o-sulfosäure und ihre Salze geben in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung mit Eisensalzen eine dunkelgranatrote Färbung.

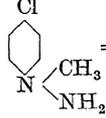
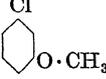
Das Phenylhydrazon ist beim Aussalzen der Lösungsgemische von essigsauerm Phenylhydrazin und m-nitrobenzaldehyd-o-sulfosaurem Salz als krystallinisch erstarrendes Öl erhaltbar. — Über **o-Fluorbenzaldehyd** und andere o-Fluorkörper siehe Z. Bl. 1919, I. 820.

181 **DRP. 110 010** 600 T. Chlorierungöl des o-Nitrotoluols, enthaltend 40% seitenkettenchlorierte Körper, + 800 Vol.-T. Sprit + 250 T. kryst. Acetat
E. P. 11 260/97 + 90 T. Soda + 150 T. Wasser unter Rückfluß 24—30 St. sieden, Sprit abdestillieren, Rückstand mit Wasser verdünnen, Öl abtrennen und dieses mit Wasserdampf destillieren. 1000 T. des mit Wasserdampf übergetriebenen Öles (bestehend aus **o-Chlorbenzylalkohol**, o-Nitrotoluol und o-Chlortoluol) mit 1000 T. Schwefelsäure (54°) verrühren, auf 50° erwärmen, 38—45 T. Salpetersäure in Form von Mischsäure bei höchstens 45° zufließen lassen. Die Oxydation ist beendet, sobald die Stickoxydgasentwicklung aufhört. Bei 20° mit 900 T. Wasser verdünnen, das Öl von der nun 30—35-grädigen Säure trennen, mit verdünnter Sodalösung waschen, mit 300—400 T. Bisulfidlösung (40%) rühren. Die zum großen Teil in fester Form abgeschiedene Bisulfidverbindung des o-Chlorbenzaldehyds durch Zusatz von Wasser in Lösung bringen, von ungelösten Öl trennen, durch Natronlauge den Aldehyd wieder ausfällen, abtrennen und mit Wasserdampf destillieren. Oder: 600 T. Chlorierungöl wie oben verseifen, Sprit abdestillieren, durch Wasserzusatz die Salze lösen, Öl abtrennen, dieses mit 600—900 T. Schwefelsäure (53°) verrühren und auf 40°—45° erwärmen, unter Rühren 115 T. Mischsäure von 38% Salpetersäure zugeben, wobei die Temperatur bei 40° zu halten ist. Nach beendigter Oxydation abkühlen, durch Wasserzusatz die Säure auf 30° B \acute{e} bringen, Öl abtrennen. Dieses mit verdünnter Sodalösung waschen, mit 500 T. Bisulfidlösung (40%) verrühren, die abgeschiedene Bisulfidverbindung durch Wasserzusatz lösen und aus der Lösung durch Alkali das Gemisch von o-Nitro- und o-Chlorbenzaldehyd ausfällen, abtrennen und der Wasserdampfdestillation unterwerfen, bis der o-Chlorbenzaldehyd vollständig übergegangen ist. Als Rückstand verbleibt fast reiner **o-Nitrobenzaldehyd**.

182 **DRP. 115 516** 100 T. o-Nitrotoluolchlorierungöl (mit 45% Seitenketten-Chlorprodukten) und 50 T. Anilin auf 100° erwärmen. Wenn die Umsetzung beendet ist, 12 T. Soda zugeben, mit Dampf das überschüssige Anilin und das unveränderte o-Nitrotoluol überreiben, den Rückstand (**o-Nitrobenzylanilin** und **o-Chlorbenzylanilin**) in Aceton lösen, bei möglichst niedriger Temperatur mit einer wässrigen Lösung von 22 T. Kaliumpermanganat oxydieren, vom Braunstein abfiltrieren, Aceton abdestillieren, den Rückstand mit 40 T. Salzsäure ansäuern, die wässrige salzsaure Anilinelösung abtrennen, aus dem öligen Rückstand mit Dampf den zuerst übergehenden o-Chlorbenzaldehyd überreiben und evtl. im Vakuum destillieren.

183	DRP. 207 157 E. P. 9107/08 F. P. 389 750	Das aus chloriertem Toluol erhaltliche Gemisch von o- und p-Chlorbenzaldehyd auf -4° abkühlen, den ausgeschiedenen Anteil des p-Chlorbenzaldehydes abtrennen, den flüssigen Anteil des Aldehydgemisches durch Destillation in mehrere Fraktionen zerlegen und diese auf -20° abkühlen, wobei aus den ersten o-Chlorbenzaldehyd, aus den letzten p-Chlorbenzaldehyd auskrystallisiert. Die Mutterlauge und Zwischenfraktionen werden nochmals fraktioniert destilliert und krystallisiert.
184	DRP. 174 238 Zusatz zu DRP. 158 609	Wie [23] angewendet auf Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe. Z. B.: 40 T. o-Chlortoluol mit Schwefelsäure (60—65%) und techn. Cerdioxyd (Nebenprodukt der Glühstrumpfabrikation) bei 50° — 90° rühren, bis weißes Cerosulfat entstanden ist. Man erhält neben wenig o-Chlorbenzoesäure 66% o-Chlorbenzaldehyd. Ebenso Anthrachinonsulfosäure aus roher Anthracendisulfosäure.
185	DRP. 30 329	<div style="text-align: center;">  m-Chlorbenzaldehyd $= C_7H_5ClO = 140$. </div> <p>Benzaldehyd in Schwefelsäure gelöst mit oder ohne Jodzusatz chlorieren. Farblose Flüssigkeit, S.-P. roh 206°, rein 210°—213°. Nach</p>
186	Zus.DRP. 33 064 A. P. 315 932 F. P. 166 905 — Ber. 17, 752	werden in ein Gemenge von 100 T. Benzaldehyd und 50—60 T. Chlorzink 32 T. Chlor eingeleitet, wobei evtl. etwas erwärmt wird. In Wasser gießen, mit Dampf übertreiben, fraktioniert destillieren: Öl unter 210° wird zu weiteren Chlorierungen benützt; bei 210° — 213° geht m-Chlorbenzaldehyd, bei 240° — 243° Dichlorbenzaldehyd über. Letzterer erstarrt krystallinisch.
187	DRP. 31 842 — Ber. 15, 1633	50 T. m-Nitrobenzaldehyd mit 225 T. Zinnchlorür und 300 T. Salzsäure reduzieren, in wenig Wasser lösen, bei 0° mit der Lösung von 23 T. Nitrit in 90 T. Wasser diazotieren, Diazolösung in siedende Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure einfließen lassen. Aldehyd mit Dampf übertreiben.
188	DRP. 33 064 Zusatz zu DRP. 30 329 — Ber. 17, 752 38, 2809	<div style="text-align: center;">  m-Brombenzaldehyd $= C_7H_5BrO = 185$. </div> <p>Wie [186] mit 1 Mol. Brom. Schweres Öl, S.-P. 233°—236°, spez. Gewicht 1,56. Blumenartiger Geruch.</p>
189	DRP. 229 873 — Ann. 299, 358	<div style="text-align: center;">  o-Chlorbenzotrichlorid $= C_7H_4Cl_4 = 228$. </div> <p>In o-Chlorbenzylsulfochlorid (kalt erstarrendes Öl vom Sch.-P. 56°—58°, wird aus o-chlorbenzylsulfoäurem Natrium und Phosphorpentachlorid erhalten) bei 150°—180° Chlor einleiten, solange Salzsäure entweicht. — Destilliert im Vakuum unter 5—6 mm bei 115°—118° über.</p>
190	DRP. 146 174 — Ann. 133, 239; Ber. 20, 1623	<div style="text-align: center;"> o-, m- und p-Chlorbenzoesäure  $= C_7H_5ClO_2 = 156$. </div> <p>100 T. Benzoesäure mit 5400 T. verdünnter Chlorkalklösung (58 T. wirksames Chlor) 18 St. auf 40°—50° erwärmen. Der Niederschlag enthält freie p-Chlorbenzoesäure neben etwas m-Säure und Benzoesäure; Filtrat mit Kalk neutralisieren und fraktioniert einengen. Zuerst krystallisiert ein Gemenge von chlorbenzoesäurem und benzoesäurem Calcium, dann benzoesaurer Kalk; die dritte und vierte Fraktion ist vorwiegend o-chlorbenzoesaurer Kalk.</p>
191	DRP. 282 133	100 T. o-toluolsulfosaures Natrium mit 180 T. Thionylchlorid 10 bis 12 St. auf 250° — 260° erhitzen, Dampf einleiten, Rückstand abfiltrieren, mit Natronlauge kochen und mit Salzsäure fällen. Ausbeute an o-Chlorbenzoesäure 80%. — Ebenso p-Chlorbenzoesäure aus p-Toluolsulfosäure oder ihrem Na-Salz.

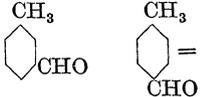
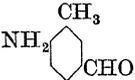
192	DRP. 266 577	20 T. Benzoesäure, 400 Vol.-T. Salzsäure (1,19), 125 Vol.-T. Salpetersäure (1,4) $\frac{1}{2}$ St. im Wasserbad erwärmen, nach 1 St. möglichst heiß filtrieren und die m-Chlorbenzoesäure mit Wasser waschen. Sch.-P. 155°—156°.
193	DRP. 97 013 Ann. 176, 36; 182, 107 Darst.: A. P. 1 220 078	<p style="text-align: center;">o- und p-Chlornitrobenzol (Trennung)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div> <p style="text-align: center;">$= C_6H_4ClNO_2 = 157.$</p> <p>1000 T. rohes Nitrierprodukt von Chlorbenzol, das etwa gleiche Teile o- und p-Derivat enthält, im Vakuum oder unter gewöhnlichem Druck fraktioniert destillieren, Destillate fraktioniert krystallisieren lassen; Verfahren fortsetzen, bis die Fraktionen rein sind.</p>
194	DRP. 137 847 Ber. 4, 463; 24, 3187 Z. f. Ch. 1868, 343 Z. f. Ch. 1870, 230	100 T. rohes Chlornitrobenzol mit 50 Vol.-T. Sprit (80%), d. i. eine zur Lösung unzureichende Menge, bei 33° verrühren, absetzen lassen, das nicht gelöste Gemisch der beiden Chlornitrobenzole abziehen, trocknen, auf 16° abkühlen; 0,9 T. p-Chlornitrobenzol (Sch.-P. 83°) krystallisieren aus, werden abfiltriert. Aus der alkoholischen Lösung durch fraktionierte Destillation den Sprit abtreiben, das rückbleibende Gemenge vom Wasser trennen, auf 16° abkühlen und das auskrystallisierte o-Chlornitrobenzol (1,8 T.) vom Sch.-P. 82,5° abfiltrieren. Die von beiden Prozessen zurückbleibenden flüssigen Anteile gehen in den Apparat zurück.
195	Anm. V. 8349, Kl. 12q. 9. 2. 1911 Vaniček	<p style="text-align: center;">Anilinalogsubstitutionsprodukte.</p> <p>Mineralsaure Basensalze ohne Wasser in organischen Verdünnungsmitteln mit Halogen oder halogenabgebenden Mitteln behandeln.</p>
196	DRP. 105 103 Zusatz zu DRP. 103 578 M. f. Ch. 1898, 638 Ber. 31, 2532	<p style="text-align: center;">m-Chloräthylanilin (Homologe und Substitutionsprodukte)</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: center;">$= C_8H_{10}ClN = 155.$</p> <p>Das Chlor- oder Bromhydrat des m-Chloranilins allein oder bei Gegenwart von freiem Amin mit Äthylalkohol im Autoklaven durch 10—12 St. auf 200°—240° erhitzen. Reinigung durch Überführung in die Acetylverbindung und Spaltung dieser durch Säuren. Farbloses, sich bräunendes Öl. S.-P. 243°—244°. —</p> <p style="text-align: center;">  </p> <p>Analog: 1-Chlormethyl-o-toluidin  (S.-P. 245°—246°); p-Chloräthyl-o-toluidin (S.-P. 252°—253°); m-Chlordiäthylanilin (S.-P. 248°—249°); o-m-Dichlordimethylanilin  (S.-P. 242°—243°); m, m-Dichlordimethylanilin  (Sch.-P. 55°, S.-P. 264°). — Die Siedepunkte beziehen sich auf 740 mm Druck.</p>
197	DRP. 256 621 E. P. 16 928/12 F. P. 445 321	<p style="text-align: center;">Acetessig-o-chloranilid </p> <p style="text-align: center;">$= C_{10}H_{10}ClNO = 195.$</p> <p>127,5 T. o-Chloranilin und 225 T. Solventnaphtha am absteigenden Kühler siedend mit einem Gemenge von 130 T. Acetessigester und 130 T. Chlorbenzol versetzen. Im Rückstand bleibt Acetessig-o-chloranilid; farblose Nadeln vom Sch.-P. 105°, in Äther und Ligroin unlöslich. Ausbeute 75%. Mit 3-Chlor-2-aminotoluol ebenso Acetessig-3-chlor-2-toluid  vom Sch.-P. 120°, Ausbeute 66%. Mit o-Anisidin: Acetessig-o-anisidid  vom Sch.-P. 84°, Ausbeute 77%. Das Produkt aus o-Aminophenolphenyläther schmilzt bei 61°.</p>

198	DRP. 128 660 Zusatz zu DRP. 121 837 DRP. 127 245	Unsymm. Methyl-p-chlorphenylhydrazin  = $C_7H_9ClN_2 = 156$. Nitrosamin des Monomethyl-p-chloranilins (Ber. 20, 2460) mit Zinkstaub und Essigsäure reduzieren. — Analog das unsymm. Äthyl-p-chlorphenylhydrazin.
199	DRP. 84 828 F. P. 265 901	o-Chlorphenol  = $C_6H_5ClO = 128$. Phenol-p-sulfosäure in Essigsäure suspendieren, mit K-Chlorat und Salzsäure chlorieren. Die erhaltene 3-Chlor-4-oxybenzolsulfosäure  mit Wasser auf 180°—200° erhitzt gibt reines o-Chlorphenol.
200	DRP. 141 751	Ein kühl bereitetes Gemenge von gleichen Teilen Phenol und Schwefelsäure auf 150° erhitzen, Wasser abdestillieren lassen, nach 8—10 St. weitere Schwefelsäure zugeben (5% der ersten Menge), Gefäß evakuieren, auf höchstens 110° erhitzen, 5—6 St. halten und aufarbeiten. Man erhält so 95% der Theorie Phenol-p-sulfosäure . Bei Verwendung reinsten Phenols kann man in die Essigsäurelösung der Sulfosäure direkt Chlor einleiten, oder man löst die Phenol-p-sulfosäure (aus 100 T. Phenol) warm in 70 T. Wasser + 105 T. gewöhnlicher Salzsäure und gibt innerhalb 5—6 St. portionenweise 41 T. Kaliumchlorat bei höchstens 50°—60° zu. Ist man von unreinem Phenol ausgegangen, so reinigt man die Sulfosäure über ihr Ca- und Na-Salz. Die gebildete 3-Chlor-4-oxybenzolsulfosäure wird durch Filtration vom gleichzeitig gebildeten Chloranil getrennt. Zur Abspaltung der Sulfogruppe entweder das neutrale Na-Salz der Sulfosäure (+ etwas freie Säure) auf 180°—200° erhitzen, wobei o-Chlorphenol überdestilliert, besser jedoch im Autoklaven 2—3 St. mit Wasser auf 180° bis 200° erhitzen und das schwarze Öl durch Dampfdestillation reinigen. Fast chemisch rein, Ausbeute 90%.
201	DRP. 155 631 Ann. 173, 303 Ber. 1, 68 J. pr. 36, 18; 36, 22 DRP. 76 597 DRP. 141 751	In eine sehr kalte Lösung von 94 T. Phenol in 750 T. Tetrachlorkohlenstoff langsam bei niedriger Temperatur eine ebenfalls kalte Lösung von 71 T. Chlor in 1200 T. Tetrachlorkohlenstoff einfließen lassen, Lösungsmittel aus der farblosen Lösung abdestillieren (Chlorwasserstoff wiedergewinnen), Rückstand fraktioniert destillieren, wobei 82% reine o-Verbindung zwischen 176°—187° übergeht. Der zwischen 187°—210° übergehende Teil ist ebenfalls Monochlorphenol. Oder: In eine Lösung von 94 T. Phenol in 1600 T. Benzol bei der Temperatur des schmelzenden Benzols Chlor einleiten, die farblose Lösung vom Benzol befreien und den Rückstand destillieren. — Wird nach Ber. 16, 1749 auch als Hauptmenge bei Einwirkung der berechneten Menge alkalischer Hypochloritlösung auf Phenol erhalten.
202	DRP. 281 175 Wiener Monatsh. 1886, 621	p-Chlorphenol: 30 T. p-Dichlorbenzol, 36 T. Ätznatron und 70 T. Methylalkohol 40 St. auf 190° bis 195° erhitzen. Man erhält p-Chlorphenol (ähnlich o-Chlorphenol) in einer Ausbeute von 90%.
203	DRP. 280 739	1-Chlor-3-methoxybenzol  = $C_7H_7ClO = 142$. Wie [2] aus m-Nitroanisol mit Thionylchlorid.
204	DRP. 284 533 Ber. 6, 1022; 6, 1399 DRP. 137 119	75 T. o-Dichlorbenzol, 300 T. Alkohol, 25 T. Wasser und 120 T. Ätzkali mit Kupferblech im Druckgefäß mit Porzellaneinsatz 21 St. bei 200° rühren, unverändertes Dichlorbenzol mit organischem Lösungsmittel extrahieren, ansäuern.

205	DRP. 286 266	Wie [145] aus o-Dichlorbenzol (200 T.), 400 ccm 10-fach normaler Natronlauge, 160 T. Barythydrat, 150 T. Wasser, 100 T. Alkohol und 2 T. Jodkalium im Kupferkessel 40 St. bei 230°—240° neben Brenzcatechin , das in gleicher Weise mit dem o-Chlorphenol entsteht und durch Dampfdestillation von ihm befreit wird.
206	DRP. 76 597 E. P. 12 942/93 F. P. 231 254 Ann. 173, 303 Ber. 6, 171	<div style="text-align: center;">  $\text{o-Bromphenol } \text{C}_6\text{H}_5\text{BrO} = 181.$ </div> <p>160 T. Bromdampf unter Rückfluß in 94 T. 150°—180° heißes Phenol einleiten. Das Produkt kann durch teilweise Bindung an Basen (Zugabe von 10 T. Ätznatron in Form von Lauge) und darauffolgende Wasserdampf- oder Vakuumdestillation gereinigt werden. Das Destillat siedet bei 196°—202°. — Analog o-Chlorphenol mit 71 T. Chlor.</p>
207	DRP. 221 261 Zusatz zu DRP. 216 725 Ber. 19, 3139; 39, 1060; 42, 2282; 43, 1401	<div style="text-align: center;">  $\text{o-Chlorphenylsulfoxyessigsäure } \text{C}_6\text{H}_7\text{ClO}_3\text{S} = 218.$ </div> <p>Wie [526] aus 40,6 T. o-Chlorphenylthioglykolsäure, 25 T. Natronlauge (40°) und 318 Vol.-T. Chlorlauge (45 T. Chlor im Liter). Aus Wasser weiße Nadeln, die sich in Monohydrat vorsichtig erwärmt, blauviolett lösen.</p>

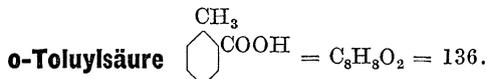
b) C—C.

CH ₃ —3 CH ₂ Cl	5	CHO—2 (3) (4) CHO	275
CH ₃ —2 (4) CH:NOH	18	CHO—3 CN	215
CH ₃ —2 (3) (4) CHO	21, 26, 28, 30, 31, 33, 40, 208—210	CHO—2 COOH	216
C ₂ H ₅ —2 (3) (4) CHO	33	[CHO·CONH ₂ —2 COOH]	218
C ₃ H ₇ —2 (3) (4) CHO	33	CO·COOH—2 COOH	216—218
CH ₃ —2 CN	60	[CO·COOH—2 COOH]	218
CH ₃ —2 (3) (4) COOH	211	CO·CO·NH ₂ —2 COOH	218
CH ₂ Cl—4 COCl	212	CONH ₂ —2 COOH	222
CH ₂ Cl—4 COOH	212	[CONH·Hal.—2 COOH] Anhydr.	219—221
[CH ₂ OH—2 CONHH] Anhydr.	213	[CONH·CH ₂ OH—2 COOH] Anhydr.	223
CH ₂ OH—2 COOH	213	Diphthalimiddimethyläther	224
[CH ₂ OH—2 COOH] Anhydr.	213	CONH·OH—2 COOH	226
[CHOH·CHOH·COOH—2 COOH] Anhydr. 1997		[CONH·OH—2 COOH] Anhydr.	225
CH(COCH ₃) ₂ —2 (3) (4) CH(COCH ₃) ₂	275	CO·N·CH ₂ —2 COOH	223
CH:CH·COOH—2 CN	214	COOH—2 COOH	23, 217, 228

208	DRP. 21 683	<div style="text-align: center;">  $\text{m- und p-Tolylaldehyd } \text{C}_8\text{H}_8\text{O} = 120.$ </div> <p>„Verfahren zur Darstellung von o-Nitro-m-methylbenzaldehyd aus m-Methylbenzaldehyd.“ Letzteren gewinnt man nach Ber. 20, 1212 aus m-Xylylchlorid oder -bromid in der gleichen Weise wie Benzaldehyd aus Benzylchlorid [33].</p>
209	DRP. 87 255 Zusatz zu DRP. 86 874	<div style="text-align: center;">  </div> <p>Diazolösung aus p-Amido-m-tolylaldehyd mit Alkohol und Kupferoxydul versetzen (m-Tolylaldehyd).</p>
210	DRP. 98 706 Lit. wie [28]	In 10 T. Toluol + 10 T. Aluminiumchlorid + 1 T. Kupferchlorür bei 60°—70° durch ein Gabelrohr Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff einleiten. Nach 6 St. die gelbrote Lösung abermals mit 5 T. Aluminiumchlorid und 1/2 T. Kupferchlorür versetzen, Gase weiter einleiten, nach weiteren 6 St. in Eiswasser gießen, Dampf einleiten und im Destillat Toluol und p-Tolylaldehyd mit Bisulfit trennen. S.-P. 204°.

211 **DRP. 79 028**
E. P. 16 559/94
F. P. 241 109

Ber. 24, 718
DRP. 57 910
DRP. 64 979
Ann. 239, 72



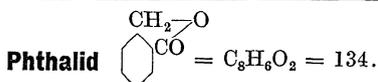
13,3 T. 2-naphthol-4-sulfosaures Natrium [2428] oder 1-naphthol-3-sulfosaures Natrium mit 40 T. Natronlauge (60%) im Autoklaven 4 St. auf 180° erhitzen, kalt 200 T. Wasser zugeben, mit Salzsäure neutralisieren, aufkochen, filtrieren, Filtrat stark ansäuern, ausgeschiedene Säure abfiltrieren; Sch.-P. 105°. — Ebenso aus 20 T. 2-Naphthylamin-4-sulfosäure oder 1-Naphthylamin-3-sulfosäure und 60 T. Natronlauge (60%) durch 8-stündiges Erhitzen im Autoklaven auf 230°—280° [774]. (Die Reaktion verläuft nach Ber. 28, 1952 nur bei hoher Temperatur — 250°—300° — und Anwendung wässriger Natronlauge quantitativ.) — Über Nitroderivate der o-Toluylsäure s. J. pr. Chem. 1915, 137. — Über Derivate der m-Toluylsäure s. Ber. 42, 423.

212 **DRP. 239 311**
DRP. 239 763
240 835



Durch Chlorieren von p-Toluylsäurechlorid in der Hitze erhält man das unter 22 mm bei 150°—155° siedende **Benzylchlorid-p-carbonsäurechlorid**. 30 T. hiervon bei 0°—5° in 200 T. Schwefelsäure (98%) eintragen, wenn die Salzsäureentwicklung beendet ist, auf Eis gießen, absaugen und kalt waschen. Die Benzylchlorid-p-carbonsäure schmilzt bei 190°—192° unter Zersetzung.

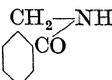
213 **DRP. 267 596**
Ber. 46, 1484



147 T. Phthalimid innerhalb 1/2 St. unter Außenkühlung in ein Gemisch von 400 T. Natronlauge (20%) und 180 T. Zinkstaub (70%) eintragen, 1/2 St. rühren, mit 400 T. Wasser langsam, bis die Ammoniakentwicklung nachläßt, zum Sieden erhitzen, auf 400 T. eindampfen, vom Zink filtrieren und das Filtrat mit konz. Salzsäure gut sauer stellen,

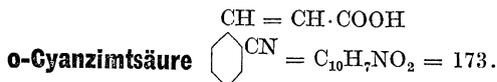
wobei, wenn gekühlt wird, **Oxymethylbenzoesäure** , sonst diese zusammen

mit Phthalid entsteht. 1 St. unter Rückfluß kochen und kalt das Phthalid filtrieren. Schmilzt bei 71°—74° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 117° klar wird. Zur Reinigung in Soda lösen, absaugen, aus Wasser umkrystallisieren, von etwas gebildeter Diphthalylverbindung filtrieren und kalt krystallisieren lassen. Ausbeute 95%. Durch Reduktion wie oben, bei sorgfältiger Kühlung (filtrieren vom Zink und Ausfällung mit konz. Salz-

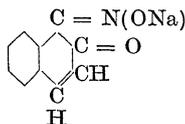
säure unter Kühlung) erhält man **Phthalimidin** ; aus heißem Wasser schnell umkrystallisieren. Nadeln vom Sch.-P. 171°—172°.

214 **DRP. 116 123**
E. P. 12 492/99
F. P. 289 955

Ber. 24, 2574
Weitere o-Derivate Ber. 49, 1608



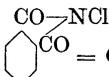
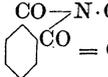
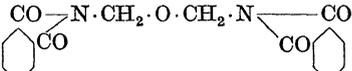
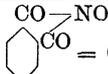
Trockenes Nitroso-2-naphtholnatrium



mit der 5-fachen Menge Sand oder Kieselgur gemischt, schnell auf 250° erhitzen. Die grüne Masse wird sehr bald grau. Mit Wasser extrahieren, die Lösung des o-cyanzimsäuren Natriums ansäuern und die gelblichen Flocken der freien Säure abfiltrieren. Aus Nitrobenzol umkrystallisieren; Sch.-P. 255°. Mit unterchlorigsauren Alkalien entsteht **o-Aminozimsäure**, die weiter in **Carbostyryl** umwandelbar ist.

215	DRP. 70 537 Ber. 24, 2422	$\text{m-Cyanbenzaldehyd } \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CN} \end{array} = \text{C}_8\text{H}_7\text{NO} = 131.$
<p>50 T. m-Nitrobenzaldehyd in 300 T. konz. Salzsäure + 225 T. Zinnchlorür lösen. Bei 40° beginnt die Reduktion; kühlen; wenn mit Quecksilberchlorid kein Zinnchlorür mehr nachweisbar, mit wenig Wasser verdünnen, bei 0° eine Lösung von 23 T. Nitrit in 150 T. Wasser einfließen lassen, die Diazolösung langsam in eine 90° warme Lösung von 100 T. Kupfersulfat und 112 T. Cyankalium (96%) in 600 T. Wasser gießen, sofort den Cyanaldehyd mit Dampf übertreiben, öliges Destillat mit Äther extrahieren, mit Natronlauge, dann mit verdünnter Schwefelsäure waschen, trocknen, fraktioniert destillieren. S.-P. 210°.</p>		
216	DRP. 97 241 A. P. 607 056 E. P. 10 183/97 F. P. 271 985 Ber. 31, 369	$\text{o-Phthalaldehydsäure } \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOH} \end{array} = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3 = 150.$ <p>Die bei der Permanganatoxydation von Naphthalin und Naphthalinderivaten nach dem Abfiltrieren des Mangansuperoxydes und Ansäuern mit Essigsäure gewonnene Lösung, welche o-Glyoxybenzoesäure $\text{CO}\cdot\text{COOH}$ und stets auch Phthalsäure enthält, mit 3 Mol. Anilin 30 Min. auf 80°—100° erwärmen. Kalt krystallisiert das Anilinsalz $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C} \begin{array}{l} \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \\ \text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \end{array} \end{array}$ aus, Phthalsäureanilinsalz bleibt in Lösung. Abfiltrieren, trocknen, in der 5-fachen Menge käuflichem Xylol suspendieren, 1 St. unter Rückfluß kochen, wobei Kohlendioxyd entweicht. Aus der kalten Lösung krystallisiert die Benzylidenverbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH} = \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{array}$ (Sch.-P. 174°) aus. Diese mit der 10-fachen Menge Salzsäure (10%) im Wasserbad erwärmen, die filtrierte Lösung ausäthern. Aus dem Ätherextrakt erhält man die Phthalaldehydsäure; Sch.-P. 87°—88°.</p>
217	DRP. 79 693 F. P. 241 156 Ann. 144, 71; 236, 49 Ber. 18, 378; 21, 1607; 26, 1121	$\text{Phthalonsäure (o-Glyoxybenzoesäure)} \begin{array}{c} \text{CO}\cdot\text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOH} \end{array} = \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5 = 194.$ <p>12 T. Naphthalin + 75 T. Kaliumpermanganat + 750 T. Wasser unter Rückfluß oder unter Druck erhitzen bis entfärbt, mit Dampf den Naphthalinüberschuß (3,5 T.) abtreiben, zurückbleibende Lösung filtrieren, Filtrat angesäuert zur Trockne dampfen, das erhaltene Gemenge von 1,4 T. Phthal- und 10 T. Phthalonsäure und anorganischem Salz mittels Wasser oder organischer Lösungsmittel trennen. Aus kaltem Wasser große, derbe Krystalle, sehr leicht löslich, Sch.-P., wenn völlig trocken, 144°—145°. Oder ebenso nach</p>
218	DRP. 86 914	<p>aus 10 T. Naphthalin, 1000 T. Wasser und so viel Kaliummanganat, als 90 T. Permanganat entspricht. Wie oben aufarbeiten; Phthalonsäure bei weitem vorwiegend. — Mit Kaliumcyanid gibt eine alkalische Lösung der Phthalonsäure das Phthalidecarboxylsäureamid, das bei der Hydrolyse die Säure</p> $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CO} \end{array}$ <p>liefert. Aus Phthalonsäure und Essigsäureanhydrid resultiert quantitativ das Phthalonsäureanhydrid vom Sch.-P. 185°—186°, das unter Kühlung mit konzentriertem Ammoniak versetzt die Phthalonaminsäure gibt.</p> $\begin{array}{c} \text{CO}-\text{CO} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \\ \text{CO}-\text{O} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$

Vgl. J. Chem. Soc. 1916, 1236.

219	DRP. 102 068 E. P. 20 801/98	CO-NCl  <p>Chlorphthalimid $\text{C}_8\text{H}_4\text{ClNO}_2 = 181.$</p>
	Ber. 33, 24	<p>In 400 T. Wasser Chlor einleiten, unter Kühlung langsam Lösung von 20 T. Phthalimid in 150 T. Wasser + 6,4 T. Natronlauge zufließen lassen, wobei stets Chlor im Überschuß vorhanden sein muß. Chlorphthalimid abfiltrieren, waschen und trocknen. Aus Benzol farblose Krystalle, welche bei 170° erweichen, bei 184° schmelzen. Ebenso: 2 T. Phthalimid in 5—6 T. Wasser und 0,64 T. Natronlauge lösen, Lösung in eiskalte Mischung von 2,17 T. Brom und 20 T. Wasser einfließen lassen, filtrieren und mit Eiswasser waschen. Aus Chloroform Bromphthalimid in Krystallen. Aus Benzol gelbliches Krystallpulver, das bei 180° erweicht, bei 206°—207° schmilzt. In indifferenten Lösungsmitteln (Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform) statt in Wasser kann man bei höherer Temperatur arbeiten (30°—45°).</p>
220	DRP. 139 553	<p>In eine 10°—20° warme Suspension von 50 T. Phthalimid in 500 T. Wasser die theoretisch nötige Menge Chlor einleiten und filtrieren.</p>
221	DRP. 161 340	<p>100 T. Phthalimid in 500 T. Wasser suspendieren, bei gewöhnlicher Temperatur die äquivalente Menge freie unterchlorige Säure bzw. in die Lösung von 147 T. Phthalimid in 1000 T. Wasser und 60 T. Eisessig Natriumhypobromid zufließen lassen und die ausgeschiedenen weißen Flocken filtrieren. (Hypochloritlösung angesäuert gibt die Lösung von unterchloriger Säure.)</p>
222	Anm. B. 32 762, Kl. 12 o 19. 5. 04 Badische Ber. 32, 2133	CONH_2  <p>Phthalamidsäure $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3 = 151.$</p>
		<p>Aminoverbindungen des Benzols oder Naphthalins in Anwesenheit von Wasser bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur evtl. unter Zusatz säurebindender Mittel mit Phthalsäureanhydrid kondensieren, Produkte reduktiv spalten. Sch.-P. 169°.</p>
223	DRP. 104 624	$\text{CO-N}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  <p>Oxymethylphthalimid $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3 = 177.$</p>
		<p>150 T. Phthalimid + 350 T. Formaldehyd (10%) unter Druck auf 100° erwärmen, bis alles gelöst ist. Kalt die ausgefallene krystallinische Masse erst aus Spirit, dann aus Toluol umkrystallisieren. Weiße Blättchen, Sch.-P. 141°—142°. (Das Acetylderivat schmilzt bei 118°.) Mit Wasser gekocht, ebenso trocken oder mit Alkali erwärmt, wird Formaldehyd abgespalten. — Nicht identisch damit ist die nach Ber. 26, 957 aus Phthalimid und Formaldehyd erhaltene Methylenphthalaminsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}_2)(\text{COOH})$.</p>
224	DRP. 134 980 Zusatz zu DRP. 134 979 Ber. 31, 1232	$\text{CO-N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}\cdot\text{CO}$  <p>Diphtalimididimethyläther $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5 = 336.$</p>
		<p>Aus Oxymethylphthalimid [755] mit konz. Schwefelsäure. Sch.-P. 207°.</p>
225	DRP. 130 680 Ann. 205, 295 Ber. 16, 1781 J. pr. 55, 298	CO-NOH  <p>Phthalyhydroxylamin $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_3 = 163.$</p>
		<p>Eine Lösung von 5 T. salzsaurem Hydroxylamin in 50 T. Wasser und 3,6 T. Soda mit 10 T. Phthalsäureanhydrid auf 70° erwärmen, bis die Lösung klar ist. Auf 50° abkühlen, Temperatur halten, bis die Hydroxamsäurereaktion (mit Eisenchlorid violettrot) verschwindet, kalt den Krystallbrei absaugen und waschen. Nach</p>
226	Zus. DRP. 130 681	<p>wird die klare, kalt gewonnene Lösung von 5 T. salzsaurem Hydroxylamin, 3,6 T. Soda, 25 T. Wasser, 10 T. Phthalsäureanhydrid und weiteren 3,6 T. Soda in 25 T. Wasser auf 30° erwärmt und bis zum Aufhören der Hydroxamsäurereaktion mit 7 T. Salzsäure (36%) auf 50° erwärmt. Das ausgeschiedene Phthal-</p>
		<p>hydroxylamin abfiltrieren und trocknen. Die freie Hydroxylphthalamidsäure $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4$ (Sch.-P. 205°) erhält man aus obiger klarer Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure bei 5° bis 10° als weißen, breiigen Niederschlag. Die wässrige Lösung der Hydroxylphthalamidsäure, auf 50° erwärmt, gibt Phthalyhydroxylamin.</p>

227	DRP. 135 836	15 T. Phthalsäureanhydrid mit einer Lösung von 7 T. Hydroxylaminchlorhydrat und 5,3 T. Soda (wasserfrei) (oder 4 T. Ätznatron) in 100 T. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur rühren und den Krystallbrei der Phthalhydroxylaminsäure abfiltrieren. Farblose Krystalle vom Sch.-P. 220°. Das Silbersalz schwärzt sich beim Erwärmen. Die wässrige Lösung der Säure gibt mit Eisenchlorid einen rotbraunen Niederschlag, der im Überschuß tiefviolett löslich ist; mit Kupferacetat einen grasgrünen Niederschlag, im Überschuß von Natriumacetat löslich. Die Acetylverbindung schmilzt bei 190°. Mit Mineralsäuren erwärmt erfolgt Spaltung in Phthalsäure und Hydroxylaminsalz.
-----	---------------------	---

228	DRP. 91 202 E. P. 18 221/96 F. P. 259 766	$\text{Phthalsäure } \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{array} = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4 = 166.$
<p>100 T. Naphthalin mit 1500 T. Schwefelsäuremonohydrat und 50 T. Quecksilbersulfat in einem Destilliergefäß über 300° erhitzen, bis die Masse dickflüssig oder ganz trocken geworden ist. Phthalsäure bzw. -anhydrid und ein Teil der ebenfalls gebildeten Sulpho-phthalsäure destilliert über. Die Phthalsäure scheidet sich aus dem Destillat aus und wird abgeschleudert.</p> <p>Auch 2-Naphthol (100 T. + 300 T. Oleum von 20% + 1000 T. Monohydrat + 40 T. Quecksilbernitrat) oder Naphthionsäure (100 T. + 1000 T. Schwefelsäure von 66° + 30 T. Quecksilberoxyd) oder Phenanthren (100 T. + 2000 T. Monohydrat + 20 T. Quecksilber) werden in ähnlicher Weise zu Phthalsäure oxydiert.</p>		

c) C—N.

1. CH₃—N.

CH ₃ —2 (4) NO	229	CH ₃ —4 NH·CH ₂ ·SO ₃ H	134
CH ₃ —2 (3) (4) NO ₂	66, 230—233	CH ₃ —2 NH·COCH ₃	242
C ₂ H ₅ —NO ₂	67	CH ₃ —2 NH·CO·COOH	243
CH ₃ —2 (3) (4) NH ₂	232, 234—240, 261	CH ₃ —2 (4) NHOH	244, 245
CH ₃ —2 NHNa	83—87	CH ₃ —4 NH·SO ₃ H	127, 246
C ₂ H ₅ —NH·Me	86	CH ₃ —2 (4)N(R) ₂	128
CH ₃ —2 (4) NHR	128	CH ₃ —2 N(C ₂ H ₅)(CH ₂ ·COOH)	247
CH ₃ —2 NH·CH ₂ ·CH ₂ OH	94	CH ₃ —2 N(CH ₂ ·COOH)(NO)	431
CH ₃ —2 (4) NH·CH ₂ CN	110—112, 114	CH ₃ —N(NO)(OH)	139
CH ₃ —2 NH·CH ₂ ·COOH	99, 107, 111, 241	CH ₃ —4 N:SO	140
CH ₃ —2 NH·CH ₂ ·CHOH·CH ₂ Cl(CH ₂ OC ₂ H ₅)	241		

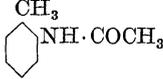
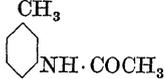
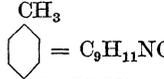
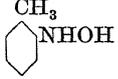
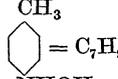
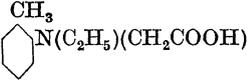
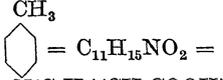
229	DRP. 89 978	$\text{o- und p-Nitrosotoluol } \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO} \end{array} = \text{C}_7\text{H}_7\text{NO} = 121.$
Durch Oxydation von o- bzw. p-Tolylhydroxylamin [244] mit Chromsäuregemisch. Sch.-P. 72° (o-) bzw. 48° (p-).		

230	Anm. L. 5842, Kl. 22. M. Lange 19. 5. 90.	$\text{o- und p-Nitrotoluol (Trennung) } \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{array} = \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 = 137.$
In Rohnitrotoluol (= Gemenge von o- und p-Nitrotoluol) bei höchstens 100° Oleum oder Chlorsulfonsäure einfließen lassen, bis Probe in Wasser gegossen nur festes p-Nitrotoluol ausscheidet. Masse in Wasser gießen, filtrieren. Als Rückstand bleibt p-Nitrotoluol, aus dem Filtrat erhält man durch Auskalken das Kalksalz der o-Nitrotoluolsulfosäure .		

231	DRP. 78 002 — J. pr. 50, 563	50 T. Nitrierungsprodukt des Toluols + 50 T. arseniger Säure + 65 T. Ätznatron + 250 T. Wasser im Autoklaven 8—24 St. auf 130°—150° erhitzen. Öl von der wässrigen Lösung abheben, mit Salzsäure von den Amidverbindungen befreien, Dampf einleiten. o-Nitrotoluol ist im Destillat enthalten, m- und p-Azoxytoluol bleiben als Rückstand.
-----	---	--

232	DRP. 92 991 F. P. 255 957	200 T. Nitrierungsprodukt des Toluols + 400 T. Leblanc-Sodarückstand + 400 T. Wasser 12 St. erhitzen. Mit Dampf die Toluidine und die unveränderten Nitrotoluole abtreiben, vom Wasser trennen, mit verdünnter Salzsäure die Toluidine abtrennen. Es bleibt reines o-Nitrotoluol zurück. Die Toluidine mit Alkali aus der salzsauren Lösung ausfällen, p-Toluidin durch Ausfrieren und Schleudern separieren.
-----	-------------------------------------	--

233	DRP. 158 219 F. P. 350 200 — Ber. 24, 1987 Z. phys.Ch.19,157	Technisches o-Nitrotoluol (m- und p-Nitrotoluol enthaltend) bei -4° bis -10° zur Hälfte ausfrieren, Krystalle des reinen o-Nitrotoluols bei -4° von der Mutterlauge durch Zentrifugieren befreien.
234	DRP. 34 234	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-right: 20px;">o-, m-, p-Toluidin</div> <div style="display: flex; gap: 20px;"> <div style="text-align: center;"> CH_3  NH_2 </div> <div style="text-align: center;"> CH_3  NH_2 </div> <div style="text-align: center;"> CH_3  NH_2 </div> </div> <div style="margin-left: 20px;"> $= \text{C}_7\text{H}_9\text{N} = 107.$ </div> </div> <p>p-Toluidin durch Reduktion von p-Nitrobenzylchlorid in salzsäurehaltiger Lösung mit Zinkstaub. Ähnlich nach Ber. 14, 2583 m-Toluidin aus m-Nitrobenzalchlorid.</p>
235	DRP. 22 139 E. P. 3111/83	Abscheidung von o-Toluidin aus seiner Mischung mit p-Toluidin oder Anilin und p-Toluidin durch Zugabe von sekundärem Natriumphosphat zu der mit Salzsäure neutralisierten Lösung der Basen. Es bildet sich ein Krystallbrei von p-Toluidin- und evtl. Anilinphosphat, der durch Erwärmen in Lösung gebracht wird, während freies o-Toluidin sich abscheidet. Vgl. Ber. 19, 1717 und 2132.
236	DRP. 37 932	Abscheidung von p-Toluidin aus seiner Mischung mit o-Toluidin durch Diazotieren des Gemenges mit der dem o-Toluidingehalt entsprechenden Nitritmenge bei 40° . Bei der nach Zusatz von Lauge erfolgenden Wasserdampfdestillation bleibt o-Aminoazotoluol im Rückstand, während p-Toluidin übergeht. Die Trennung des p-Toluidins vom o-Amidoazotoluol kann auch durch Zusatz der zur Bindung und Lösung des p-Toluidins erforderlichen Salzsäure oder durch Zusatz von Schwefelsäure und Abscheidung des unlöslichen schwefelsauren o-Amidoazotoluols erfolgen.
237	DRP. 40 424	Abscheidung von p-Toluidin aus seiner Mischung mit o-Toluidin und Anilin durch 4—5-stündiges Erhitzen des Basengemenges mit gleichviel Molekülen Schwefelsäure auf 170° — 175° , darauffolgendes Alkalisichmachen und Wasserdampfdestillation. p-Toluidin geht über, die Sulfosäuren des o-Toluidins und Anilins bleiben zurück.
238	DRP. 71 328	Abtrennung der primären Amine, Diamine und solcher Diimide, deren Imidgruppen durch kohlenstoffhaltige Reste getrennt sind von anderen Basen durch konz. alkoholische Metaphosphorsäurelösung, wobei die genannten Basenarten als Metaphosphate gefällt werden.
239	DRP. 87 615	100 T. Rohmoluidingemenge (60% o- + 40% p-) mit der nötigen Menge Salzsäure in 300—400 T. Wasser lösen, mit 21 T. Formaldehyd (40%) einige Stunden auf 70° — 100° erhitzen, mit Alkali übersättigen, mit Wasserdampf das reine p-Toluidin übertreiben; Diaminodi-o-tolylmethan vom Sch.-P. 149° bleibt zurück. — Auf die gleiche Weise können auch andere Basen, bei welchen der zur NH_2 -Gruppe paraständige Wasserstoff substituiert ist aus der Mischung mit Basen, deren Parawasserstoff nicht substituiert ist, isoliert werden, z. B. p-Toluidin, as-m-Xylidin usw.
240	DRP. 282 568	Gemenge von o-Nitrotoluoldämpfen und Wassergas bei 200° — 220° über eine Masse leiten, die man erhält, wenn man einen Teig aus 130 T. Bimsstein, 25 T. Kupferoxalat, 1 T. Magnesiumoxyd und der nötigen Wassermenge nach dem Trocknen zuerst an der Luft und dann im Wasserstoffstrom auf 200° erhitzt. o-Toluidin wie üblich abscheiden.
241	DRP. 58 276 Zusatz zu DRP. 54 626 — Ber. 13, 137	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-right: 20px;">o-Tolylglycin</div> <div style="text-align: center;"> CH_3  $\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ </div> <div style="margin-left: 20px;"> $= \text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2 = 165.$ </div> </div> <p>2 T. o-Toluidin + 1 T. Monochloressigsäure + 7 T. Wasser 4 bis 5 St. unter Rückfluß kochen. Kalt die Krystalle abfiltrieren. — Über die Glycerinderivate</p> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> CH_3  $\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ \longrightarrow  $\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ </div> <p>siehe Ber. 37, 3034.</p>

242	DRP. 98 070 Lit. wie [117]	<p style="text-align: center;">Acet-o- (-m-, -p-)toluid</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> CH_3  $\text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ </div> <div style="text-align: center;"> CH_3  $\text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ </div> <div style="text-align: center;"> CH_3  $\text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ </div> </div> <p style="text-align: right;">$= \text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO} = 149.$</p> <p>Wie [117] mit überschüssiger verdünnter Essigsäure in der Hitze und unter Druck.</p>
243	DRP. 262 327	<p style="text-align: center;">o-Toluoloxaminsäure</p> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center;"> CH_3  $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ </div> <p style="text-align: right;">$= \text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3 = 179.$</p> <p>„Verfahren zur Darstellung von in α-Stellung substituierten Indolen.“ Zur Darstellung von α-Indolcarbonsäure wird 1-Methylbenzol-2-oxaminsäure verwendet, die nach M. f. Ch. 7, 234 gewonnen wird, indem 30 T. K-monoäthylloxalat mit 25 T. o-Toluidin auf 180° bis 190° erhitzt, die Masse mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt wird. Krystalle, Sch.-P. (wasserfrei) 130°.</p>
244	DRP. 84 138	<p style="text-align: center;">o- und p-Tolyhydroxylamin</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> CH_3  NHOH </div> <div style="text-align: center;"> CH_3  NHOH </div> </div> <p style="text-align: right;">$= \text{C}_7\text{H}_9\text{NO} = 123.$</p> <p>Wie [124] aus 100 T. p-Nitrotoluol + 20 T. Chlorcalcium in 1700 T. Sprit (70%) + 120 T. Zinkstaub. Fettige Blätter, Sch.-P. 94°.</p>
245	DRP. 89 978	<p>13,7 T. o- bzw. p-Nitrotoluol + 300 T. Wasser + 6 T. Salmiak allmählich bei höchstens 15° mit 140 T. Zinkstaub versetzen. Nach 5 T. vom Zinkoxyd filtrieren, Lösung des Hydroxylamins ohne abzuschleimen direkt verwendbar. Ebenso wie o- und p-Tolyhydroxylamin wurden auf diesem Wege hergestellt: p-Hydroxylaminbenzylalkohol, -benzaldehyd, -benzoesäure, ferner o-Hydroxylaminphenylmilchsäuremethylketon.</p>
246	DRP. 151 134	<p style="text-align: center;">p-Tolylsulfaminsäure</p> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center;"> CH_3  $\text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ </div> <p style="text-align: right;">$= \text{C}_7\text{H}_9\text{NSO}_3 = 187.$</p> <p>14 T. p-Nitrotoluol mit 130 T. Bisulfitlösung oder mit 75 T. kristallisiertem neutralem Sulfit und 45 T. 40 prozentiger Essigsäure mit 250—300 T. Wasser unter Rückfluß sieden, das Natriumsalz aussalzen oder die Lösung etwas eindampfen, vom Glaubersalz filtrieren und dann erst aussalzen. — Ebenso Phenylsulfaminsäure aus Nitrobenzol und Calciumsulfit und weniger glatt Nitroxylolsulfaminsäure.</p>
247	DRP. 61 712 DRP. 63 309 Zusatz zu DRP. 54 626	<p style="text-align: center;">Äthyl-o- und -p-Tolyglycin</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> CH_3  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{COOH})$ </div> <div style="text-align: center;"> CH_3  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{COOH})$ </div> </div> <p style="text-align: right;">$= \text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NO}_2 = 193.$</p> <p>Wie [131] aus Monoäthyl-o- bzw. -p-toluidin und Monochloressigsäure. Das Äthyl-o-Tolyglycin erstarrt krystallinisch, bildet aus Benzol Krystalle vom Sch.-P. 63°—64° und ist in organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwerer löslich.</p>

2. $\text{CH}_2 \cdot \text{X} - \text{N}$.

$\text{CH}_2 \cdot \text{HgOH} - 2 \text{NO}_2$	248, 249	$\text{CH}_2\text{OH} - 4 \text{NH}_2$	260
$\text{CH}_2\text{Cl} - 2 \text{NO}_2$	250	$[\text{CH}_2\text{OH} - 4 \text{NH}]$ Anhydr.	261
$\text{CH}_2\text{CN} - 4 \text{NH} \cdot \text{CHO}$	251	$\text{CH}_2\text{OH} - 4 \text{NHR}$	262
$\text{CH}_2\text{CN} - 4 \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$	251	$\text{CH}_2\text{OH} - 2 \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$	262
$\text{CH}_2 \cdot \text{CNS} - 2 \text{NO}_2$	252	$[\text{CH}_2\text{OH} - 2 \text{NH} \cdot \text{COCH}_3]$ Anhydr.	262
$\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} - 2 (4) \text{NO}_2$	253	$\text{CH}_2\text{OH} - 4 \text{NHOH}$	264
$\text{CH}_2\text{NO}_2 - 2 \text{NO}_2$	254	$[\text{CH}_2\text{OH} - 4 \text{NHOH}]$ Anhydr.	265
$\text{CH}_2\text{NH}_2 - 2 \text{NR}_2$	755, 756	$\text{CH}_2\text{OH} - 4 \text{N}(\text{R})_2$	263
$\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{SO}_3\text{H}$	755	$\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3 - 2 (4) \text{NO}_2$	258, 266
$\text{CH}_2\text{NR}_2 - 4 \text{NO}_2$	255	$\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} - 2 \text{NO}_2$	267, 268
$\text{CH}_2 \cdot \text{NR}_2 \cdot \text{Cl} - 3 \text{NH}_2$	564	$\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} - 2 \text{NH}_2$	268
$\text{CH}_2\text{OH} - 2 \text{NO}$	256	$\text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_3\text{H} - 2 \text{NO}_2$	269
$\text{CH}_2\text{OH} - 2 (4) \text{NO}_2$	173, 257—259		

248	DRP. 182 217 Z. angew. Ch. 1900, 385	o-Nitrotoluol-Quecksilberverbindungen. 10 T. o-Nitrotoluol in 1000 T. Wasser suspendieren, 60 T. Natronlauge (30%), dann 24 T. frisch gefälltes Quecksilberoxyd zugeben, 8 St. unter Rückfluß kochen, unverändertes Nitrotoluol mit Dampf abtreiben, kalt filtrieren und das Filtrat mit Salzsäure fällen. Herstellung des Chlorides und zwei weitere Beispiele mit Quecksilberchlorid und rotem Quecksilberoxyd im Original. Sch.-P. des Chlorides 145°. <p>Diese Verbindung enthält auf einen Rest des o-Nitrotoluols 1 Atom Quecksilber und dürfte eine der folgenden Konfigurationen besitzen:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{HgOH} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} \text{CHHg} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$ <p>Nach</p>
249	Zus. DRP. 182 218	<p>wird eine Diquecksilberverbindung folgendermaßen gewonnen: 30 T. o-Nitrotoluol + 95 T. Quecksilberoxyd + 1000 Vol.-T. Natronlauge (1,8%) unter Rückfluß 30 St. kochen, filtrieren, den Rückstand durch Ausäthern oder Wasserdampfdestillation von Nitrotoluol befreien und kalt mit Salzsäure (10%) digerieren. Das unlösliche Chlorid des Reaktionsproduktes mit heißer, sehr verdünnter Natronlauge in die freie Quecksilberverbindung, diese mit überschüssiger kalter Essigsäure (10%) in das lösliche Acetat überführen. Das Filtrat mit verdünnter Natronlauge gefällt, gibt ein hellgelbes, später orangefarbenes Produkt. Natronlauge ist bei der Herstellung durch Soda oder Kalk ersetzbar. In den alkalischen Lösungen sind noch geringe Mengen der Mono- und auch einer Diquecksilberverbindung enthalten. — Verpufft rasch erhitzt, zersetzt sich über 200°; ist in Salzsäure unlöslich, in Schwefelsäure schwer, in verdünnter Essigsäure und in Salpetersäure (20%) leicht löslich.</p>
250	Anm. L. 9395, Kl. 12. 6. 6. 95. H. Loesner F. P. 247 711 — Ber. 25, 3545	o-Nitrobenzylchlorid $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} = \text{C}_7\text{H}_6\text{ClNO}_2 = 171.$ <p>Nitrotoluol bei 120°—150° mit Chlor behandeln, bis die Gewichtszunahme 50% der berechneten beträgt, das unveränderte Nitrotoluol im Vakuum abdestillieren, Chlorid hierauf mit Dampf übertreiben. (Trennung unvollkommen).</p>
251	DRP. 283 448	p-Formylaminophenacetonitril $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CN} \\ \\ \text{NH} \cdot \text{CHO} \end{array} = \text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O} = 160.$ <p>10 T. p-Aminophenacetonitril (nach Ber. 15, 836) mit 10 T. Ameisensäure ansetzen. Die erwähnte Masse scheidet aus der Benzollösung die Formylverbindung aus, die aus wenig Wasser umkrystallisiert bei 135° schmilzt. Liefert nitriert die gelbe m-Nitroverbindung vom Sch.-P. 154°—155°, die reduziert in die Aminoverbindung vom Sch.-P. 124° übergeht, die ihrerseits mit Nitrit- und Salzsäure das Azimid gibt, das mit Eisessig gekocht in das Benzimidazolacetonitril [2188] übergeht. — Ebenso p-Acetylaminophenacetonitril durch Acetylierung des p-Aminophenacetonitrils; gibt nitriert, reduziert usw. ebenfalls Benzimidazolderivats.</p>
252	DRP. 48 722 F. P. 193 686	o-Nitrobenzylrhodanid $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CNS} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} = \text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S} = 194.$ <p>100 T. o-Nitrobenzylchlorid in 330 T. Sprit lösen, mit 60 T. Sulfocyanalkalium unter Rückfluß einige Stunden kochen, vom Kaliumchlorid filtrieren, Sprit verjagen, Rückstand mit wenig Wasser verreiben: Krystalle. Aus Sprit gelbliche Tafeln. Sch.-P. 68°.</p>
253	DRP. 92 794 — Ber. 30, 1030; 33, 3002	o- und p-Nitrophenylbrenztraubensäure $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} = \text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_5 = 209.$ <p>13,7 T. o- bzw. p-Nitrotoluol + 14,6 T. (mol.) Oxalsäurediäthylester unter Kühlung eintragen in eine Lösung von 4,6 T. Natrium in 92 T. abs. Sprit. Maximaltemperatur 50°. Mit der der Natriummenge entsprechenden Menge Salzsäure versetzen, Sprit abdestillieren, verdünnen. Mit Dampf das unveränderte Nitrotoluol abtreiben, Rückstand kalt filtrieren,</p>

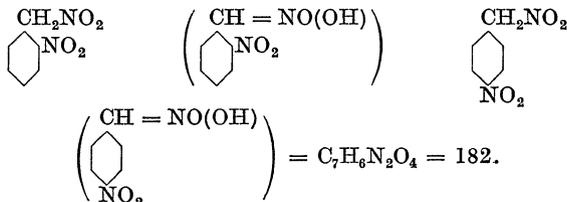
Filtrat einengen oder ausäthern. o-Verbindung krystallisiert aus Benzol in Nadeln, Sch.-P. 121°. Phenylhydrazon schmilzt bei 148°—149°. Die p-Verbindung bildet aus Eisessig gelbe Krystalle mit 1 Mol. Eisessig, Sch.-P. 194°. Phenylhydrazon schmilzt bei 168°. Oxydation führt zu den entsprechenden **Nitrobenzoesäuren** bzw. **Nitrobenzaldehyden**.

254 **DRP. 239 953.**

A. P. 1 015 496,
1 015 691
E. P. 6076/11,
17 985/11
F. P. 426 635

DRP. 238 381
Ann. 155, 25
Ber. 27, 2209;
28, 1860

o- und p-Nitrophenylnitromethan (Homologe und Substitutionsprodukte)



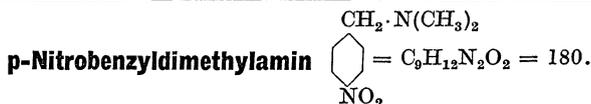
In 2000 T. o-Nitrotoluol bei 110°—120° innerhalb 8 St. 1000 T. Salpetersäure (70%) einfließen lassen. Salpetersäure und Wasser destillieren ab. **o-Nitrobenzoesäure** und **o-Nitrobenzaldehyd** mit Soda bzw. Bisulfit extrahieren; o-Nitrophenylnitromethan bleibt zurück und wird durch wiederholtes Ausziehen mit Natronlauge und Zersetzung des gebildeten Natronsalzes mit Kohlendioxyd vom unveränderten Nitrotoluol getrennt. Ausbeute 70%. — Analog: p-Nitrophenylnitromethan vom Sch.-P. 91°, **p-Chlor-o-nitrophenylnitromethan** vom Sch.-P. 112°, **3-Methyl-6-nitrophenylnitromethan** vom Sch.-P. 86,5° (aus o-Nitro-m-xylol) usw. Stets gilt: möglichst starke Salpetersäure, jedoch nicht von so hoher Konzentration, daß Nitrierung im Benzolkern einträte, und Überschuß an Nitrokohlenwasserstoff. Nach

Zus.
DRP. 246 381

leitet man Salpetersäure in Dampfform in die erhitzten Nitrotoluole.

255 **DRP. 70 678**

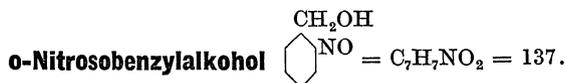
Ber. 17, 385



Aus p-Nitrobenzylchlorid und Dimethylamin durch Kondensation. Wenn das Produkt rückstandfrei in Salzsäure löslich ist, filtrieren und reduzieren. Wie das reine p-Nitrobenzylchlorid ist auch das beim Nitrieren des Benzylchlorides erhaltene Gemenge von Isomeren verwendbar.

256 **DRP. 194 811**

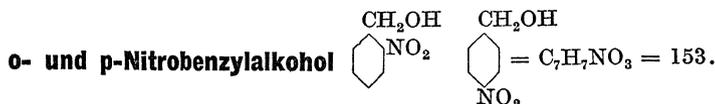
DRP. 114 839



16,5 T. o-Nitrotoluol + 20 T. Natronlauge (40°) + 50 T. Wasser 3 St. im Rührautoklaven auf 170° erhitzen, Dampf einleiten, das übergegangene Öl vom Wasser trennen, in eine konz. heiße Spritlösung von 15 T. Quecksilberchlorid eintragen, den gebildeten weißen Niederschlag filtrieren, mit Sprit waschen, bei gewöhnlicher Temperatur mit konz. Salzsäure behandeln, verdünnen und die Nitrosoverbindung ausäthern oder mit Dampf übertreiben; die Mutterlauge von der Quecksilberchloridverbindung und Waschsprit vereinigen, Sprit abdestillieren, den Rückstand mit konz. Salzsäure ausschütteln und aus der salzsauren Lösung nach Verdünnen mit Wasser das gleichzeitig gebildete **Anthranil** gewinnen.

257 **DRP. 48 722**

F. P. 193 686



Die nach [266] erhaltene, vom Kochsalz abfiltrierte Spritlösung des o-Nitrobenzylacetats unter Kühlung bis zur dauernden Alkalität mit wässriger Natronlauge versetzen (etwa 58 T. von 40%). Nach 24 St. den evtl. vorhandenen Natronlaugeüberschuß neutralisieren, Sprit vom Krystallbrei abdestillieren, Rückstand mit etwas Wasser verreiben (zur Lösung des Na-Acetats), weiße Krystalle filtrieren. Oder: 100 T. o-Nitrobenzylamin in 1500 bis 2000 T. Wasser + 150—200 T. Salzsäure (20°) lösen, kalt allmählich die wässrige Lösung von 67 T. Kaliumnitrit zufließen lassen, langsam auf Siedetemperatur erhitzen. Kalt krystallisiert o-Nitrobenzylalkohol in Nadeln aus.

258	DRP. 104 360 E.P.11259—60/98 F. P. 278 102	100 T. Chlorierungsprodukt des o-Nitrotoluols (40—50% seitenketten-chlorierte Körper) + 300 T. Sprit + 25—30 T. wasserfreies Natriumacetat 70—80 St. unter Rückfluß kochen, den Sprit abdestillieren, das unangegriffene Nitrotoluol mit Dampf abblasen. Als Rückstand bleibt o-Nitrobenzylacetat, eine ölige, krystallinisch erstarrende Masse. Dieses mit Sodalösung unter Rückfluß verseifen. Das Nitrobenzylacetat braucht nicht isoliert zu werden; wird das Chlorierungsöl mit Acetat, Soda und verdünntem Sprit direkt umgesetzt, so ist die Operation schon in 24 St. beendet. Mit Hyposulfit, Salzen der Oxal-, Benzoe- oder Phthalsäure erhält man ähnliche Resultate.
259	DRP. 214 949	60 T. p-Nitrotoluol in 200 T. (Vol.) Schwefelsäure (95%) lösen, bei höchstens 5° eine Paste aus 104 T. Bleisuperoxyd und 50 T. (Vol.) Schwefelsäure einrühren, mit 400 T. Wasser verdünnen, das unveränderte Nitrotoluol mit Dampf abtreiben, heiß vom Bleisulfat filtrieren. Kalt krystallisiert p-Nitrobenzylalkohol aus.
260	DRP. 83 544 E. P. 1963/95 F. P. 246 918 Ber. 14, 723; 28, 879; 28, 914	$\text{p-Aminobenzylalkohol } \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} = \text{C}_7\text{H}_9\text{NO} = 123.$ <p>15 T. p-Nitrobenzylalkohol in einen neutralen oder schwach alkalischen heißen Brei von Ferrohydroxyd (aus 200 T. Eisenvitriol in 800 T. Wasser + der nötigen Menge Natronlauge) eintragen. Filtrieren, Filtrat ausäthern; der Alkohol hinterbleibt als schnell erstarrendes Öl. Auch mit Benzaldehyd als Benzylidenverbindung abscheidbar; diese dann mit Soda und Wasserdampf spalten. Oder: 20 T. p-Nitrobenzylalkohol in 400 T. Wasser mit 40 T. Zinkstaub + 2 T. Chlorcalcium reduzieren, Zinkstaub abfiltrieren, heiß waschen, den Kalk mit Soda ausfällen, filtrieren, Filtrat eindampfen [vgl. 548]. Oder: 20 T. p-Nitrobenzylalkohol mit 400 T. konz. Ammoniak und 40 T. Zinkstaub kochen, filtrieren, Filtrat mit etwas Soda eindampfen. Aus Benzol helle Tafeln, Sch.-P. 65° [750].</p>
261	DRP. 83 544	$\text{Anhydro-p-aminobenzylalkohol (Homologe) } \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NH} \end{array} = \text{C}_7\text{H}_7\text{N} = 105.$ <p>Wässrige Lösung von [260] mit sehr wenig Eisessig erwärmen, den gebildeten weißen Niederschlag abfiltrieren. Das Produkt schmilzt bei 214°—216°, ist in kalten verdünnten Säuren leicht löslich [750]. Höhere Polymerisationsstufen dieses Anhydroproduktes entstehen in stark saurer Lösung, z. B.: 67 T. p-Nitrobenzylalkohol + 670 T. Wasser + 500 T. konz. Salzsäure kalt verrühren, unter starker Kühlung mit 110 T. Zinkstaub versetzen, die gelbe Lösung vom Zink filtrieren, Filtrat kalt mit Acetat fällen, Niederschlag abfiltrieren, waschen, trocknen; Sch.-P. über 300°. Alle diese Produkte werden am Licht gelb, sind in Säuren gelb löslich, unverändert mit Alkali fällbar; mit salpetriger Säure entstehen Nitrosamine, mit aromatischen Basen Diphenylmethanderivate, mit Schwefelwasserstoff Diaminodibenzylsulfid [1576]; mit Zinkstaub und Salzsäure p-Toluidin.</p>
262	DRP. 97 710 Zusatz zu DRP. 95 184	$\text{p-Methylaminobenzylalkohol (Homologe) } \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NHCH}_3 \end{array}$ <p>10,7 T. Monomethylanilin in 12 T. Salzsäure (21°) und 50 T. Wasser lösen und unter Kühlung 7,5 T. Formaldehyd (40%) zugeben. Nach 24 St. die Krystalle des salzsauren p-Methylaminobenzylalkohols absaugen, lösen und mit Natronlauge umsetzen. Es resultiert ein weißes, amorphes Pulver, dessen salzsaures Salz in Spirit verrührt mit alkoholischem Ammoniak feine Nadeln gibt. In Benzol sehr leicht, in Äther schwer löslich. Sch.-P. etwa 210°. Analog mit 12 T. Monoäthylanilin, 12 T. Salzsäure (21°), 60 T. Eis und 7,5 T. Formaldehyd (40%) und Umsetzung des salzsauren Salzes mit Alkali farblose Nadeln des p-Äthylaminobenzylalkohols, Sch.-P. 86°. (Diese Substanzen sind als Kondensationsprodukte der Alkylaminobenzylalkohole aufzufassen; der ersten Substanz kommt die Formel C₁₆H₂₀N₂O zu. Sie spalten mit Säuren Formaldehyd ab. Friedländer.) — Über Acetylamino-o-Benzylalkohol und seine Umwandlungsprodukte</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NH}\cdot\text{COCH}_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C}\cdot\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p>siehe Ber. 37, 2249 (C-Methylphenpentoxazol).</p>

263	Anm. C. 22 278, Kl. 12 q 20. 8. 12 Cassella	Dialkylaminobenzylalkohol	$\begin{array}{c} \text{N(R)}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
Formaldehyd in erheblichem Überschuß auf tertiäre aromatische Amine bei Gegenwart von Säuren einwirken lassen. Die Produkte reagieren mit Zinkchlorid erst bei höherer Temperatur unter Bildung von Diphenylmethanbasen.			
264	DRP. 89 978	p-Hydroxylaminobenzylalkohol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NHOH} \end{array} = \text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2 = 139.$
15,3 T. p-Nitrobenzylalkohol in einer Lösung von 5 T. Salmiak in 400 T. Wasser suspendieren, bei höchstens 20° mit 14 T. Zinkstaub verrühren und vom Zinkoxyd abfiltrieren. Wird diese Lösung des p-Hydroxylaminobenzylalkohols mit der äquivalenten Menge Salzsäure auf 60°—70° erwärmt, so scheidet sich ein ziegelrotes salzsaures Salz des polymeren Anhydrohydroxylaminobenzylalkohols aus (identisch mit [265]). Zugehörige Base ist amorph, gelb und in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich.			
265	DRP. 87 972 Ber. 28, 881	Anhydro-p-hydroxylaminobenzylalkohol	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NH} \end{array} \right)_x \text{O}$
1,09 T. Phenylhydroxylamin in 50 T. Wasser und 2,4 T. Salzsäure lösen, unter Kühlung 0,75 T. Formaldehyd (40%) zusetzen. Zuerst weißer, schließlich hellroter Niederschlag. Nach 12 St. abfiltrieren, waschen und trocknen. Ein analoges Anhydroprodukt ist aus o-Tolylhydroxylamin (1,23 T.) darstellbar.			
266	DRP. 48 722 F. P. 193 686	o-Nitrobenzylacetat	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}\cdot\text{COCH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} = \text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4 = 195.$
100 T. o-Nitrobenzylchlorid mit 360 T. Sprit und 60—70 T. wasserfreiem Na-Acetat unter Rückfluß 70—80 St. kochen, vom Kochsalz abfiltrieren, Sprit abdestillieren, Rückstand mit wenig Wasser verreiben, den erhaltenen Krystallbrei absaugen. Aus Benzol weiße Krystalle; Sch.-P. 71°. Färbt sich am Lichte röflich, schließlich dunkel.			
267	DRP. 48 722 F. P. 193 686	o-Nitrobenzylsulfosäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} = \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_5\text{S} = 217.$
100 T. o-Nitrobenzylchlorid + 90 T. neutrales Natriumsulfid + 350 T. Wasser 12 bis 14 St. bei 70° rühren. Aus der hellgelben Lösung krystallisiert kalt das Na-Salz aus, die Mutterlauge ist weiter aussalzbar. Aus Sprit umkrystallisieren. Glänzende Nadeln.			
268	DRP. 55 138 Ann. 154, 55 221, 219	p-Nitrobenzylsulfosäure: Aus p-Nitrobenzylchlorid durch Kochen mit wässriger Alkalisulfidlösung. Die klare, gelbliche Lösung erstarrt zu einem Krystallbrei von p-nitrobenzylsulfosaurem Alkali. Mit Zinkstaub und Salz- oder Essigsäure reduziert (Lösung mit Soda entzinken) entsteht p-Aminobenzylsulfosäure $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_3\text{S} = 187$.	
269	DRP. 48 722 F. P. 193 686	o-Nitrobenzylthiosulfosäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} = \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_5\text{S}_2 = 249.$
100 T. o-Nitrobenzylchlorid + 200 T. kryst. Natriumthiosulfat + 100 T. Wasser 12—14 St. auf 55° erwärmen. Kalt aussalzen. Große, blättrige Krystalle.			

3. CH:X₂—N.

CH:Hg ₂ O—2 NO ₂	249, 278	CH:CH·COOH(R)—2 NO ₂	15, 274
CH:Cl ₂ —4 NO ₂	270	CH:CH·NH·COOR—2 NO ₂	2042
CH(Br)·CH(Br)·COOH—2 NO ₂	271	CH:(COCH ₃)(COCH ₃)—4 NO ₂	275
CH:CH·COCH ₃ —2 (4) NO ₂ (NH ₂)	214, 272	CH:(COOH)(SO ₃ H)—2 NH ₂	276
CH:CH·CO·COOH—2 NO ₂	273	CH:NOH—2 (4) NO ₂	277

CH:NO·CH ₂ -2N:CH ₂ :CONH ₂	279	CHO-4 NO ₂ 37, 38, 253, 254, 275, 303 bis 312, 1481—1483
CH:NO·CH ₂ -2N:CH ₂ :COOH	279	CHO-2 NH ₂ 313—315, 1518
CH(OH)·CH ₂ :COCH ₃ -2 NO ₂	280, 281	CHO-3 NH ₂ 316—318
CH(OH)·CH ₂ :COOH-2 NHOH	282, 2114	CHO-4 NH ₂ 319—327, 1518, 1523, 1794
CH(OH)·CH(Cl)·COOH-2 NO ₂	283	[CHO-2 (3) NH ₂] Anhydr. 316—318, 322
CH(OH)·C:Cl ₂ -4 NHR u. NR ₂	284	CHO-4 NHR 284, 312, 327, 328, 329
[CH ₂ :COOH-2 NO·O] Anhydr.	285, 286	CHO-2 NH·CH ₂ :COOH 330, 331
CH(OH)·COOH-2 NHOH	287	CHO-4 NHOH 332
[CH·(OH)COOH-2 NHOH] Anhydr.	287	CHO-2 (4) NR ₂ 284, 312, 327, 333—335
CHO-4 NO	288	CHO-N(NO)(OH) 139
CHO-2 NO ₂ 22, 37, 38, 40, 181, 253, 278, 289—302, 1481—1483		

<p>270 DRP. 24 152 A. P. 278 926 Ber. 2, 213; 17, 2936; 18, 996 Ann. 185, 272 DRP. 19 304</p>	<p style="text-align: center;">p-Nitrobenzylidenchlorid</p> <p style="text-align: center;">  CHCl_2 NO_2 $= \text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_2 = 205.$ </p> <p>Trockenes Chlor zwischen 130°—160° in reines p-Nitrotoluol einleiten (Ölbad). Wenn berechnetes Gewicht erreicht, nacheinander mit Wasser, Sodalösung, Wasser waschen. Aus Spirit umkrystallisieren.</p>
<p>271 DRP. 11 857 A. P. 233 458 E. P. 1177/80 F. P. 135 742 nebst Zus. J. pr. 52, 292</p>	<p style="text-align: center;">o-Nitrophenyldibrompropionsäure</p> <p style="text-align: center;">  $\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COOH}$ NO_2 $= \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{NO}_4 = 353.$ </p> <p>Trockene o-Nitrozimtsäure mit Brom behandeln, bis keines mehr aufgenommen wird. Aus Benzol umkrystallisieren.</p>
<p>272 DRP. 20 255 E. P. 1453/82 Ber. 15, 2856; 16, 1953; 16, 33, 161 DRP. 21 162</p>	<p style="text-align: center;">o- und p-Nitrobenzylidenaceton</p> <p style="text-align: center;">  $\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COCH}_3$ NO_2 $= \text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_3 = 191.$ </p> <p>1 T. Monobenzylidenaceton [16] mit 5 T. Schwefelsäure verreiben, zwischen 0° und 15° mit der berechneten Menge Salpetersäure (1,46), gelöst in der doppelten Menge Schwefelsäure, langsam nitrieren. In Wasser gießen, abfiltrieren, sorgfältig waschen, in Spirit (1$\frac{1}{2}$-fache Menge) lösen. Nach einigen Stunden scheidet sich die p-Nitroverbindung aus. Mutterlauge mit der 3—4-fachen Menge Wasser gefällt gibt die o-Verbindung.</p>
<p>273 DRP. 19 768 A. P. 257 812 257 813 E. P. 1266/82 F. P. 146 714 150 750 Ber. 15, 2856</p>	<p style="text-align: center;">o-Nitrobenzylidenbrenztraubensäure (o-Nitrocinnamylameisensäure)</p> <p style="text-align: center;">  $\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ NO_2 $= \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_5 = 221.$ </p> <p>10 T. o-Nitrobenzaldehyd + 6 T. Brenztraubensäure gelinde erwärmen, bei 10° mit Salzsäuregas sättigen. Krystallinische Masse nach 3 Tagen mit Wasser waschen, trocknen, aus Benzol umkrystallisieren.</p>
<p>274 DRP. 21 162 DRP. 20 255</p>	<p style="text-align: center;">o-Nitrozimtsäure</p> <p style="text-align: center;">  $\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$ NO_2 $= \text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_4 = 193.$ </p> <p>Wie [19] aus 20 T. o-Nitrobenzylidenaceton [272] + 800 T. der wässrigen Lösung von unterchlorigsaurem Natrium (3%).</p>
<p>275 DRP. 121 788 F. P. 295 939 Ann. 311, 353 F. P. 276 258 Acetate: Ann. 146, 340 Ber. 31, 1249</p>	<p style="text-align: center;">p-Nitrobenzaldehyddiacetat</p> <p style="text-align: center;">  $\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$ NO_2 $= \text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_4 = 221.$ </p> <p>5 T. p-Nitrotoluol unter Kühlung in ein Gemenge von 40 T. Essigsäureanhydrid, 40 T. Eisessig und 15 T. Schwefelsäure eintragen, bei 5°—10° 10 T. Chromsäure zusetzen, die zuerst rotbraune, dann grüne Lösung mit weißem Niederschlag und grünem Harz auf Eis gießen. Es tritt zunächst Lösung und dann Ausscheidung des weißen, pulver-</p>

förmigen p-Nitrobenzaldehyddiacetates ein. Aus Spirit umkrystallisieren. Sch.-P. 125°. Durch Verseifung entsteht daraus p-Nitrobenzaldehyd vom Sch.-P. 106°. Aus m-Xylol

analog: Isophthalaldehydtetraacetat $\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$ (Sch.-P. 101°) und Isophthalaldehyd (Sch.-P. 89°); aus p-Xylol Terephthalaldehyd; aus o-Xylol Phthalaldehyd und aus o-Nitrotoluol o-Nitrobenzaldehyd.

276 **DRP. 269 337**

o-Aminophenylsulfoessigsäure $\text{CH} \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{cases}$ NH_2 = $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_5\text{S}$ = 231.

50 T. o-Nitrophenylsulfoessigsäure [2031] in 100 T. Wasser + 15 T. Kochsalz mit 60 T. Eisenspänen 2 St. bei 80°—90° reduzieren, natronalkalisch filtrieren und das Filtrat kalt genau mit Salzsäure neutralisieren. Bei Säureüberschuß bildet sich leicht das Sulfazon [2031]. Das abgeschiedene Öl erstarrt bald. Bildet eine strohgelbe Diazoverbindung.

277 **DRP. 107 095**

F. P. 290 643

Ber. 14, 826;

30, 1036;

Z. Bl. 1899, II, 371

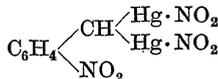
o- und p-Nitrobenzaldoxim $\text{CH}:\text{NOH}$ NO_2 = $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ = 166.

57 T. o-Nitrotoluol mit 50 T. Amylnitrit und der kalten (z. T. erstarrten) Lösung von 10 T. metallischem Natrium in 120 T. abs. Spirit unter Kühlung verrühren. Die braunrote Masse wird gelb. Nach 24 St. in Wasser gießen, überschüssiges Nitrotoluol abtrennen, Filtrat ansäuern oder Kohlendioxyd einleiten. Aus Benzol umkrystallisieren. Sch.-P. 97°. Ebenso p-Nitrobenzaldoxim vom Sch.-P. 128° aus p-Nitrotoluol.

278 **DRP. 199 147**Zusatz zu
DRP. 186 881

Ber. 14, 2334

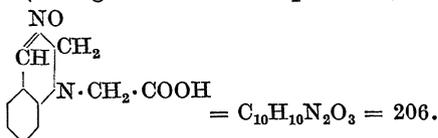
55,1 T. mit Wasser angeschlammte Diquecksilberbase [249] und 2 Mol. Nitrit mischen, in verschlossener Flasche 1 Mol. Schwefelsäure (10%) so zutropfen lassen, daß keine freie salpetrige Säure auftritt, das abgesaugte Dinitrit



innerhalb 2 St. unter Rühren in 30 T. eisgekühlte Salzsäure (25%) eintragen und zugleich 100 T. Salzsäure (36,5%) zutropfen lassen. Zum Schluß ist die Salzsäure 25%ig. Die farblose krystallinische Masse (Gemenge von o-Nitrobenzaldehyd und dem o-Nitrobenzaldoxim) wird mittels verdünnter Natronlauge, die nur letzteres löst, getrennt.

279 **DRP. 286 762****Anhydroformaldehydphenylglycin-o-aldoxim**

(analoge Kondensationsprodukte)



1 T. Phenylglycinamid-o-aldoxim $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH} \cdot \text{NOH} \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2 \end{cases}$ mit 10 T. Formaldehyd (35%)

bis zur Lösung im Wasserbade erwärmen. Kalt krystallisiert das Amid des Anhydroformaldehydphenylglycin-o-aldoxims vom Sch.-P. 233°—234° aus. Durch Kochen mit Alkali und darauffolgendes Ansäuern erhält man die Säure (Sch.-P. ca. 215°). Analoge Kondensationsprodukte mit Acetaldehyd, Glyoxal und Benzaldehyd.

280 **DRP. 146 294**

E. P. 16 917/02

Ber. 15, 2856

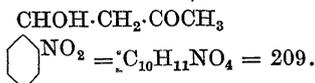
DRP. 19 768

27 101

F. P. 325 109

327 973

o-Nitrophenyl-β-oxyäthylmethylketon (o-Nitrophenylmilchsäureketon)



25 T. o-Nitrobenzaldehyd in 125 T. Aceton lösen, 40—60 T. Wasser, dann eine Lösung von 3—5 T. Natriumsulfit in 16 T. Wasser zugeben,

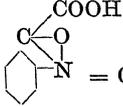
bei gewöhnlicher Temperatur rühren, bis die Lösung hellgrün ist, mit etwas Salzsäure versetzen, Aceton abdampfen und das bald erstarrende Öl aus Benzol umkrystallisieren. Oder: Zu einer Mischung von 20 T. o-Nitrobenzaldehyd und 300 T. Aceton 100 T. Wasser, 150 T. Eis und eine Lösung von 10 T. tertiärem Natriumphosphat in 50 T. lauwarmem Wasser zufügen.

281	DRP. 148 943 A. P. 726 688 733 777 E. P. 11 522/02 F. P. 316 121,	Um das Keton in wässrige Lösung bringen zu können, mischt man es mit der 3-fachen Menge p-toluolsulfosäurem Natrium oder m-Xylolsulfosäure. Die wässrigen Lösungen dieser Mischungen können unmittelbar zum Zeugdruck verwendet werden.
-----	--	---

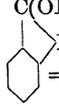
282	DRP. 89 978	<p style="text-align: center;">o-Hydroxylaminphenyl-β-oxäthylmethylketon</p> $\text{CH(OH)·CH}_2\text{·COCH}_3$  $= \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3 = 195.$ <p>Wie [264]; Produkt ist aussalzbar, krystallisiert in farblosen Nadeln, Sch.-P. 78°. In Sprit leicht, in Wasser, Benzol und Äther schwerer löslich.</p>
-----	--------------------	---

283	DRP. 11 857 E. P. 1177/80 F. P. 135 742 nebst Zus.	<p style="text-align: center;">o-Nitrophenylchlormilchsäure</p> CH(OH)·CHCl·COOH  $= \text{C}_9\text{H}_8\text{ClNO}_5 = 245.$ <p>o-Nitrozimtsäure in Soda lösen, in die kalte Lösung Chlorgas einleiten, bis Chlor im Überschuß vorhanden. Ansäuern, ausäthern.</p>
-----	--	---

284	DRP. 61 551 Ber. 18, 1516; 19, 365; 20, 3193; 21, 782	<p style="text-align: center;">p-Dimethylaminophenylchloräthan (Homologe)</p> CH(OH)·C:Cl_3  $= \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{NO} = 267.$ <p>14 T. Chloral (Anhydrid) in 30 T. Phenol lösen, 12 T. Dimethylanilin zufließen lassen. Nach ca. 24 St. färbt sich die häufig gerührte Flüssigkeit grün und scheidet Krystalle aus, die nach völlig beendeter Reaktion abgesaugt, mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen und getrocknet werden. Sch.-P. 111°. Aus den Lösungen ihrer Salze wird die Base durch Soda als grüne, durch Alkali als weiße Fällung erhalten.</p> <p>Analog: p-Monomethylamidophenylchloräthan (Sch.-P. 111°—112°), p-Monoäthylamidophenylchloräthan (Sch.-P. ca. 98°), p-Diäthylamidophenylchloräthan (erstarrt nur bei starker Abkühlung amorph). Alle geben mit Natronlauge (26%) in der Wärme unter Chloroformabspaltung die entsprechenden alkylierten p-Aminobenzaldehyde.</p>
-----	--	---

285	DRP. 191 855 Ber. 39, 2339; 16, 2222	<p style="text-align: center;">Anthroxansäure</p>  $= \text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_3 = 163.$ <p>197 T. o-Nitromandelsäure in 1500 T. Wasser + 75 T. Ammoniak (23%) + 80 T. Salmiak lösen, bei 10°—20° mit 77 T. Zinkstaub (84,6%) reduzieren, filtrieren und das Filtrat mit Salzsäure fällen. Die gebildeten weißen Krystalle einer neuen Verbindung in überschüssige Natronlauge einrühren, die dunkle Lösung im Wasserbade erwärmen, bis sie hellgelb geworden ist, und die Säure mit Salzsäure in weißer, sandiger Form fällen. Nach</p>
-----	---	---

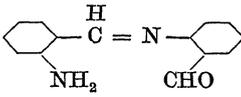
286	Zus. DRP. 195 812	arbeitet man in wässriger Suspension ohne Ammoniak und Salmiak mit 2—3 T. Zinkstaub auf 5 T. Nitromandelsäure.
-----	------------------------------------	--

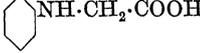
287	DRP. 184 693	<p style="text-align: center;">Anhydro-o-hydroxylaminmandelsäure</p> C(OH)·COOH  $= \text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3 = 165.$ <p>5 T. o-Nitromandelsäure in 50 T. Wasser und 20 T. Sodalösung (10%) oder Ammoniak gelöst bei gewöhnlicher Temperatur + 2 T. Salmiak + 12 T. Zinkstaub. Temperatur steigt auf 30°—35°, kalt filtrieren, gut waschen, aus dem Filtrat mit 5 T. Salzsäure (20°) die weißlich-gelben Krystalle fällen. Intermediär dürfte sich o-Hydroxylaminmandelsäure bilden.</p>
-----	---------------------	--

288	DRP. 89 978 Ber. 51, 606	$\text{p-Nitrosobenzaldehyd } \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NO} \end{array} = \text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2 = 135.$
Durch Oxydation von p-Hydroxylaminbenzaldehyd [332] mit Chromsäuregemisch. Sch.-P. 137°.		
289	DRP. 48 722 F. P. 193 686 Ber. 13, 310; 14, 2801; 17, 121	$\text{o-Nitrobenzaldehyd } \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} = \text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3 = 151.$ <p>100 T. o-Nitrobenzylacetat [266] + 250 T. Bleisuperoxydpaste (51,3%) + 250 T. Wasser 6 St. kochen. 150 T. Essigsäure (40%) zusetzen, 3 St. weiterkochen, heiß filtrieren, kalt kristallisiert der Aldehyd zuerst ölig, bald erstarrend aus. Oder: 100 T. o-Nitrobenzylacetat bei gewöhnlicher Temperatur in 700 T. Schwefelsäure (55°—60°) lösen, auf 35°—40° erwärmen, 30,5—31 T. Salpetersäure (70%) zufließen lassen, Temperatur halten bis Stickoxydgas entwichen. Noch etwas erwärmen, kalt in 2400 T. kaltes Wasser gießen, nach einigen Stunden hellgelbe Nadeln filtrieren. -- Über Anthroxanbildung aus o-Nitrobenzaldehyd s. Ber. 41, 1845.</p>
290	DRP. 91 503	Wie [37] aus 120 T. o-Nitrobenzylanilin oder der äquivalenten Menge o-Nitrobenzyltoluidin. Nach
291	Zus.DRP.92 084	führt man die Oxydation in neutraler oder schwach alkalischer Lösung aus, läßt also z. B. bei 10° eine kalt gesättigte wässrige Lösung von 12,5 T. Permanganat in die Acetonlösung von 23 T. o-Nitrobenzylanilin einfließen, filtriert und destilliert das Aceton ab, um den o-Nitrobenzaldehyd abzuschneiden. Der in der Retorte verbleibende Rückstand von o-Nitrobenzylidenanilin wird mit Salzsäure gespalten. Nach
292	Zus.DRP.93 539	<p>werden 17,1 T. o-Nitrobenzylchlorid + 23,3 T. sulfanilsaures Natrium (83,5%) + 100 T. Wasser + 6 T. Soda kondensiert. Es resultiert die</p> $\text{o-Nitrobenzylsulfanilsäure } \text{SO}_3\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}\cdot\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ <p>, die wie [291] mit einer wässrigen Lösung von 10,5 T. Kaliumpermanganat oxydiert o-Nitrobenzylidensulfanilsäure $\text{SO}_3\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ gibt, deren wässrige Lösung nach Filtration vom Braunstein wie [291] mit Salzsäure gespalten wird.</p>
293	DRP. 97 948 A. P. 636 994, 622 854 E. P. 30 118/97 F. P. 273 423	164 T. o-nitrobenzylidensulfanilsaures Natrium [291] mit der wässrigen Lösung von 72 T. salzsaurem p-Toluidin vereinigen, die Benzylidenverbindung abfiltrieren, mit kaltem Wasser waschen, mit verdünnter Salzsäure kalt anrühren, wobei das p-Toluidin in Lösung geht. Der Aldehyd wird abfiltriert und getrocknet.
294	DRP. 106 712 Zusatz zu DRP. 104 360 E. P. 21 575/98 F. P. 282 383	600 T. Chlorierungsöl aus o-Nitrotoluol nach [258] zum Alkohol verseifen, Spirit abdestillieren, Wasser zusetzen, bis die Salze gelöst sind, Ölgemisch abtrennen und mit 1000 T. Schwefelsäure (56°) verrühren. Das ungelöste Öl (Nitrotoluol usw.) abheben und die schwefelsaure Lösung, die alle durch Oxydation in o-Nitrobenzaldehyd überführbaren Zwischenprodukte enthält, direkt oxydieren. Oder: Das verseifte Chlorierungsöl mit 600 T. Schwefelsäure (55°) verrühren, und ohne das Nitrotoluol usw. abzutrennen, bei 35°—40° mit Salpeter- oder Mischsäure oxydieren. Hierauf in 600 T. Eiswasser gießen, das Öl (eine Lösung von Aldehyd in Nitrotoluol) abtrennen, mit Soda entsäuern, bei 30°—40° mit 400 T. Bisulfitlösung (40%) und 200 T. Wasser behandeln, mit weiteren 800 T. Wasser verdünnen, das o-Nitrotoluol abziehen, die Bisulfitverbindung mit verdünnter Natronlauge zerlegen und den Aldehyd abfiltrieren.
295	DRP. 110 173	Wie [38]. Lösung von 233 T. o-dinitrodibenzylsulfanilsaurem Natrium oder der äquivalenten Menge eines o-dinitrodibenzyltoluidin- oder o-dinitrodibenzylxylylidinsulfosauren Salzes in 1500 T. Wasser mit 820 T. Eisenchloridlösung (40%) versetzen und mit Wasserdampf destillieren. Aldehyd geht über.

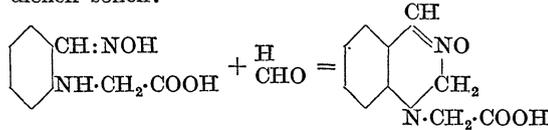
296	DRP. 116 124	15,1 T. Rohaldehydgemenge unter Kühlung mit 50—60 Vol.-T. Natriumbisulfidlösung (1,4) versetzen, die Bisulfidverbindungen in 60 bis 70 T. Wasser (45°) lösen, krystallisieren lassen, nach 48 St. (rascher bei künstlicher Kühlung) die Krystalle (m- und p-Nitrobenzaldehyd) abschleudern und die o-Verbindung aus der Filtratlaugung abscheiden.
297	Anm. S. 12 310, 25. 4. 01 Lyon Vgl. DRP. 101 221, 107 722	Durch Oxydation von o-Nitrotoluol mit Chromsäure oder chromsauren Salzen und mäßig verdünnter Schwefelsäure. Ferner nach [20] durch Oxydation des o-Nitrotoluols mit Mangan-superoxyd. Die Oxydation bei Gegenwart von Schwefelsäure ist in [298, 299] beschrieben.
298	DRP. 175 295	169 T. Mangansulfat mit 4780 T. Schwefelsäure (55°) in der Wärme langsam mit 250 T. Bleisuperoxyd verrühren, Mangansuperoxydsulfat-Bleisulfatpaste mit 200 T. o-Nitrotoluol 3—4 St. auf 50°—60°, dann auf 100°—110° erwärmen, wenn entfärbt im Dampf destillieren, den o-Nitrobenzaldehyd aus dem Destillat isolieren.
299	DRP. 179 589 — DRP. 101 221	100 T. o-Nitrotoluol, 1000 T. Schwefelsäure (30°—40°) und 200 T. Braunsteinpulver im Druckgefäß 2—3 St. auf 140°—150° (= 10 Atm) erhitzen, kält das oben schwimmende Öl von Braunstein und Flüssigkeit abziehen, mit Wasser und Soda waschen, kalt mit Natriumbisulfid schütteln und die Bisulfidverbindung mit Alkalien zerlegen. Mit einer Säure von 50° bis 60° B _e entsteht bei 135°—145° vorwiegend o-Nitrobenzoesäure .
300	DRP. 186 881 F. P. 370 522	20 T. o-Nitrotoluoldiquecksilberverbindung [249] mit 4,2 T. Kalisalpeter und 40 T. Wasser unter Rückfluß sieden, allmählich während des Siedens 60 T. Schwefelsäure (20%) so zufließen lassen, daß keine braunen Dämpfe auftreten; wenn die gelbe Farbe verschwunden ist, die Flüssigkeit samt dem Niederschlag ausäthern und den Aldehyd aus dem Äther abscheiden. Oder besser: in 10 T. Quecksilberverbindung und 100 Vol.-T. Schwefelsäure (10%) Dampf einleiten, langsam 12 T. Salpetersäure (20%) zufließen lassen und den Aldehyd zugleich übertreiben.
301	DRP. 237 358 A. P. 997 301 E. P. 24 872/10 F. P. 421 922	Eine verdünnte Lösung von 204 T. Na-Salz des o-Nitrophenylnitromethans [254] in 2000 T. Wasser kalt mit einer Lösung von 105 T. Kaliumpermanganat in 3000 T. Wasser oxydieren und den ausgefallenen Aldehyd vom Braunstein trennen. In Lösung bleiben Ätzkali und Natriumnitrit. — Nach
302	Zus. DRP. 246 659	setzt man obigem Ansatz zur Vermeidung der schädlichen Alkaliwirkung 60 T. Magnesiumsulfat oder Magnesium- oder Calciumchlorid zu, oder man oxydiert statt mit Kalium- mit Calciumpermanganat.
303	DRP. 15 743 — Ber. 16, 2714; Ann. 229, 203	<div style="text-align: center;"> $\text{p-Nitrobenzaldehyd } \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} = \text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3 = 151.$ </div> <p>1 T. p-Nitrozimtsäure in 10—20 T. Schwefelsäure lösen, mit 1/2 T. gepulvertem Salpeter oder mit Salpetersäure bei gelinder Wärme oxydieren. In Wasser gießen; abgeschiedenen Aldehyd mittels Alkalien oder schwefligsaurem Natrium reinigen.</p>
304	DRP. 15 881 — Ber. 13, 670	1 T. p-Nitrobenzylchlorid + 1—2 T. Kupferoxyd auf 200°—250° erhitzen. Wenn Chlorid verschwunden, Aldehyd mit heißem Wasser extrahieren.
305	Anm. F. 2506, 12. 10. 85 A. Faust	Durch 12-stündiges Kochen von p-Nitrobenzylchlorid mit einer gesättigten Lösung von Blei- oder Kupfernitrat. Quantitativ.
306	DRP. 91 503	Wie [37] aus 120 T. p-Nitrobenzylanilin oder der äquivalenten Menge p-Nitrobenzyl-o- oder -p-toluidin, nach
307	Zus. DRP. 93 539	Wie [292] aus p-Nitrobenzylsulfanilsäure.

308	DRP. 92 084 Zusatz zu DRP. 91 503 A. P. 575 237 E. P. 10 689/96 F. P. 258 051	23 T. o-Nitrobenzylamin in Aceton lösen, bei 10° allmählich + kalt gesättigte Permanganatlösung (12,5 T.). Die farblose Flüssigkeit vom Braunstein filtrieren, Aceton abddestillieren, Rückstand + 15 T. Salzsäure, Krystallbrei vom gelösten salzsauren Anilin filtrieren, mit Wasser waschen, evtl. durch Dampfdestillation reinigen. — Ebenso auch Benzaldehyd .
309	DRP. 97 948	Wie [293] aus p-nitrobenzylidensulfanilsaurem Natrium.
310	Anm. B. 25 232, 26. 4. 00. Ludwigshafen E. P. 21 947/99 F. P. 294 490	Durch Erhitzen von p-Nitrotoluol mit Mangansuperoxyd. Die Oxydation bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure ist in [20] beschrieben.
311	DRP. 110 173 — Ber. 30, 3121	Wie [38] aus 233 T. p-dinitrodibenzylsulfanilsaurem Natrium. Der Aldehyd wird mit Benzol oder Äther aus der Reaktionsmasse extrahiert.
312	DRP. 118 567 F. P. 304 695	Durch Spaltung der Benzylidenverbindung, die man durch Zusammenoxydieren aromatischer Alkohole mit primären aromatischen Aminen oder deren Sulfosäuren erhält. — Z. B.: Die vereinigten, filtrierten Lösungen von 7 T. p-Nitrobenzylalkohol in 300 T. kochendem Wasser, verdünnt mit 2000 T. kaltem Wasser und 8,5 T. Sulfanilsäurerohschmelze (= 8 T. reine Säure) in 100 T. Wasser und der berechneten Sodamenge bei 18° mit 100 T. Permanganatlösung (5%) oxydieren. Wenn der Auslauf hellgelb ist, vom Braunstein abfiltrieren, Filtrat mit Essigsäure neutralisieren, eindampfen, aussalzen, das voluminöse Kondensationsprodukt stark ansäuern und den p-Nitrobenzaldehyd mit Dampf übertreiben. Der Alkohol braucht nicht fertig gebildet zu sein, und man erhält z. B. Dimethyl-p-aminobenzaldehyd wie folgt: Die Lösungen von 1. 120 T. p-toluidinsulfosaurem Natrium in 600 T. Wasser und 2. 50 T. Kaliumbichromat in 500 T. Wasser einfließen lassen in ein Gemenge von 60 T. Dimethylanilin, 70 T. Salzsäure, 300 T. Wasser und 50 T. Formaldehyd (30%); rühren, nach 12—20 St. mit 130 T. Salzsäure ansäuern, nach weiteren 24 St. aussalzen, die orange-gelben Blätter des Kondensationsproduktes aus Dimethyl-p-aminobenzaldehyd und p-Toluidinsulfosäure abfiltrieren und zur Verseifung mit Sodalösung kochen. Kalt krystallisiert der Aldehyd aus. Im Filtrat ist p-toluidinsulfosaures Natrium enthalten. — Ebenso aus Phenol, p-toluidinsulfosaurem Natrium und Formaldehyd: o- und p-Oxybenzaldehyd ; aus chromsaurem Benzidin (M. f. Ch. 5, 193; 6 T. Benzidin in 500 T. Wasser und 60 T. Salzsäure lösen, kalt eine mit Soda neutralisierte Lösung von 50 T. Kaliumbichromat in 500 T. Wasser zugeben, 3 St. rühren und filtrieren) Monoäthylanilin und Formaldehyd: Monoäthyl-p-aminobenzaldehyd ; aus demselben Benzidinchromat und Homosaligenin
		<div style="text-align: center;"> </div> <p>den Homosalicylaldehyd; aus p-Toluidin, 2-Naphthol und Formaldehyd den 2-Naphtholaldehyd.</p>
313	DRP. 100 968 A. P. 640 564 E. P. 10 516/98 F. P. 277 774	<div style="text-align: center;"> </div> <p>o-Aminobenzaldehyd $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO} = 121$.</p> <p>o-Aminobenzylidenanilinsulfosäure [1523] oder ein Homologes mit Wasserdampf destillieren, Destillat nach Ber. 15, 2572 und 17, 456 aufarbeiten. Man erhält den Aldehyd in monomerer Form [319f; 1523].</p>
314	DRP. 106 509 Zusatz zu DRP. 99 542 A. P. 640 563 640 564 E. P. 10 516/98 F. P. 277 774 — DRP. 91 503, 92 084, 93 539 99 542, 104 360	17,2 T. o-Nitrobenzylchlorid mit einer Lösung von 24 T. $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 4 T. Ätznatron und 6 T. Schwefel in 100 T. Wasser 3 St. auf dem Wasserbad erwärmen, hierauf Aldehyd mit Dampf übertreiben. Oder: Lösung von 45 T. o-dinitrodibenzylanilinsulfosaurem Natrium in 200 T. Wasser mit einer Lösung von 16 T. Ätznatron und 30 T. Schwefelblumen in 100 T. Wasser 1 St. auf dem Wasserbad erwärmen, Aldehyd mit Dampf übertreiben. (Die Nitrobenzylverbindungen werden durch Polysulfide in der Nitrogruppe reduziert und gleichzeitig zu Benzylidenverbindungen oxydiert.)

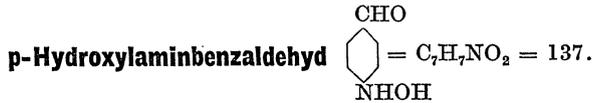
315	DRP. 218 364	Neben der m-Verbindung nach [318].
316	DRP. 62 950 E. P. 11 049/91 Ber. 15, 2044; 16, 1999	<p style="text-align: center;">m-Aminobenzaldehyd  = C₇H₇NO = 121.</p> <p>27 T. m-Nitrobenzaldehyd in 60 T. Bisulfitleuge (30%) + 250 T. Wasser lösen, die Bisulfitleuge mit Eisen und Schwefelsäure oder Eisensulfat + Soda oder schwefligsauren Salzen reduzieren. Am besten ist: Die Bisulfitleuge in eine kochende Lösung von 340 T. Eisenvitriol in 1800 T. Wasser eintragen, kochend 130 T. calcinierte Soda zugeben, kochen, filtrieren, Filtrat mit Salz- oder Schwefelsäure fällen, zur Entfernung der schwefligen Säure kochen. Der Gehalt der direkt weiter verwendbaren Lösung kann durch Titration mit Nitrit bestimmt werden. Zur Abscheidung die saure Lösung mit Acetat oder Soda fällen, die gelblichen Flocken abfiltrieren, trocknen. Man erhält so als Kondensationsprodukt Anhydro-m-aminobenzaldehyd, C₇H₅N; kristallisiert aus Sprit in verzifzten Nadeln. Schmilzt sehr hoch, verhält sich wie der Aldehyd selbst. — Besser noch nach</p>
317	DRP. 66 241	Eine Lösung von 60 T. m-Nitrobenzaldehyd in 120 T. Bisulfitleuge (30%) und 500 T. Wasser einfließen lassen in eine kochende Suspension bzw. Lösung von 250 T. Schlammkreide und 680 T. Eisensulfat in 2000 T. Wasser. Heiß abpressen, Filtrat direkt verwenden.
318	DRP. 218 364 A. P. 961 915 E. P. 22 398/09 F. P. 408 184	<p>2,19 T. rohen Nitrobenzaldehyd (25% o-Verbindung) mit 100 T. Wasser und 10 T. Natriumhydrogensulfid 10 Min. kochen, auf 50° abkühlen und so viel Salzsäure zugeben, als der Basensumme entspricht. Kochen, bis die schweflige Säure vertrieben ist. Kalt scheidet sich die o-Aminobenzaldehydanhydroverbindung</p> <p style="text-align: center;"></p> <p>aus, im Filtrat ist salzsaurer m-Aminobenzaldehyd. Statt Salzsäure ist ebenso Oxalsäure anwendbar.</p>
319	DRP. 16 710 A. P. 248 153 F. P. 141 077 Ber. 16, 1968	<p style="text-align: center;">p-Aminobenzaldehyd  = C₇H₇NO = 121.</p> <p>10 T. p-Nitrobenzaldehyd in 50 T. Sprit lösen, mit 50 T. Salzsäure versetzen und langsam 12 T. Zinkstaub eintragen, schwach erwärmen, bis gelöst. Sprit abdestillieren, im Wasserbade eindicken; Masse direkt zu Kondensationsreaktionen verwendbar.</p>
320	DRP. 86 874	12 T. Schwefelblumen + 20 T. Natronlauge + 160 T. Wasser unter Rückfluß bis zur Lösung kochen, 20 T. p-Nitrotoluol und 80 T. Sprit zugeben, 1 St. weiterkochen, Dampf einleiten, Rückstand kalz ausäthern. Bald erstarrendes Öl.
321	DRP. 100 968 A. P. 640 564 Lit. wie [313]	50 T. p-Aminobenzylidenanilin (bzw. Homologe) mit 100 Vol.-T. Bisulfitleuge (45%) übergießen, mit Dampf das Anilin bzw. das Homologe abtreiben, rückbleibende Lösung abfiltrieren und mit überschüssiger Soda oder Natronlauge erwärmen. Der Aldehyd scheidet sich zum Teil als gelbes, amorphes Pulver aus, zum Teil wird er, und zwar die Hauptmenge, aus der Mutterlauge gewonnen; er entsteht nach diesem Verfahren nicht in der roten polymeren, sondern in monomolekularer Form.
322	DRP. 89 601 DRP. 87 972	20 T. salzsauren p-Hydroxylaminbenzylalkohol mit 400 T. Wasser und 20 T. Ammoniak unter Rückfluß 20 St. kochen, filtrieren und eindampfen. Oder: 100 T. p-Hydroxylaminbenzylalkohol mit 2000 T. Wasser 12 St. unter 5—6 Atm. erhitzen, filtrieren und eindampfen. In beiden Fällen scheidet sich Anhydro-p-aminobenzaldehyd als sandiges gelbes Pulver ab.

323	DRP. 103 578 F. P. 280 514 und Zus. — Ber. 18, 1516; 19, 365; 20, 3193; 21, 782	Darstellung von p-Aminoaldehyden durch Einwirkung von Formaldehyd + aromatischer Hydroxylaminverbindung bzw. deren Sulfosäure auf primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder deren Sulfosäure mit freier Parastellung. Es bildet sich eine Anhydroverbindung, z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NC}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})(\text{CH}_3)$, die mit Alkalien oder Säuren gespalten unter Wasseraufnahme den Aldehyd liefert. Die sulfosauren aromatischen Hydroxylamine reagieren am besten. Zahlreiche Beispiele im Original. Z. B.: Eine eisgekühlte Lösung von 28 T. Anilin in 100 T. Wasser und 50 T. Salzsäure mit der bei 5° hergestellten Mischung von 600 T. angesäuertes m-Sulfo-p-tolyhydroxylamin lösung (erhalten nach DRP. 84138 und 89978 aus 100 T. p-nitrotoluolsulfosaurem Natron, 80 T. Zinkstaub und 15 T. Salmiak) und 22,5 T. Formaldehyd (40%) vereinigen. Nach 24 St. die dunkelrote Anhydroverbindung abfiltrieren und mit Ammoniak oder verdünnter Natronlauge kochend zerlegen. Die wasserlösliche Modifikation des Aldehydes ausäthern: Im Rückstand bleibt als polymerer Körper ein Teil des Aldehydes zurück, der Toluidinsulfosäure einschließt. — Die meisten Aldehyde dieser Reihe geben mit p-Phenylendiamin zinnober- bis blaurote Färbungen. Nach
324	Zus. DRP. 105 103	läßt man die Hydroxylaminverbindungen im Entstehungszustande auf die Amine bei Gegenwart von Formaldehyd einwirken, indem man das Gemisch des entsprechenden Nitrokörpers und Amins mit Formaldehyd bei Gegenwart einer Säure der Reduktion unterwirft. Nach dem weiteren
325	Zus. DRP. 105 105	arbeitet man in der Weise, daß man nach [262] zuerst aus dem Amin mit Formaldehyd bei Gegenwart von Säure das Aminobenzylalkoholderivat bildet und dieses mit fertigem oder nascierendem Hydroxylaminderivat in Reaktion bringt. Die erhaltenen Benzylidenverbindungen werden dann gespalten.
326	DRP. 106 509 Zusatz zu DRP. 95 542 — Lit. wie [1518]	Zu einer heißen Lösung von 22,9 T. p-Nitrobenzylphenyläther in 100 T. Sprit unter Rückfluß eine Lösung von 24 T. kryst. Natriumsulfid und 6 T. Schwefel in 30 T. Wasser zuließen lassen, so daß die Lösung im Sieden bleibt, 2 St. kochen, Sprit abdestillieren, p-Aminobenzaldehyd abfiltrieren, waschen, über die Bisulfidverbindung reinigen. Oder: Zu einer Lösung von 19,5 T. p-Nitrobenzylacetat in 100 T. Alkohol unter Erwärmen und Rückfluß eine Lösung von 24 T. kryst. Natriumsulfid, 6 T. Schwefel und 4 T. Ätznatron in 50 T. Wasser zulaufen lassen, einige Zeit erhitzen und wie oben aufarbeiten. [Vgl. 1518.]
327	DRP. 108 026 F. P. 291 129 — Gaz. chim. 17, 412	Durch Spaltung von Anilalloxan (Kondensationsprodukt aus Anilin und Alloxan) oder der daraus erhaltenen Säure $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ mittels Schwefelsäure in der Hitze. Die schwefelsaure Lösung des Aldehyds wird neutralisiert und ausgeäthert. — Analog: p-Mono- und Dialkylaminobenzaldehyde , p-Amido-m-toluyaldehyd und p-Amido-m-methoxybenzaldehyd .
328	DRP. 103 578 F. P. 280 514 und Zus.	<div style="text-align: center;"> CHO  p-Alkylaminobenzaldehyd </div> <p>Wie [333] mit Methyl- bzw. Äthylanilin. Die Methylverbindung, gelbliche Krystalle, schmilzt bei 57°—58°. Die Äthylverbindung krystallisiert aus Benzol + viel Benzin in weißen Nadeln aus.</p>
329	DRP. 105 105	Wie [761]: 35 T. Monoäthylanilin in 36 T. Salzsäure (20°) und 150 T. Wasser lösen und nach [323] unter Eiskühlung mit 22,5 T. Formalin (40%) versetzen, 24 St. stehen lassen und mit 600 Vol.-T. einer nach [323] dargestellten und angesäuerten Lösung von m-Sulfo-p-tolyhydroxylamin mischen und bis zur völligen Lösung erwärmen. Aufarbeitung wie [761].
330	DRP. 286 761 — Journ. of Chem. Soc. 103, 1254 Ber. 48, 420	<div style="text-align: center;"> CHO  o-Aldehydophenylglycin </div> $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3 = 179.$ 1 T. Oxim des o-Aldehydophenylglycinamids mit 5 T. Natriumbisulfid und 25 T. Wasser 3 Stunden unter Rückfluß kochen, 20 T. $\frac{1}{5}$ n.-Schwefelsäure zusetzen, schweflige Säure wegkochen. Aldehyd krystallisiert beim Erkalten aus. Ausbeute 75—85%. — Nach

331 **Zus. DRP. 286 762** | behandelt man das Oxim des Glycins so kurze Zeit mit Aldehyden bei erhöhter Temperatur, daß die Oximgruppe nicht abgespalten wird und so Körper entstehen, die als Farbstoffe oder Übergangsstoffe zu substituierten Indolen dienen sollen:



332 **DRP. 89 978**



Wie [126] aus p-Nitrobenzaldehyd.

333 **DRP. 103 578**

F. P. 280 514 und Zus.

Ber. 37, 1733



36 T. Dimethylamin in 45 T. Salzsäure (21°) lösen, kalt 22,5 T. Formalin (40%) und ca. 600 Vol.-T. einer frisch bereiteten Lösung von m-Sulfo-p-tolyhydroxylamin [323] zugeben. Die orangefelbe Flüssigkeit scheidet Krystalle aus, die nach 2 Tagen abfiltriert, gewaschen und in Ammoniak gelöst werden. Diese Lösung zum Kochen erhitzt, scheidet den Aldehyd als Öl ab, das beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Aus Wasser umkristallisieren. Sch.-P. 73°. Nach

334 **Zus. DRP. 105 103**

Wie [704, 705] durch Reduktion einer Lösung von 30 T. nitrobenzolsulfosaurem Natrium, 12 T. Dimethylanilin, 20 T. Schwefelsäure und 7,5 T. Formalin (40%) in 1200 T. Wasser. Zweckmäßig wird elektrolitisch reduziert. Nach

335 **Zus. DRP. 105 105**

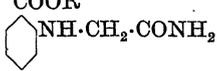
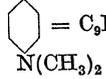
Wie [760, 761]. Lösung von 24 T. Dimethylanilin in 24 T. Salzsäure (20°) und 200 T. Wasser auf 5° abkühlen, mit 16 T. Formalin (38%) versetzen, nach 24 Stunden 500 T. Wasser, 60 T. nitrobenzolsulfosaures Natrium und 50 T. Gußeisenspäne und langsam 130 T. Salzsäure zufügen. Zerlegung der ausgeschiedenen Benzylidenverbindung wie [761].

4. C : X₃-N.

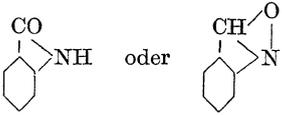
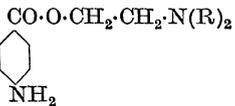
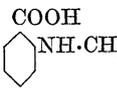
CBr: CH·COOH-2 NO ₂	336	COOR-2 NH·CH ₂ ·CS·NH ₂	400
C: CH-2 NO ₂	337	COOH-2 NH·CH ₂ ·SO ₃ H	401, 402
C: CBr-2 NH·COCH ₃	338	COOH-2 (3)NH·COCH ₃	403
C: C·COOH-2 NO ₂	339	COOH(R)-4 NH·CO·CH ₂ ·COCH ₃	404, 405
C: (CH ₃)(NOH)-2 NO ₂	340	COOH-2 NH·CO·CH ₂ OH	406
CN-2 NO ₂	341, 352	COOH(R)-2 NH·COOH(R)	367, 410, 411
CN-2 NH ₂	342	[COOH-2 NH·COOH] Anhydr.	407-409
C(OH): (COOH) ₂ -2 NH ₂ (-ureid)	343	COOH-2 (3) (4) NHOH	412, 413
C(OH): CHCOOH-2 NO ₂	344	[COOH-2 NHOH] Anhydr.	256
COCl-4 NH·COCH ₃	345	COOR-NH·SO ₃ H	414, 415
COCH ₃ -2 NO ₂	346	COOH-4 NR ₂	416, 417
COCH ₃ -2 (4) NH ₂	347, 348	COOH-2 N(CH ₃)(CHO)	418
COCH ₃ -2 NH(Br)·COCH ₃	349	COOH-2 N(CH ₃ CN)(CH ₂ CN)	421
CO·CH ₂ Cl-4 NH ₂	350	[COOH-2 N(CH ₂ ·CN)(CH ₂ ·OH)] Anhydr.	421
CO·COOH-4 NH ₂	351	COOR-2 N(CH ₂ ·CN)(COCH ₃)	419
CONH ₂ -2 NO ₂	352	COOH(R)-2 N·(CH ₂ ·COOH(R)) ₂	420, 421
CONH ₂ -2 NH·CH ₂ ·CONH ₂	353	COOR-N(CH ₂ ·COOR)(CHO)	422
CONH ₂ -4 N(CH ₃) ₂	354	COOH(R)-2 N(CH ₂ ·COOR)(COCH ₃)	423-426
COOH-2 (3) (4) NO ₂	254, 299, 352, 355, 356	COOH(R)-2 N(CH ₂ ·COOR)(COOR)	429
COOH(R)-2 NH ₂	357-367, 1619	COOH-2 N:CH ₂	375
COOH-4 NH ₂	357	COOH-2 N:CH·CH ₃	1516
[COOH-2 NHH] Anhydr.	256, 368, 369	COOH-2 N:CH(CHOH) ₂ ·CH ₂ OH	430
COOH-2 NHR	370, 394	COOH(R)-2 N(CH ₂ ·COOR)(NO)	431-434
COOH-2 NH·CH ₂ ·CH ₂ ·CN	1516	COOH-N(NO)(OH)	139
COOH-2 NH·CH ₂ ·CH ₂ ·OH	94	COOH-2 N ₂ Cl	507
CCOOH(R)-2 NH·CH ₂ ·CN 112, 372-382, 419		COO·CH ₂ ·CH ₂ ·NR ₂ -4 NH ₂	371
COOR-2 NH·CH ₂ ·CONH ₂	353	COSH-4 NR ₂	435
OOH(R)-2 NH·CH ₂ ·COOH(R) 379, 383-399			

336	DRP. 11 857 E. P. 1177/80 F. P. 135 742 nebst Zus.	$\text{CBr} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$ o-Nitrophenylbromacrylsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) = \text{C}_8\text{H}_6\text{BrNO}_4 = 272.$
Alkoholische Lösung von o-Nitrozimtsäuredibromid [271] $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2\text{COOH}]$, aus o-Nitrozimtsäure und überschüssigem Brom, aus Benzol umkrystallisiert] heiß + 2 Mol. alkoholisches Kali, bis die Bromkaliumabscheidung aufhört. Mit Wasser verdünnen, mit Schwefelsäure fällen.		
337	DRP. 19 266 A. P. 251 499 — Ber. 15, 57	$\text{C} \equiv \text{CH}$ o-Nitrophenylacetylen $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) = \text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2 = 147.$
Durch Kochen einer wässrigen Lösung von o-Nitrophenylpropionol-säure.		
338	DRP. 21 592 — Ber. 17, 963	o-Acetylaminophenylacetylenbromderivat $\text{C} \equiv \text{CBr}$ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{COCH}_3) = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrNO} = 238.$
Aus o-Acetylaminophenylacetylen durch Bromierung in Schwefelkohlenstofflösung.		
339	DRP. 11 857 A. P. 233 460 E. P. 1177/80 F. P. 135 742 nebst Zus. — Ber. 13, 2258; 14, 1741; 15, 775	$\text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH}$ o-Nitrophenylpropionsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) = \text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_4 = 191.$
Wie [336] aus o-Nitrozimtsäuredibromid, jedoch mit Überschuß von alkoholischem Kali. Mit Wasser verdünnen und mit Salzsäure fällen. Durch Umlagerung ihres Äthylesters mittels der 10—12-fachen Menge gekühlter Schwefelsäure (66°) erhält man eine dunkelrote Lösung, aus der mit Wasser der Isatogensäureäthylester $\text{CO} - \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ gefällt wird. Aus heißem Wasser gelbe Nadeln vom Sch.-P. 115°.		
340	DRP. 109 663 Zusatz zu DRP. 107 095 — Ann. 250, 163; 291, 280	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} = \text{NOH} \end{array}$ o-Nitroacetophenonoxim $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) = \text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 = 180.$
Amylnitrit zufügen. Aufarbeitung wie [277]. Aus verdünntem Spirit umkrystallisieren. Sch.-P. 115°.		
341	DRP. 210 563 — Ber. 18, 1494	CN o-Nitrobenzonitril $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) = \text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 = 148.$
10,5 T. o-Nitrophenylbrenztraubensäure in 100 T. Wasser heiß lösen, 36,5 T. Salpetersäure (10%) zugeben und bei 70° unter Rühren eine konz. wässrige Lösung von 3,6 T. Nitrit zufließen lassen, die Krystalle filtrieren, waschen und trocknen; Sch.-P. 109°. Im Filtrat ist sämtliche abgespaltene Oxalsäure enthalten. — Ähnlich verläuft die Reaktion mit o-Nitro-p-methylphenylbrenztraubensäure (nach Ber. 30, 1050 aus Nitro-p-xylyl und Oxalsäureester).		
342	DRP. 212 207 — Ber. 10, 1714; 28, 149; 29, 624 M. f. Ch. 19, 636	CN o-Aminobenzonitril $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) = \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 = 118.$
Reduktion von 148 T. des o-Nitrobenzonitrils [341] unter 70° mit 500 T. Eisen, 1000 T. Wasser und 50 Vol.-T. Essigsäure (50%). Sodaalkalisch heiß filtrieren, Filtrat mit 10% Kochsalz aussalzen und die weißen Krystalle abfiltrieren. Sch.-P. 103°. Ebenso die Substitutionsprodukte.		

343	DRP. 112 174 A. P. 667 382, 676 859, 676 862 E. P. 1088/00 F. P. 296 236 — Gaz. chim. 17, 412 DRP. 120 375	C(OH)(COOH)_2 <p style="text-align: center;">p-Aminophenyltartronsäure  = $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_5 = 211$.</p> <p>Alloxan mit Anilin kondensieren (Erwärmung des Gemisches der Komponenten in wässrig-alkoholischer Lösung, evtl. bei Gegenwart von Essigsäure) und aus dem erhaltenen p-Aminophenyltartronylureid</p> $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{CO-NH} \\ \text{(OH)} \\ \text{CO-NH} \end{matrix}$ <p>den Harnstoffrest durch Erhitzen mit Alkali abspalten. — Analog die Homologen aus Alkylanilalloxanen, Phenylanilalloxan usw.</p>
344	DRP. 11 857 A. P. 233 459 E. P. 1177/80 F. P. 135 742 nebst Zus.	$\text{(C}_2\text{H}_5\text{O)COOH}$ <p style="text-align: center;">o-Nitrophenyloxyacrylsäure  = $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_6 = 209$.</p> <p>o-Nitrophenylchlormilchsäure [283] in Sprit lösen, mit berechneter Menge alkoholischem Kali erwärmen, bis die Kaliumchloridabscheidung aufhört. Mit Salzsäure fällen.</p>
345	DRP. 170 045 — Über Dimethylaminobenzoylchlorid siehe Ber. 50, 1046	COCl <p style="text-align: center;">p-Acetaminobenzoylchlorid  = $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClNO}_2 = 197$.</p> <p>Aus p-Acetaminobenzoesäure und Phosphorpentachlorid.</p>
346	DRP. 23 785	COCH_3 <p style="text-align: center;">o-Nitroacetophenon  = $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3 = 165$.</p> <p>„Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos.“ Das dazu nötige o-Nitroacetophenon wird nach Ann. 221, 330 und Ber. 15, 2084 aus o-Nitrobenzoylchlorid und Acetessigester dargestellt.</p>
347	DRP. 56 971	$\text{COCH}_3 \quad \text{COCH}_3$ <p style="text-align: center;">o- und p-Aminoacetophenon   = $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO} = 135$.</p> <p>4 T. Acetanilid + 5 T. Eisessig + 6 T. sirupöse Phosphorsäure 45 St. auf dem Sandbad unter Rückfluß erhitzen. Schmelze mit verdünnter Salzsäure 20 Min. kochen, mit Alkali fällen, Dampf einleiten und so die flüchtige o- von der rückbleibenden p-Verbindung trennen. Benzanilid gibt bei gleicher Behandlung Aminoacetophenon neben Benzoesäure. Analog: 1-Methyl-?-acetyl-2 (4)-aminobenzol $\text{C}_9\text{H}_9(\text{COCH}_3)(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)$ bzw. $\text{C}_9\text{H}_9(\text{COCH}_3)(\text{NH}_2)(\text{OH})$ und 1, 3-Dimethyl-?-acetyl-5-aminobenzol aus m-Xylidin vom Sch.-P. 119°. — Das Acetyl-2-amino-5-oxylbenzol (aus p-Aminophenol) löst sich in Sodalösung unter CO_2-Entwicklung und schmilzt bei 163°.</p>
348	DRP. 105 199 — DRP. 56 971	<p>20 T. Acetanilid + 50 T. Acetyl bromid + 50 T. Schwefelkohlenstoff innerhalb 5—10 Min. mit 70 T. Aluminiumchlorid verrühren, die rote Masse $\frac{1}{2}$ St. im Wasserbad erwärmen, Schwefelkohlenstoff abgießen, den Rückstand mit Eiswasser versetzen, die braune, bröcklige Masse abfiltrieren, in Sprit lösen, mit Tierkohle kochen, filtrieren, aus dem Filtrat mit Wasser rötliche Krystalle des p-Acetylanilids fällen, umkrystallisieren; Sch.-P. 165°—167°. Mit 60 T. Salzsäure (15%) gekocht tritt Verseifung ein.</p>
349	DRP. 21 592 Ber. 17, 963	<p style="text-align: center;">o-Acetyl aminoacetophenon-N-bromderivat</p> COCH_3 <p style="text-align: center;"> = $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BrNO}_2 = 256$.</p> <p>Aus o-Acetyl aminoacetophenon durch Bromierung in Schwefelkohlenstofflösung.</p>

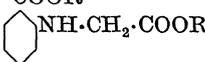
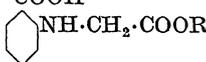
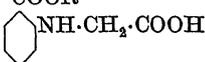
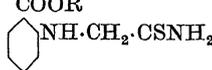
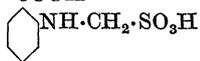
350	DRP. 105 199 — DRP. 56 971	$\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ <p style="text-align: center;">p-Aminochloracetophenon  = $\text{C}_8\text{H}_8\text{ClNO}$ = 169.</p> <p>Wie [347] aus 10 T. Acetanilid, 15 T. Chloracetylchlorid, 70 T. Schwefelkohlenstoff, 35 T. Aluminiumchlorid. Die Acetylverbindung krystallisiert aus Chloroform + Sprit in Nadeln, Sch.-P. 212°; das verseifte Keton in gelben Blättchen, Sch.-P. 146°—147°.</p>
351	DRP. 117 021 und Zus. DRP. 117 168	NH_2 <p style="text-align: center;">p-Aminophenylglyoxylsäure  = $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3$ = 165.</p> <p>20 T. des sauren K-Salzes der nach [343] erhaltenen p-Aminophenyltartronsäure in ein kochendes Gemenge von 15 T. Braunsteinpulver und 200 T. Wasser eintragen, wenn die Kohlensäureentwicklung beendet ist, filtrieren, im Filtrat mit Sodalösung Mangan-carbonat ausfällen, dessen Filtrat mit Tierkohle einengen, filtrieren und mit Salzsäure schwach sauer stellen. Nach dem Zus.-Patent braucht man die Tartronsäuren nicht dar-zustellen, sondern kann direkt z. B. 5 T. Methylanilalloxan in alkalischer Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd oxydieren und die Methylaminophenylglyoxylsäure abscheiden.</p>
352	DRP. 204 477 — Ber. 26, 1252; 39, 2503	CONH_2 <p style="text-align: center;">o-Nitrobenzamid  = $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ = 166.</p> <p>20 T. o-Nitrobenzaldoxim [277] mit 200 T. Wasser und 1,6 T. kryst. Soda 9 St. unter Rückfluß kochen, kalt die Krystalle abfiltrieren und wenig waschen. Im Filtrat ist etwas o-Nitrobenzoesäure. Statt mit Soda mit 0,6 T. Cyankali gekocht, entsteht fast reines o-Nitrobenzonitril, im Filtrat finden sich o-Nitrobenzoesäure und o-Nitrobenzamid.</p>
353	DRP. 137 846 — DRP. 135 638, 136 779	COOR <p style="text-align: center;">Phenylglycinamid-o-carbonsäureester </p> <p>1 T. ω-Cyanmethylantranilsäureäthylester [372 ff.] bei gewöhnlicher Temperatur in 5 T. Schwefelsäure (66°) eintragen, nach einigen Stunden in Eiswasser gießen, das ausgeschiedene Säureamid aus Sprit umkrystallisieren; Sch.-P. 180°. Analog: Phenylglycinamid-o-carbonsäuremethylester, Sch.-P. 195°. — Über Herstellung von Phenylglycinamid-o-carbonsäureamid siehe Ber. 33, 555.</p>
354	DRP. 77 329	CONH_2 <p style="text-align: center;">p-Dimethylaminobenzamid  = $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ = 164.</p> <p>Dimethylanilin mit Phosgen behandelt gibt zunächst das Säurechlorid, das mit Ammoniak in das Amid übergeht. Nadelchen, Sch.-P. 206°, in Wasser und in Sprit heiß löslich.</p>
355	DRP. 211 959 — Ber. 24, 796 DRP. 115 410	COOH <p style="text-align: center;">m-Nitrobenzoesäure  = $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$ = 167.</p> <p>In 151 T. m-Nitrobenzaldehyd langsam Natriumhypochloritlösung (71 T. wirksames Chlor und 40 T. Natron enthaltend) einfließen lassen, die Selbsterwärmung durch temporäre Kühlung einschränken, dann die Lösung einige Zeit erwärmen, kalt die Krystalle des Na-Salzes abfiltrieren und den Rest der Nitrobenzoesäure aus dem Filtrat durch Ansäuern gewinnen.</p>
356	Anm. U. 8569, Kl. 12 o 16. 3. 09 Voigt	<p>Toluol bei höherer Temperatur in Gegenwart von Ammonsalpeter mit Schwefelsäure behandeln. Es findet Nitrierung und Oxydation statt. Ausbeute 70%, mit K- oder Na-Salpeter nur 30% der Säure, daneben entstehen nitrierte Kohlenwasserstoffe.</p>

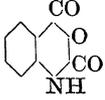
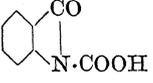
357	DRP. 55 988 — Derivate: Ber. 38, 1683	COOH $\text{Anthranilsäure } \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 = \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 = 137.$ <p>1 T. feinverteiltes Phthalimid in der Lösung von 2 T. Ätznatron in 7 T. Wasser unter Kühlung mit 10 T. Natriumhypochloritlösung (5,06% NaOCl) versetzen, einige Minuten auf 80° erwärmen. Kalt mit Salzsäure neutralisieren, mit überschüssiger Essigsäure die Säure fällen, abfiltrieren, waschen. Mutterlauge + Kupferacetat gibt anthranilsaures Kupfer, aus dem ebenfalls Anthranilsäure gewonnen werden kann. — Über p-Aminobenzoesäure s. E. P. 111 328/1916.</p>
358	DRP. 133 950	Pththalchlorimid unter Eiskühlung mit 4 Mol. einer Ätznatronlösung (8%) mehrere Stunden kalt dirigieren und die gebildete Anthranilsäure wie üblich isolieren.
359	DRP. 130 301 — Ann. 205, 304	10 T. Phthalylhydroxylamin [225] in 100 T. Wasser + 4 T. Soda warm lösen, die blutrote Lösung kochen, bis die Kohlendioxidentwicklung beendet ist, die hellgelbe Flüssigkeit konzentrieren und die Anthranilsäure mit Salzsäure ausfällen. — Nach
360	Zus. DRP. 130 302	wird die rote Lösung von 10 T. Phthalylhydroxylamin [225] in 100 T. Natronlauge (2,45%) mit 1 T. Soda oder Pottasche oder die Lösung von 10 T. Phthalylhydroxylamin, 3,43 T. Ätzkali und 1 T. Pottasche in 300 T. Sprit (80%) gekocht, bis sie hellgelb geworden ist (4—5 St.), und wie oben aufgearbeitet.
361	DRP. 136 788 E. P. 1982/02 F. P. 318 050 — DRP. 130 680, 130 681 Ann. 205, 302	Eine durch Digerieren von 15 T. Phthalsäureanhydrid + 7 T. salzsaurem Hydroxylamin + 5,3 T. Soda in 100 T. Wasser erhaltene Lösung von Phthalhydroxylaminsäure mit 6 T. Ätznatron oder 8 T. Soda $\frac{1}{2}$ St. kochen, die Lösung auf die Hälfte des Volumens eindampfen und durch die berechnete Menge Salzsäure die Anthranilsäure ausfällen. Oder: Die wie oben erhaltene Phthalhydroxylaminsäurelösung mit 20 T. Bariumcarbonat oder 10 T. Calciumcarbonat oder 31,5 T. kryst. Baryt oder 5,6 T. Kalk bei gewöhnlicher Temperatur bis zur neutralen Reaktion rühren, mit einer wässrigen Lösung von 12 T. Soda 1 St. kochen und die Anthranilsäure abscheiden.
362	DRP. 114 839 E. P. 18 319/99 F. P. 292 468 — Ann. 172, 208 Ber. 13, 1875; 19, 3235; 24, 2233 Z. angew. Chemie 1900, 385	137 T. o-Nitrotoluol + 120 T. Ätznatron + 500 T. Sprit unter Rückfluß kochen, bis der Nitrotoluolgeruch verschwunden ist. Mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff sättigen, einige Stunden kochen, zur Trockne dampfen, Rückstand in Wasser lösen, filtrieren und die Anthranilsäure abscheiden. Auch erhaltbar durch 12-stündiges Erhitzen von 100 T. Natronlauge (40°) und 100 T. o-Nitrotoluol auf 150°; Öl mit Dampf übertreiben und den wässrigen Rückstand auf Anthranilsäure verarbeiten. — Siehe auch die neue Methode der Anthranilsäuregewinnung nach A. P. 1 322 052.
363	DRP. 119 462 — DRP. 94 629	In eine 65°—70° heiße Lösung von 250 T. Kaliumchlorid in 1500 T. Wasser, 15 T. o-Acettoluid, dann 35—37 T. Permanganat eintragen, nach $1\frac{1}{2}$ —2 St. vom Braunstein abfiltrieren, Filtrat mit 18 T. Salzsäure (1,19) fällen, die reine Anthranilsäure abfiltrieren. Die Mutterlauge mit Pottasche neutralisiert ist direkt wiederverwendbar. Ausbeute 80—85%.
364	DRP. 129 165	22 T. Sulfoanthranilsäure [855] in 500 T. Wasser lösen, mit Soda neutralisieren und bei gewöhnlicher Temperatur 200 T. Natriumamalgam (5%) eintragen. Wenn die Gasentwicklung beendet ist, vom Quecksilber abgießen, mit Essigsäure schwach ansäuern und evtl. eindampfen, wenn die Lösung nicht direkt auf Glycin verarbeitet wird.
365	Anm. F. 11 697, Kl. 12; 18. 1. 00. Elberfeld	Carboxyanthranilsäuredialkylester [411] durch Kochen mit Kalkmilch verseifen.
366	DRP. 110 386 DRP. 113 942	COOR $\text{Anthranilsäureester } \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ <p>1. Acetantranilsäure mit Methylalkohol unter Zusatz von Mineralsäuren erhitzen, wobei Verseifung eintritt. 2. Acetantranilsaures Silber mit Halogenmethyl behandeln, den entstandenen Acetantranilsäuremethylester verseifen.</p>

367	DRP. 139 218 — DRP. 55 988	7 T. Phthalimid in 5 Vol.-T. Natronlauge (40%) und 15 T. Wasser lösen, 15 T. Sprit zugeben, bei 0° mit 25 Vol.-T. einer ebenfalls auf 0° abgekühlten Natriumhypochloritlösung (14,8%) versetzen, die Mischung innerhalb 1/2 St. in 80 T. kochenden Sprit einlaufen lassen, Sprit abdestillieren, Öl mit Benzol extrahieren und durch Destillation im Vakuum den Anthranilsäureäthylester von geringen Mengen des als Nebenprodukt entstandenen Isato-säureäthylesters befreien. Statt die Mischung in kochenden Sprit einlaufen zu lassen, kann man diesen auch der Phthalimidlösung zusetzen, die Hypochloritlösung bei 25° einstürzen und sofort 2 T. Kalkhydrat (90%) zugeben, wobei die Temperatur nicht über 60° steigen soll. Aufarbeiten wie oben.
368	DRP. 199 317 — Ann. 295, 191 Ber. 48, 1183; 49, 523	<div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: center;">Anthranil = C₇H₅NO = 119.</p> <p>1 T. o-Nitrotoluol-Monoquecksilberverbindung [248] mit 50 T. Salzsäure (5—7%) erwärmen, mit Dampf das Anthranil übertreiben. In der Kälte entsteht mit konz. Salzsäure zunächst o-Nitrobenzylalkohol [257].</p>
369	DRP. 194 364	100 T. o-Nitrotoluoldi-quecksilberverbindung [248] mit 133 T. Salzsäure (10%) verrühren, das entstandene Chlorid absaugen, trocknen und in kleinen Teilen, anfangs unter Kühlung in 300 T. Salzsäure (spez. Gew. 1,185) eintragen. Wenn eine verdünnte Probe der farblosen Krystallmasse nur rötliches Öl, aber keine festen Massen mehr abscheidet, filtrieren, den Niederschlag mit Wasser verreiben und das Anthranil mit Dampf übertreiben. Weitere Mengen sind aus der Mutterlauge nach Abstumpfen der Salzsäure mit Soda durch Wasserdampfdestillation erhaltbar.
370	DRP. 145 604 E. P. 2302/03 F. P. 336 907 — Ber. 36, 2382 DRP. 142 507	<div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: center;">N-Methylantranilsäure = C₈H₉NO₂ = 151.</p> <p>195 T. o-chlorbenzoesaures Kalium + 250 T. wässrige Monomethylaminlösung (33%) + 1 T. Kupferpulver im Autoklaven 1—2 St. auf 125° erhitzen, kalt mit Wasser verdünnen, mit Salzsäure den anfänglich entstehenden Niederschlag lösen, von unveränderter Chlorbenzoesäure abfiltrieren, Filtrat mit Acetat fällen und die N-Methylantranilsäure aus verdünntem Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 179°. — Analog die N-Äthylantranilsäure vom Sch.-P. 152°—153°.</p>
371	DRP. 189 335	<div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: center;">p-Aminobenzoensäurealkaminester</p> <p>18 T. Chloräthyl-diäthylamin mit 25 T. völlig trockenem p-aminobenzoesaurem Natrium 1 St. auf 120°—130° erhitzen, Produkt in Wasser lösen, alkalisch stellen, ausäthern, den Ätherrückstand mit verdünnter Salzsäure neutralisiert im Vakuum krystallisieren lassen, das ausgefallene Monochlorhydrat des Diäthylaminoäthanol-Aminobenzoensäureesters vom Sch.-P. 156° filtrieren.</p>
372	DRP. 117 924 A. P. 662 754 E. P. 5763/00 F. P. 300 287 — Ber. 24, 3521; 25, 2020	<div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: center;">ω-Cyanmethylantranilsäure = C₉H₈N₂O₂ = 176.</p> <p>13,7 T. Anthranilsäure als salzsaures Salz in 100 T. Wasser lösen, bei gewöhnlicher Temperatur mit der wässrigen Lösung von 6,7 T. Cyankalium versetzen (die Anthranilsäure fällt dabei in feiner Verteilung aus). Wenn noch kongosauer, noch etwas Cyankalium oder Acetat zugeben. Nun mit 7,5 T. Formalin (40%) schütteln und den weißen, voluminösen Niederschlag des Nitrils absaugen. Aus verdünntem Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 184°. Ähnlich in essigsaurer oder in Spritlösung. In letzterem Falle kann man zuerst aus 13,7 T. Anthranilsäure in 70 Vol.-T. Methylalkohol mit 7,5 T. Formalin (40%) die bei 165° schmelzende Methylenverbindung bilden, die dann mit 6 T. wasserfreier Blausäure 1—2 St. auf 50° erhitzt wird, worauf nach Zugabe von 60 T. Wasser das Nitril auskrystallisiert.</p>

373	Anm. F. 15 725, Kl. 12q 31. 7. 02 Höchst	Darstellung der Alkali- und Erdalkalisalze der ω -Cyanmethylantranilsäure durch Erwärmen der gemeinsamen Lösung von Alkali- bzw. Erdalkalicyanid mit Antranilsäure und Formaldehyd oder von antranilsäurem Alkali- bzw. Erdalkalisalz mit Blausäure und Formaldehyd. Nach
374	Anm. F. 17 810, Kl. 12q. 8. 5. 05 Höchst	soll hierbei überschüssiges Alkali oder Alkalicarbonat bzw. Erdalkali vermieden oder vor Einleitung der Reaktion durch Mineralsäuren abgestumpft werden.
375	DRP. 132 621 — Lit. wie [372]	137 T. Antranilsäure in 1000 T. Wasser + 40 T. Natronlauge lösen, auf Eis gießen, unter 10° 79 T. Formalin (39%) zufließen lassen und mit 150 T. Salzsäure (25%) die Methylenantranilsäure fällen; aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 165°. Daraus wie [110] die Methylenantranilsäurebisulfittverbindung darstellen; aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 195°. Diese mit 1000 T. Wasser anteigen, mit Soda neutralisieren, in die klare, 40°—50° warme Lösung 70 T. Cyankalium, in 200 T. Wasser gelöst, einfließen lassen und mit Salzsäure die ω -Cyanmethylantranilsäure ausfällen.
376	DRP. 138 098 — Lit. wie [111]	Wie [111] durch Erhitzen von 16 T. antranilsäurem Natrium mit 5,7 T. Glykolsäurenitril.
377	DRP. 157 710 — Lit. wie [95]	Wie [95] mit 14 T. Antranilsäure, 7 T. Cyankali, 50 T. Äther und 7,5 T. Formaldehyd (40%), nach dessen Zugabe der Äther zu sieden beginnt. Schichtenbildung. Die unterste Schicht enthält das gewünschte Produkt und erstarrt bald zu großen Krystallen des ω -cyanmethylantranilsäuren Kaliums.
378	DRP. 157 909 —	Wie [114] durch Vermischen einer Lösung von 28 T. Antranilsäure in 100 T. Wasser und der äquivalenten Menge konz. Natronlauge mit einer Lösung von 15 Vol.-T. Formalin (40%) und 40 Vol.-T. Bisulfittlösung (40%), Erwärmen auf dem Wasserbade, Zufügen von 14 T. Cyankalium (90%) in 50 T. Wasser, Erwärmen auf 80°—90°. Durch Ansäuern der kalten Lösung mit Essigsäure wird die ω -Cyanmethylantranilsäure abgeschieden.
379	DRP. 158 346 A. P. 765 576 F. P. 338 902 — DRP. 120 105 Ann. 324, 118	137 T. Antranilsäure in 1000 Vol.-T. Äther im Wasserbade lösen' mit 70 T. Formalin (40%) versetzen, Äther abdestillieren, das kristallinische, alkaliunlösliche Kondensationsprodukt (Sch.-P. 145°—150°) in eine aus 75 T. Cyankalium, 500 T. Wasser und der berechneten Salzsäure bereitete Blausäurelösung eintragen und auf dem Wasserbade gelinde erwärmen. Ohne Salzsäure erhält man eine Lösung des K-Salzes, die zur Gewinnung des neutralen Salzes der Phenylglycin-o-carbonsäure mit 115 T. Natronlauge (40°) verseift wird.
380	DRP. 158 090 — J. pr. 63, 243	Zur Darstellung des alkaliunlöslichen Kondensationsproduktes aus Antranilsäure und Formaldehyd werden 160 T. Antranilsäurepaste (85,6%) mit 500 T. Wasser und 80 T. Formalin (40%) verrührt, bis die gelbliche Säure in das reinweiße Kondensationsprodukt übergegangen ist. (Auch als Abscheidungsmethode für Antranilsäure aus Lösungen verwendbar.)
381	DRP. 129 375 — DRP. 120 138	<div style="text-align: right;">COOR</div> <div style="text-align: center;"> </div> <p style="text-align: center;">ω-Cyanmethylantranilsäureester</p>
		20 T. ω -Cyanmethylantranilsäure [372] mit 200 T. Methylalkohol und 20 T. Monohydrat 4 St. unter Rückfluß erhitzen, Methylalkohol zum Teil abdestillieren und die Krystalle des Methylesters abfiltrieren. Sch.-P. 108°. — Mit Äthylalkohol und Salzsäure (20°) wird der Äthylester gewonnen, der zur Entfernung unveränderter Nitrilsäure mit Soda-lösung gewaschen und aus Sprit umkrystallisiert wird. Sch.-P. 89°. Durch Kochen mit Salzsäure entstehen aus diesen Estern die Phenylglycin-o-carbonsäureester [394]. Nach
382	DRP. 129 562	erhält man den ω -Cyanmethylantranilsäureäthyl- bzw. -methylester auch aus 17 T. ω -Cyanmethylantranilsäure + 60 Vol.-T. Sodalösung (10%) oder 55 Vol.-T. Kalkmilch (10%) + 60 Vol.-T. Sprit bzw. Methylalkohol + 15 T. Bromäthyl bzw. -methyl durch 12stündiges Erhitzen unter Druck im Wasserbade. Kalt die Krystalle abfiltrieren und aus Sprit umkrystallisieren.

383	DRP. 56 273 Ber. 23, 3431	Phenylglycin-o-carbonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} = \text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4 = 195$.
6,8 T. Monochloressigsäure + 4,7 T. Anthranilsäure + 50 T. Wasser 1—2 St. unter Rückfluß kochen, erkalten lassen, die körnigen Krystalle abschleudern, trocknen. Aus Wasser gelbliches Krystallpulver, Sch.-P. 198° unter Zersetzung. Spritlösung fluoresziert blau. In kaltem Wasser nur schwer löslich.		
384	DRP. 111 067 E. P. 13 533/99 F. P. 284 075, 290 482	137 T. Anthranilsäure mit 342 T. Ätzalkali zuerst auf 150° dann nach dem Eintragen von 270 T. Glycerin langsam auf 220° erhitzen, bis die Wasserstoffentwicklung beendet ist; in Wasser lösen, filtrieren und mit Mineralsäuren die Carbonsäure fällen. Statt Glycerin kann auch Mannit oder Stärke verwendet werden.
385	DRP. 125 456	100 T. o-Chlorbenzoesäure und 48 T. Glykokoll in Form der Alkalisalze in wässriger Lösung im Vakuum zur Trockne dampfen, das trockene Salzgemenge auf 220° erhitzen, in Wasser lösen und die Säure mit Salzsäure ausfällen.
386	DRP. 127 178 A. P. 690 325 E. P. 21 821/00 F. P. 305 909	137 T. Anthranilsäure + 2000 T. Wasser + 157,5 T. Barythydrat (oder 120 T. Natronlauge (40°) und 300 T. Wasser) breig anrühren, bei niedriger Temperatur eine Lösung von 116 T. monochloressigsäurem Natrium in 200 T. Wasser zugeben, einige Tage bei 40° stehen lassen und das gebildete Salz abschleudern.
387	DRP. 149 346 DRP. 127 577	20 T. Anthranilodiessigsäure [420] mit 10 T. Ätznatron in 200 T. Wasser neutralisieren, kalt eine Lösung von 17 T. Kaliumpermanganat in 200 T. Wasser zufließen lassen und das Braunsteinfiltrat mit Säure fällen. Die Oxydation kann auch mit 18 T. Braunstein bei 50° oder mit einer Lösung von 54,5 T. Kaliumferricyanid und 6,5 T. Ätznatron in 250 T. Wasser vorgenommen werden. Durch zu weitgehende Oxydation entsteht nebenbei etwas Anthranilsäure, die durch Chloressigsäure in die Phenylglycincarbonsäure übergeführt werden kann.
388	DRP. 120 105 A. P. 662 754, 662 755 E. P. 5763/00 F. P. 300 287	Das nach [372] aus 13,7 T. Anthranilsäure erhaltene Nitril mit 30 Vol.-T. Natronlauge (30%) kochen, bis die Ammoniakentwicklung beendet ist, schwach ansäuern und die Krystalle abfiltrieren. Auch aus dem durch Stehenlassen des Nitrils in konz. Schwefelsäure erhaltbaren Säureamid (Sch.-P. 195°) und aus dem durch Behandeln des Nitriles mit Ammoniak und Schwefelammon gewonnenen Thiamid (Sch.-P. 190°) durch Kochen mit Natronlauge herstellbar.
389	DRP. 125 456 A. P. 675 217 E. P. 22 758/00 F. P. 306 302	Die vereinigten wässrigen Lösungen der Alkalisalze von 100 T. o-Chlorbenzoesäure und 48 T. Glykokoll im Vakuum zur Trockne dampfen (100°—120°), das Salzgemenge auf 220° erhitzen, in Wasser lösen, evtl. filtrieren, mit Salzsäure fällen, etwas Chlorbenzoesäure mit Chloroform entfernen, Produkt aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisieren. Nach
390	Zus. DRP. 142 506 F. P. 306 302 Zus. DRP. 145 604	195 T. o-chlorbenzoesaures Kali + 75 T. Glykokoll + 56 T. Ätzkali (100%) + 70 T. Kaliumcarbonat + 130 T. Wasser im Ölbad unter Rückfluß 4—6 St. sieden. Krystallabscheidung. Mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnen, die klare Lösung in überschüssige Mineralsäure einfließen lassen und das sandige Krystallpulver abfiltrieren. Ausbeute quantitativ. Nach
391	Zus. DRP. 142 507 F. P. 306 302 Zus.	arbeitet man unter Zusatz von 0,2 T. Kupferpulver zu denselben Mengen. Die erst blaue, dann grüne, schließlich gelbe Flüssigkeit reagiert beim Kochen unter Schäumen und Krystallabscheidung. Aufarbeitung wie [390]. Die Reaktion ist in $\frac{1}{4}$ der Zeit beendet. Nach
392	Zus. DRP. 143 902	195 T. o-chlorbenzoesaures Kali + 102 T. des schwer löslichen Oxalyl-diglykokolls (gelöst in der berechneten Menge Kalilauge) + 140 T. Pottasche in konz. wässriger Lösung mit 0,5—1 T. Kupferpulver 3 bis 4 St. unter Rückfluß kochen. Aufarbeitung wie [390]. Mit der halben Pottaschemenge krystallisiert das schwer lösliche, saure Kaliumsalz aus.

393	DRP. 102 893	Behandlung der Acidylphenylglycin-o-carbonsäuren [423—426] mit Säuren oder Alkalien.
394	DRP. 111 911 F. P. 285 008 Ber. 33, 553 M. f. Ch. 9, 732 Ann. 301, 349	<p style="text-align: center;">Phenylglycin-o-carbonsäureester</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> COOR  $\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOR}$ </div> <div style="text-align: center;"> COOH  $\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOR}$ </div> <div style="text-align: center;"> COOR  $\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ </div> </div> <p>302 T. (2 Mol.) Anthranilsäuremethylester (durch Veresterung der Anthranilsäure oder Reduktion des o-Nitrobenzoesäureesters erhaltbar) mit 108 T. (1 Mol.) Chloressigsäuremethylester im Ölbad 10 St. auf 140°—150° erhitzen; Krystallkuchen mit Wasser auslaugen (Anthranilsäureester geht als Chlorhydrat in Lösung) oder die Masse mit Soda- oder Acetatlösung behandeln und das erhaltene Gemisch von Anthranilsäureester und Phenylglycin-o-carbonsäureester durch Vakuum- oder Wasserdampfdestillation trennen. (In letzterem Falle geht nur der Anthranilsäureester über.) Der Phenylglycin-o-carbonsäuredimethylester krystallisiert aus Sprit in farblosen Nadeln vom Sch.-P. 90°. Statt 1 Mol. Chloressigester mit 2 Mol. Anthranilsäureester umzusetzen, kann man auch gleichviel Moleküle beider bei Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalicarbonaten oder Acetaten zur Reaktion bringen.</p> <p>Analog andere Ester. Der Phenylglycin-o-carbonsäuremethylester $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)(\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5)$ schmilzt bei 48°, der -diäthylester bei 73°. Diese Ester gehen durch Natrium oder Natriumalkoholat in Indoxylsäureester [2087 ff.] über.</p>
395	Anm. F. 10 982, Kl. 22. 15. 5. 99 Elberfeld F. P. 280 041	Phenylglycin-o-carbonsäure in 3 T. Sprit lösen, mit Chlorwasserstoff sättigen, 12 St. stehen lassen und schließlich im Wasserbade erwärmen.
396	DRP. 120 138 E. P. 5763/00 F. P. 300 287 DRP. 120 105	18 T. ω -Cyanmethylantranilsäure [372] mit 100 T. Sprit oder Methylalkohol und 15 T. Monohydrat 8 St. unter Rückfluß kochen, Sprit abdestillieren, Rückstand in kalte Sodälösung gießen und die abgeschiedenen Krystalle des Esters aus Sprit umkrystallisieren. Der Methylester schmilzt bei 93°—94°, der Äthylester bei 75°. Nach
397	Zus. DRP. 136 779	erhält man aus neutralen Estern die Estersäuren, indem man 1 T. Ester mit 3 T. konz. Salzsäure und 3 T. Wasser einige Stunden unter Rückfluß kocht. — Nach dem weiteren
398	Zus. DRP. 137 846	gehen die ω -Cyanmethylantranilsäureester durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure in die Amidsäureester über, die durch Kochen mit Säuren Phenylglycin-o-carbonestersäuren ergeben.
399	DRP. 122 687 F. P. 289 621	Gleiche Moleküle Anthranilsäureäthylester und Chloressigsäure mit Acetat oder Soda erwärmen: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH})$, Sch.-P. 167°. Gleiche Moleküle Anthranilsäure und Chloressigsäureäthylester mit Acetat oder Soda erwärmen: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5)$, Sch.-P. 145°—150°.
400	DRP. 141 698 Ann. 192, 46	<p style="text-align: center;">Phenylglycinthioamid-o-carbonsäureester</p> <div style="text-align: center;"> COOR  $\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CSNH}_2$ </div> <p>100 T. ω-Cyanmethylantranilsäuremethylester in 400 T. Sprit suspendieren, 160 T. alkoholisches Ammoniak zugeben, mit Schwefelwasserstoff sättigen, 12 St. stehen lassen, den Niederschlag absaugen, mit Wasser waschen und aus Benzol umkrystallisieren; Sch.-P. 178°. — Analog der Äthylester vom Sch.-P. 188°.</p>
401	DRP. 155 628 DRP. 117 924, 132 621	<p style="text-align: center;">ω-Sulfomethylantranilsäure</p> <div style="text-align: center;"> COOH  $\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_5\text{S} = 231.$ </div> <p>Das aus 160 T. Anthranilsäurepaste (85,6%) mit 80 T. Formalin (40%) bei 50°—60° oder aus 137 T. trockener Anthranilsäure in 1000 Vol.-T. Äther gelöst mit 79 T. Formalin (40%) durch Erwärmen im Wasserbad erhaltene alkaliumlösliche Kondensationsprodukt vom Sch.-P. 145°—150° (leuchtet im Dunkeln beim Reiben mit dem Glasstab) in die Lösung von 255 T. neutralem Natriumsulfit in 500 T. Wasser unter Rühren und Erwärmen eintragen. Die entstandene klare Lösung enthält das neutrale Na-Salz der ω-Sulfomethylantranilsäure. Bei Anwendung von Bisulfit statt des neutralen Sulfites krystallisiert das saure Salz aus.</p>

402	DRP. 156 760 — Lit. wie [134]	Wie [134] durch Eintragen von 29 T. Methylendianthranilsäure [Ann. 302, 349] in eine 90° warme Lösung von 30 T. kryst. Natriumsulfid in 60 T. Wasser. Es tritt Lösung ein; beim Erkalten scheidet sich die abgespaltene Anthranilsäure ab, aus dem Filtrate gewinnt man durch Ansäuern die ω -Sulfomethylanthranilsäure.
403	DRP. 94 629 E. P. 6475/97	<div style="text-align: center;"> COOH  $\text{NH}\cdot\text{COCH}_3 = \text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3 = 179.$ </div> <p>5 T. Acet-o-toluidid + 10,33 T. kryst. Magnesiumsulfat + 600 T. Wasser im Emailkessel bei 75°–80° lösen, auf einmal 14,6 T. kryst. Kaliumpermanganat zugeben, wobei die Temperatur auf 85° steigt, 1½ St. so halten bis zur Entfärbung, heiß filtrieren, Filtrat einengen, mit verdünnter Schwefelsäure ansäuern, Niederschlag absaugen, waschen, bei 70° trocknen. — Das m-Derivat nach Ber. 18, 2946.</p>
404	DRP. 272 530	<div style="text-align: center;"> COOH  $\text{NH}\cdot\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$ </div> <p>Acetessiganilid-p-carbonsäure $= \text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_4 = 259.$</p> <p>In eine Paste von 249 T. Acetessiganilid-p-carbonsäureäthylester und 100 T. Sprit eine heiße Lösung von 125 T. Ätznatron in 400 T. Wasser einfließen lassen, Temperatur auf 50° halten und aus der entstandenen Lösung die Carbonsäure mit Salzsäure fällen. Sch.-P. 185°.</p>
405	DRP. 273 321	<p>Die Acetessiganilid-p-carbonsäureester werden erhalten, indem man p-Aminobenzoesäureester mit Acetessigeste ohne oder mit Verdünnungsmitteln erhitzt. Der Äthylester schmilzt bei 125°, der Methylester bei 119°, der Benzylester bei 129°. Ausbeuten quantitativ.</p>
406	DRP. 153 576 E. P. 4538/03 F. P. 337 634 — DRP. 153 577	<div style="text-align: center;"> COOH  $\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH} = \text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4 = 195.$ </div> <p>Glykolsäureanilid-o-carbonsäure $= \text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4 = 195.$</p> <p>100 T. Anthranilsäure mit 40 T. Glykolsäureanhydrid im Ölbad bei 180°–200° mehrere Stunden schmelzen. Oder: 100 T. Anthranilsäure und 55 T. Glykolsäure so lange verschmelzen, als Wasserdampf entweicht. Aus Wasser umkrystallisieren, Sch.-P. 167°. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge oder Säuren in die Komponenten.</p>
407	DRP. 110 577 — Ber. 16, 2227; 22, 1673; 32, 2159 J. pr. 30, 84, 124, 467, 484 33, 18 J. pr. 1909, 281	<div style="text-align: center;"> CO  oder  </div> <p>Isatosäure</p> <p>137 T. Anthranilsäure in 1370 T. Wasser + 53 T. Soda lösen, Chlorkohlenoxyd einleiten und dabei 53 T. Soda als 5%ige Lösung zugeben, den gelben, flockigen Niederschlag abfiltrieren, mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser waschen. Aus Sprit umkrystallisieren. — Ebenso in Benzollösung oder mit flüssigem Chlorkohlenoxyd unter Druck (2 St. bei 100°–125°) darstellbar.</p>
408	DRP. 112 976 — Ber. 22, 1673	<p>10 T. Carboxyäthylanthranilsäure [410] mit 30 T. Acetylchlorid einige Stunden im Wasserbade erwärmen, den Acetylchloridüberschuß abdestillieren und die rückbleibende Isatosäure reinigen.</p>
409	DRP. 127 138	<p>100 T. Phthalimid in 1 Mol. verdünnter Natronlauge lösen und unter Kühlung 1 Mol. Natriumhypochlorit zugeben. Ausgeschiedene, glänzende Blätter des sauren isatosauren Natriums filtrieren. Ebenso auch mit Chlorkalk.</p>
410	DRP. 113 762 — Ber. 22, 1674 J. pr. 36, 370	<div style="text-align: center;"> COOH  $\text{NH}\cdot\text{COOR}$ </div> <p>Carboxyalkylanthranilsäuren</p> <p>Die Lösung von 10 T. Carboxyanthranilsäuredimethylester [411] in 20 Vol.-T. abs. Methylalkohol mit 12 T. methylalkoholischer Kalilauge (340 g im Liter) mehrere Stunden unter Rückfluß sieden, wobei ein zuerst entstandener weißer Niederschlag</p>

wieder verschwindet, Methylalkohol abdestillieren, Rückstand in Wasser lösen, mit verdünnter Schwefelsäure ansäuern, den weißen Niederschlag abfiltrieren und aus Wasser oder Benzol umkrystallisieren. Sch.-P. 176°. Die **Carboxymethylantranilsäure** ist in Ligroin fast unlöslich. — Analog die **Carboxyäthylantranilsäure** aus 17,5 T. Carboxyantranilsäureäthylester in 20 Vol.-T. abs. Sprit mit 1,9 T. Ätznatron in 20 Vol.-T. abs. Sprit. Aus viel Wasser umkrystallisieren. Sch.-P. 126°.

411 **DRP. 119 661**
F. P. 291 881

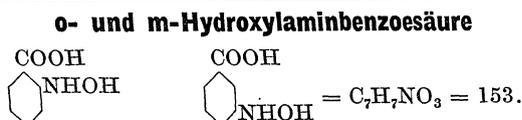
Ber. 33, 21



In eine 0° kalte Lösung von 4 T. metallischem Natrium in 200 Vol.-T. absolutem, acetonfreiem Methylalkohol 40 T. Bromphthalimid [219] eintragen, die gelbrote Flüssigkeit mehrere Stunden stehen lassen, die Lösung dann noch eine Stunde im Wasserbade erwärmen, kalt mit verdünnter Salzsäure neutralisieren, mit Essigsäure schwach ansäuern, Alkohol abdestillieren, das rotbraune, festgewordene Öl zur Entfernung des Phthalimids mit verdünnter Natronlauge verreiben, abfiltrieren, mit Wasser auswaschen und trocknen. Der Methylester geht unter 12 mm Druck bei 165°—166° als farbloses, erstarrendes Öl über. Aus Ligroin Nadeln, Sch.-P. 60°—61°. — Analog der Diäthylester, der unter 10 mm Druck bei 174° siedet und aus Sprit oder Ligroin umkrystallisiert den Sch.-P. 43°—44° zeigt. — Die Verseifung des **Isatosäureäthylesters** zu Antranilsäure erfolgt am besten mit Barythydrat.

412 **DRP. 84 138**
E. P. 11216/94
F. P. 239 173

DRP. 43 239



Wie [124, 244]: 100 T. m-nitrobenzoesaures Natrium + 10 T. Calciumchlorid in 1000 T. Wasser lösen, bei Siedehitze 75 T. Zinkstaub eintragen und kochen, bis der Zinkstaub verbraucht ist. Aus der abfiltrierten Lösung ist die m-Hydroxylaminbenzoesäure als Benzylidenverbindung abscheidbar, indem die gekühlte Lösung mit Benzaldehyd mehrere Stunden geschüttelt, der überschüssige Aldehyd ausgeäthert und die Benzylidenverbindung (hellgelbe Nadeln) ausgesalzen wird.

413 **DRP. 89 978**

Wie [244, 264]: 16,7 T. o-Nitrobenzoesäure + 5,3 T. Soda in 400 T. Wasser lösen, 5 T. Salmiak zufügen, mit 14 T. Zinkstaub reduzieren, filtrieren, ansäuern und aussalzen. Sch.-P. 119°.

414 **DRP. 101 483**
A. P. 604 503
E. P. 1164/97



10 T. o-Sulfaminbenzoesäure und 2 T. konz. Schwefelsäure nacheinander in 40 T. Sprit eintragen, mehrere Stunden unter Rückfluß kochen, Sprit abdestillieren, Rückstand in Wasser gießen und den als bald erstarrendes Öl ausgefallenen o-Sulfaminbenzoesäureäthylester aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 83°—84°. — Analog der Methylester vom Sch.-P. 118°—120°.

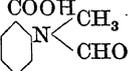
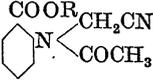
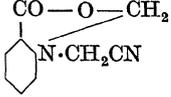
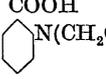
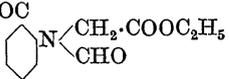
415 **DRP. 147 552**

10 T. p-Nitrobenzoesäureäthylester mit 65 T. Natriumbisulfitleauge (40%) und 200 T. Wasser bis zur Lösung (1/2—1 St.) kochen, eindampfen oder mit Kochsalz das Na-Salz der Benzoesäureäthylester-p-sulfaminsäure abscheiden, filtrieren und bei 15°—20° trocknen. Bei 100° tritt Spaltung ein, ebenso mit heißen verdünnten Mineralsäuren. Natronlauge verseift die Estergruppe schon in der Kälte.

416 **DRP. 34 463**



„Verfahren zur Darstellung violetter und blauer Farbstoffe der Rosanilingruppe.“ U. a. wird p-Dimethylaminbenzoesäure verwendet, die nach Ber. 9, 400 und 32, 1407 durch Oxydation von Dimethyl-p-toluidinchlorhydrat mit Permanganat oder durch Kochen von p-Aminbenzoesäure mit 3 Mol. Ätzkali, 2 Mol. Methyljodid und Holzgeist dargestellt wird. Aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 235°.

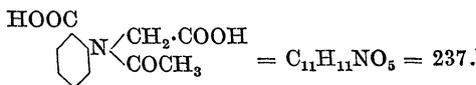
417	DRP. 44 238	Die aus Dimethylanilin und Chlorkohlenoxyd gewonnene Schmelze verdünnen, alkalisch stellen, mit Dampf das überschüssige Dimethylanilin abtreiben, aus dem Rückstand das Produkt vom Sch.-P. 235° mit Essigsäure fällen. Monosubstituierte Dimethyl- und Diäthylbenzoesäureamide, z. B. Dimethylaminobenzoanilid oder -o-toluidid , ferner auch Dimethylaminobenzo-m-phenylendiamin , Dimethylaminobenzozid , Dimethylaminobenzo-α- und -β-naphthylamin , ferner auch die disubstituierten Produkte: Dimethylaminobenzo-methylanilin , Dimethylaminobenzodiphenylamin , Dimethylaminobenzo-α- und -β-phenylnaphthylamin usw. gewinnt man ebenfalls aus der Base (Dialkylanilin), Chlorkohlenoxyd und der zweiten Base von Art des Anilins, Toluidins, Naphthylamins usw.
418	DRP. 139 393 A. P. 722 246 F. P. 317 122	Methylformylanthranilsäure  = C ₉ H ₉ NO ₃ = 179. Chinolinhalogenmethyleate mit Manganat oder Permanganat in wässriger Lösung oxydieren. Aus Wasser Nadeln vom Sch.-P. 167°.
419	DRP. 123 695 F. P. 307 205 J. pr. 63, 385	ω-Cyanmethyl-acetylanthranilsäureester  Äquimolekulare Mengen Anthranilsäure, Cyankalipulver, Eisessig und Formaldehyd unter möglichst vollkommenem Wasserausschluß gemischt, geben Anthranilidoacetonitril COOH·C ₆ H ₄ NH·CH ₂ CN [372] vom Sch.-P. 180°. 60 T. dieses Nitriles in 70 T. warmem Wasser + 25 T. Natriumbicarbonat lösen, bei 40° bis 50° 20 T. Methylsulfat und 28 T. Methylalkohol und so viel Sodalösung allmählich zufließen lassen, daß die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt. Den in der Kälte ausgefallenen Anthranilidoacetonitrilmethylester absaugen und aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 106°. 5 T. dieses Esters + 2 T. geschmolzenes Natriumacetat + 10 T. Essigsäureanhydrid 5 St. im 160° heißen Ölbad erhitzen, Essigsäureanhydrid im Vakuum abdestillieren und den Rückstand mit Sodalösung waschen. Farblose Nadeln des ω-Cyanmethylacetylanthranilsäuremethylesters vom Sch.-P. 85°. — Analog: Anthranilidoacetonitriläthylester vom Sch.-P. 89° und ω-Cyanmethylacetylanthranilsäureäthylester . Diese Acetyler geben bei der Alkalischmelze Indigo.
420	DRP. 128 955 A. P. 699 581 E. P. 16 566/00 F. P. 304 491	Anthranilodiessigsäure  = C ₁₁ H ₁₁ NO ₆ = 253. 137 T. Anthranilsäure + 190 T. (2 Mol.) Monochloressigsäure + 125 T. Soda in 1000 T. Wasser gelöst 10 St. auf 80° erwärmen, das Produkt mit Mineralsäure fällen. Farblose Blätter, Sch.-P. 215°. Lösungen fluoreszieren blau.
421	DRP. 216 748 Ber. 42, 3529 DRP. 132 621 Anm. 276, 43	176 T. ω-Cyanmethylanthranilsäure bei 70°—80° mit 120 T. Formalin (30%) und 200 T. Wasser digerieren, bis ein in der Kälte erstarrendes Öl entsteht. Die so erhaltene Anhydroverbindung  (aus Methylalkohol weiße Blätter vom Sch.-P. 104° bis 106°) mit einer Lösung von 72 T. Cyankali in 400 T. Wasser bis zur Lösung verrühren, mit Salzsäure die Di-ω-cyandimethylanthranilsäure  (aus Methylalkohol, Sch.-P. 168°—171° unter Zersetzung) fällen, diese mit überschüssiger Natronlauge bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung kochen und die Anthranilodiessigsäure mit Salzsäure fällen. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man von der Phenylglycin-o-carbonsäure ausgeht. — Analog erhält man aus Phenylanthranilsäure [1604] die Diphenylglycin-o-carbonsäure (aus verdünntem Methylalkohol, Sch.-P. 165°—167°).
422	DRP. 127 648 E. P. 23 123/99 F. P. 295 814	Formylphenylglycin-o-carbonsäurediäthylester  = C ₁₄ H ₁₇ NO ₅ = 279. 1 T. Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester mit 2 T. Ameisensäure im Autoklaven 1—2 St. auf 150° erhitzen, kalt filtrieren, die Lösung im Vakuum eindampfen, Rückstand

ausäthern, Ätherlösung mit verdünnter Sodalösung schütteln und die ätherische Lösung eindunsten. Der erhaltene Formylphenylglycin-o-carbonsäurediäthylester ist leicht löslich und wenig krystallisationsfähig. Analog der **Formylphenylglycin-o-carbonsäuredimethylester**. Durch Erwärmen von 1 T. Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester mit 2 T. Benzoylchlorid gewinnt man **Benzoylphenylglycin-o-carbonsäurediäthylester** als zähflüssiges, auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierendes Öl. Durch Erwärmen von 27 T. Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester mit 11 T. Chlorameisensäureester bis zur Beendigung der Salzsäureabspaltung und Behandlung des entstandenen festen Kuchens mit Wasser und verdünnter Sodalösung erhält man **Äthoxycarbonphenylglycin-o-carbonsäurediäthylester** $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ (S.-P. über 360°, Sch.-P. 48°). —

Analog: **Methoxycarbonphenylglycin-o-carbonsäuredimethylester** (zähes Öl, bei 10 mm Druck S.-P. 210°—215°).

423 **DRP. 102 893**

F. P. 276 199

Ber. 33, 556
M. f. Ch. 9, 727**Acetylphenylglycin-o-carbonsäure**

20,7 T. Acetyl-o-tolylglycin in 200 T. Wasser suspendieren, bei 80° mit 40 T. festem Kaliumpermanganat oxydieren, die entfärbte Flüssigkeit vom Braunstein abfiltrieren, im Filtrat mit Schwefelsäure die Säure ausfällen. Glänzende, farblose Krystalle, schmelzen bei 210°—212° unter Kohlendioxydentwicklung. Oder: 20,7 T. Acetyl-o-tolylglycin in 100 T. Wasser + 5,3 T. calcinierter Soda lösen, kalt innerhalb 24 St. mit 440 T. Chlorlauge (60,08 g Chlor im Liter) oxydieren, ansäuern, den Niederschlag abfiltrieren, mit Acetatlösung behandeln, vom unveränderten o-Tolylglycin abfiltrieren, Filtrat ansäuern, Krystalle abfiltrieren.

424 **DRP. 122 473**

A. P. 690 346

E. P. 16 565/00

F. P. 304 178

240 T. neutrales phenylglycin-o-carbonsaures Natrium oder 195 T. freie Säure in 1000 T. Wasser (mit oder ohne Zusatz von 170 T. Soda oder 150 T. Acetat) lösen, 120 T. Essigsäureanhydrid unter Kühlung einfließen lassen und mit 250 T. Schwefelsäure (40°) fällen. Sch.-P. 210°.

425 **DRP. 147 633**

10 T. Phenylglycin-o-carbonsäure [383] mit 20 Vol.-T. Essigsäureanhydrid und 5,5 T. Monohydrat schütteln, nach 24 St. auf 30 T. Eis gießen und aus Wasser umkrystallisieren; Sch.-P. 213°. Mit 50 T. Schwefelsäure (66°) und 30 Vol.-T. Essigsäureanhydrid oder mit 30 T. Monohydrat und 20 Vol.-T. Acetylchlorid muß man 3 St. im Wasserbad auf 60° erwärmen. Ebenso mit 30 T. Essigsäureanhydrid, das man vorher unter Kühlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt hat. Nach

426

Zus.**DRP. 151 435**

DRP. 113 240

erhält man die acetylierte Säure auch durch kurzes Erwärmen des sauren phenylglycin-o-carbonsauren Na-Salzes [386] (mit demselben Gewicht Wasser zur Paste verrieben) mit 110 T. Essigsäureanhydrid im Wasserbade. Mit Mineralsäure ausfällen.

427 **DRP. 117 059**

A. P. 647 263

E. P. 14 542/99

Ber. 33, 556



25 T. Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester [394] mit 16 T. Acetylchlorid unter Rückfluß im Wasserbade erwärmen, das überschüssige Acetylchlorid abdestillieren, den Rückstand mit kaltem Wasser waschen, die zuerst ölige, dann krystallisierende Acetylverbindung in Äther lösen und bis zur Trübung Ligroin zugeben. Große Würfel vom Sch.-P. 62°. Der Diäthylester schmilzt bei 83°.

428 **DRP. 132 422**

E. P. 6623/00

Man übergießt 1 T. Acetylphenylglycin-o-carbonsäure mit 3 T. mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem Sprit oder löst sie in 4 T. Methylalkohol und setzt unter Eiskühlung 2 T. Monohydrat zu, läßt einige Tage stehen, gießt in Eiswasser und scheidet den zuerst öligen, bald krystallinisch erstarrenden Diäthyl- bzw. Dimethylester ab.

429	DRP. 138 207 Lit. wie [434]	Äthoxycarbonylphenylglycin-o-carbonsäureäthylester $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} = \text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_6 = 295.$
245 T. Phenylglycin-o-carbonsäureäthylester in 3000 T. Wasser + 75 T. Soda lösen, kühlen, 120 T. Chlorameisensäureester zufließen lassen, geringe Mengen gleichzeitig gebildeten Diesterurethans durch Filtrieren oder Extrahieren entfernen, die Lösung kühlen und mit Salzsäure das Phenylglycin-o-carbonsäureäthylesterurethan als bald erstarrendes Öl fällen. Sch.-P. 106°—108°.		
Das isomere Phenylglycinäthylester-o-carbonsäureurethan $\text{HOOC} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ wird gewonnen, indem man 233 T. Phenylglycinäthylester-o-carbonsäure mit 120 T. Chlorameisensäureester im Ölbad auf 120° erhitzt, wenn die Salzsäureentwicklung beendet ist, mit Sodalösung verrührt und wie oben aufarbeitet. Nach Reinigung durch mehrmaliges Umlösen mit Soda und Fällern mit Säure Sch.-P. 114°—116°.		
430	DRP. 217 945 DRP. 105 569, DRP. 109 319	Glykoseanilid-o-carbonsäure $\text{COOH} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH} = \text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_7 = 299.$
10 T. Anthranilsäure in 15 T. Spirit lösen und mit 15 T. Glykose bis zur vollständigen Lösung erwärmen, kalt die krystallinische Verbindung abfiltrieren und mit verdünntem Spirit waschen. Sch.-P. 126°—128°. Gibt mit Ätzalkali verschmolzen Indoxyl bzw. Indigo .		
431	DRP. 121 287 Ber. 34, 1646 DRP. 102 893	Phenylnitrosoglycin-o-carbonsäure $\text{HOOC} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \text{NO} \end{array} = \text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_5 = 210.$
33 T. o-Tolylglycin in 300 Vol.-T. Schwefelsäure (20%) und 300 T. Wasser mit 15 T. Nitrit unter Eiskühlung zu o-Tolylnitrosoglycin nitrosieren, dieses in einer Lösung von 230 T. kryst. Soda auflösen, mit 80—90 T. Permanganat bei 75°—85° zu Phenylnitrosoglycin-o-carbonsäure oxydieren, die aus der vom Braunstein abfiltrierten, eisgekühlten Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure und Aussalzen gewonnen wird. Sch.-P. 120°. — Zur Abspaltung der Nitrosogruppe 45 T. Phenylnitrosoglycin-o-carbonsäure in 600 T. Wasser und 60 T. kryst. Soda lösen, zum Sieden erhitzen, 300 T. Natronlauge (15%) und 90 T. Zinkstaub zusetzen, eine Stunde kochen. Wenn die Ammoniakentwicklung beendet ist, mit Salzsäure übersättigen und die ausgefallene Säure aus Methylalkohol umkrystallisieren.		
432	DRP. 127 577 Ber. 23, 1994; 34, 1649	Lösung von 112 T. o-Toluidindiessigsäure, 200 T. Krystallsoda und 110 T. Nitrit in 1500 T. Wasser unter Eiskühlung in eine Mischung von 350 T. Salzsäure (36%) und 1500 T. Wasser einfließen lassen, das ab-geschiedene, zäh-ölige o-Tolylnitrosoglycin in sodaalkalischer Lösung mit Permanganat zur Phenylnitrosoglycin-o-carbonsäure oxydieren und diese wie [431] aufarbeiten.
433	DRP. 134 986	Phenylnitrosoglycin-o-carbonsäuremono- und -dialkylester (Substitutionsprodukte) $\text{ROOC} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{NO} \end{array} \quad \text{ROOC} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COOR} \\ \text{NO} \end{array}$
251 T. Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester in 1000 T. Eisessig lösen, eisgekühlt mit einer Lösung von 70—72 T. Nitrit in 200 T. Wasser versetzen, in Eiswasser gießen und den Phenylnitrosoglycin-o-carbonsäurediäthylester abcheiden. — Analog: 330 T. p-Bromphenylglycin-o-carbonsäurediäthylester (durch Bromierung von Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester in Eisessiglösung, Sch.-P. 97°) in 1500 T. Benzol lösen, mit 1500 T. Schwefelsäure (5%) versetzen, kühlen und unter gutem Rühren obige Nitritlösung einfließen lassen, Benzolschicht abziehen, mit Wasser und sehr verdünnter Sodalösung waschen. Nach dem Abdestillieren des Benzols bleibt p-Bromphenylnitrosoglycin-o-carbonsäurediäthylester als schweres, dunkelrotes Öl zurück.		

484	DRP. 138 207 — DRP. 117 059, 122 473 F. P. 295 814	245 T. Phenylglycin-o-carbonsäureäthylester $C_6H_4 \begin{cases} COOC_2H_5 \\ NH \cdot CH_2 \cdot COOH \end{cases}$ mit 70—72 T. Nitrit in 3000 T. kaltem Wasser lösen und in eisgekühlte, überschüssige verdünnte Salzsäure einlaufen lassen, den abgeschiedenen Phenylnitrosoglycin-o-carbonsäureäthylester $C_6H_4 \begin{cases} COOC_2H_5 \\ N \begin{cases} CH_2 \cdot COOH \\ NO \end{cases} \end{cases}$ mit Äther aufnehmen. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein dickes rotes Öl, das teilweise erstarrt.
-----	---	---

485	DRP. 37 330 E. P. 12 022/86 F. P. 175 376	p-Dimethylaminothiobenzoessäure (Hom). $\begin{matrix} \text{COSH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix} = C_9H_{11}NOS = 181.$ 20 T. Dimethylanilin in 100 T. Schwefelkohlenstoff lösen und im geschlossenen Rührapparat zwischen 0° und 10° 9,5 T. Kohlenstoffsulfochlorid (Herstellung nach DRP.-Anm. 5430, Kl. 22, 27. 8. 87; vgl. Ber. 20, 2381) verdünnt mit 20 T. Schwefelkohlenstoff langsam zusetzen. Nach einigen Stunden den Schwefelkohlenstoff abdestillieren, Rückstand mit Natronlauge alkalisch stellen, das unveränderte Dimethylanilin abtreiben, Lösung stark einengen, wobei das Na-Salz auskristallisiert. Beim Ansäuern der Lösung mit Essigsäure fällt die freie Säure aus. — Analog andere Alkylderivate.
-----	--	---

d) C—O.

$CH_3, (C_2H_5)_2 - 2 (3) (4) OH \dots 143, 436-452$ $CH_3 - 4 OCH_3 \dots 21$ $CH_3 - 4 O \cdot CO \cdot COOH \dots 444, 445$ $CH_2Cl - 2 (4) O \cdot COCH_3 \dots 455$ $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 - 4 OH \dots 454$ $CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 - 4 OR \dots 453$ $CH_2 \cdot N(CH_3)_2 - OH \dots 456$ $CH_2OH - 2 (4) OH \dots 457, 458$ $CH_2 \cdot SO_3H - 4 OH \dots 459$ $[CH_2 \cdot CH \cdot COOH - 2 OH] \text{ Anhydr.} \dots 460$ $CHO - 2 (3) (4) OH \dots 33, 312, 461-465$ $CHO - 3 OCH_3 \dots 466$ $CHO - 4 OCH_3 \dots 31, 462$ $CN - 4 OCH_3 \dots 59$	$CN - 2 O \cdot CH_2 \cdot COOH \dots 481$ $COCl - 2 (3) (4) OH \dots 467, 468$ $COCl - 2 O \cdot COCH_3 \dots 469$ $COCH_3 - 4 OH \dots 470$ $COOH - 2 (3) (4) OH \dots 145, 471-475, 477-480$ $COONa - 2 ONa \dots 1558$ $[COOH - 2 OH] \text{ Anhydr.} \dots 476$ $COOH - 4 OCH_3 \dots 59$ $COOH - 2 O \cdot CH_2 \cdot COOH \dots 481-483$ $COOH - 2 O \cdot COCH_3 \dots 484-486$ $COOH - 2 O \cdot PO_2 \dots 487$ $CO \cdot O \cdot COOR - 2 O \cdot COOR \dots 58$ $CS \cdot SH - 2 OH \dots 62$ $CS \cdot SH - 2 (4) OCH_3 \dots 62$
--	---

486	DRP. 17 311 — — —	o-, m-, p-Kresol $\begin{matrix} CH_3 \\ \\ \text{C}_6H_4 \\ \\ OH \end{matrix}$ $\begin{matrix} CH_3 \\ \\ \text{C}_6H_4 \\ \\ OH \end{matrix}$ $\begin{matrix} CH_3 \\ \\ \text{C}_6H_4 \\ \\ OH \end{matrix} = C_7H_8O = 108.$ p-Kresol wie andere Phenolhomologe, durch Erhitzen gleicher Moleküle Phenol und Methylalkohol unter Zusatz von Chlorzink.
-----	-----------------------------------	---

487	DRP. 167 211 — Lit. wie [650]	o-Kresol wie [650] durch Diazotieren von o-Toluidin und Zersetzung der Diazoniumsalzlösung mit einer heißen Kupfersulfatlösung. Das o-Kresol geht mit Wasserdampf über.
-----	--	---

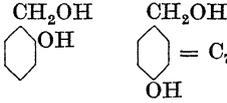
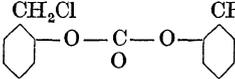
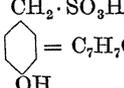
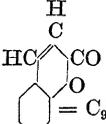
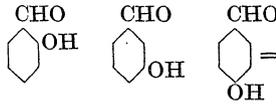
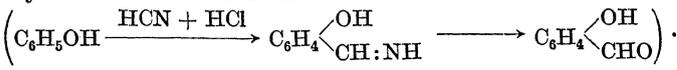
488	DRP. 81 484 — — —	60 T. Naphthalin-1, 3, 6-trisulfosäure mit 120 T. Ätznatron und 90 T. Wasser im Autoklaven 5 St. auf 280° erhitzen, aus der Schmelze mit Salzsäure m-Kresol neben etwas o-Toluylsäure abscheiden, mit Soda neutralisieren und mit Wasserdampf das m-Kresol übertreiben. An Stelle der Naphthalintrisulfosäure kann 1-Naphthol-3, 6-disulfosäure oder 1-Naphthylamin-3, 6-disulfosäure verwendet werden, wobei in jedem Falle als Zwischenprodukt 2-Methyl-4-oxylbenzoessäure entsteht. Als Ausgangsmaterial kann auch 1-Naphthol-3, 8-disulfosäure oder 1-Naphthylamin-3, 8-disulfosäure oder 1-Naphthol-6, 8-disulfosäure verwendet werden; in diesen Fällen entsteht als Zwischenprodukt 2-Methyl-6-oxylbenzoessäure.
-----	-----------------------------------	---

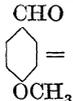
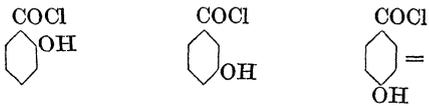
Trennung und Reinigung der Kresole.

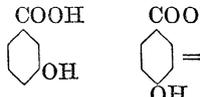
489	DRP. 53 307 F. P. 202 952	Die Phenolkörper des Teers (schon vorgereinigt) mit Barytlauge neutralisieren. Die Barytsalzlösung filtrieren und eindampfen. Zuerst kristallisiert das Phenolbarytsalz mit den Barytsalzen von o- und p-Kresol (m-Kresol bleibt in Lösung), diese auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser trennen Einzelheiten im Original. Vgl. DRP. 147 999 und 87 971.
-----	-------------------------------------	--

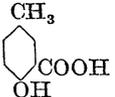
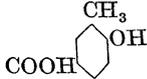
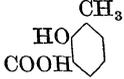
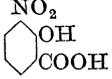
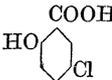
440	DRP. 79 514 F. P. 241 670 J. pr. 19, 396; 20, 269	10 T. Rohkresol + 9 T. Chloressigsäure + 33 T. Natronlauge (25%) 12 St. auf 100°—120° erhitzen und kalt den Krystallbrei abpressen. In der Lauge, die durch Ausschütteln mit Äther oder Abblasen mit Wasserdampf von geringen Verunreinigungen befreit worden ist, befindet sich o-kresoxyacetsaures Natrium. Den abgepreßten Krystallkuchen mit warmem Wasser auslaugen: m-kresoxyacetsaures Natrium geht in Lösung, p-kresoxyacetsaures Natrium bleibt zurück. Aus Wasser umkrystallisieren. Oder: Reaktionsmasse (nach Entfernung der unveränderten Kresole mit Äther oder Wasserdampf) mit Salzsäure zerlegen, aus dem Gemenge der freien Kresoxacetsäuren mit wenig warmem Benzol die m-Verbindung extrahieren, Rückstand mit der 4-fachen Menge Benzol ausgekocht gibt in Lösung die p-Verbindung, die o-Verbindung bleibt zurück. Zur Verseifung 1 T. z. B. p-Kresoxacetsäure mit 5 T. Salzsäure 2 St. auf 200°—210° erhitzen, mit Wasserdampf das p-Kresol übertreiben.
441	DRP. 100 418	Absolut trockenes Trikresol mit 75 T. gepulvertem, geschmolzenem Natriumacetat innig verreiben, die teilweise erstarrte Masse mit Petroläther anrühren, Rückstand absaugen und mit Petroläther auswaschen. Die gebildete trockene Molekularverbindung gibt mit Wasser zersetzt 25 T. eines Öles, welches nach der Destillation bei mäßiger Abkühlung erstarrt. Nach dem gleichen Prinzip können auch andere Phenole gereinigt und Phenolgemische in Komponenten zerlegt werden (z. B. Kreosot, Nelkenöl, Guajacol), wobei je nach Art des zu behandelnden Gemisches auch andere wasserfreie Salze, wie Lithium-, Calcium-, Strontiumchlorid usw., verwendet werden.
442	DRP. 112 545 A. P. 655 117 E. P. 18 334/99 F. P. 292 760	Kresolgemisch (60% m- und 40% p-Verbindung) mit dem gleichen Gewicht Oleum (hochprozentig) oder dem 3-fachen Gewicht Oleum (20%) oder dem 1½—4-fachen Gewicht konz. Schwefelsäure sulfieren und die auskrystallisierende p-Kresolsulfosäure abscheiden. Aus den so getrennten Kresolsulfosäuren werden die Sulfgruppen mit überhitztem Dampf abgespalten.
443	DRP. 114 975 A. P. 656 263 F. P. 272 760 Zus.	Das Sulfierungsgemisch direkt bei höchstens 130° mit überhitztem Dampf behandeln (am besten so viel Wasser beimengen, daß das Gemisch bei 130° siedet), wobei nur die m-Kresolsulfosäure gespalten wird und m-Kresol überdestilliert, während die p-Kresolsulfosäure, die zuerst bei 140°—160° zerlegt wird, unangegriffen bleibt.
444	DRP. 137 584 A. P. 711 572 E. P. 286/02 F. P. 317 512	Das Gemisch von p- und m-Kresol warm mit wasserfreier Oxalsäure behandeln, den abgeschiedenen p-Kresoloxalsäureester $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} \end{cases}$ mechanisch abtrennen und mit Wasser spalten. Nach
445	Zus. DRP. 141 421	verwendet man statt Oxalsäure wasserfreie saure Oxalate zur Esterifizierung des p-Kresols, m-Kresol gibt keine Ester.
446	DRP. 148 703	p- und m-Kresol (technisch im Gemenge von 60% m- und 40% p-Verbindung) mittels evtl. pyrosulfathaltigem Natriumbisulfat trennen. Bei 100°—110° bildet sich so nur die m-Kresolsulfosäure und wird von dem unveränderten, öligen p-Kresol mechanisch getrennt. Nach
447	DRP. 152 652 kein basisches Kresolcalciumsalz zu bilden vermag, worauf man das ausgeschiedene m-Kresolcalcium in zwar nicht reiner, doch stark angereicherter Form abscheidet und mit Säure zersetzt.	erhält man hochprozentiges m-Kresol aus dem Handelsrohkresol durch dessen Behandlung mit nur so viel Kalkhydrat und Wasser, daß sich
448	DRP. 245 892 A. P. 1 025 615 E. P. 25 166/11 F. P. 434 534 DRP. 112 545, 148 703	1000 T. Rohkresol (60 T. m- und 40 T. p-Verbindung) unter 100° mit 750 T. Oleum (20%), oder in 500 T. Benzol gelöst, bei 40° mit 950 T. Schwefelsäure (96%) sulfieren, Sulfierungsgemisch mit 500 T. Schwefelsäure (50%) verdünnen, das unsulfurierte Kresol bei 50° mit Benzol extrahieren bzw. im zweiten Falle die Benzollösung abziehen. Kalt krystallisiert aus der schwefelsauren Lösung die m-Kresolsulfosäure aus. Mit überhitztem Dampf spalten. Der Benzolextrakt ergibt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels das in der Kälte erstarrende p-Kresol. Nach

449	Zus. DRP. 247 272 E. P. 2458/12, 3923/12 A. P. 1 025 615	werden 500 T. nach dem Hauptpatent gewonnenes m-Kresol, das wie das m-Kresol des Handels nicht unbedeutende Mengen p-Verbindung enthält, mit 400 T. Oleum (20%) unter 100° sulfuriert, das Sulfierungsgemisch mit 260 T. Schwefelsäure von 50% vermischt und mit Benzol extrahiert. In der Kälte krystallisiert aus der schwefelsauren Lösung reine m-Kresolsulfosäure aus, aus der durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf reines m-Kresol in guter Ausbeute gewonnen wird. Man kann so nach A. P. 1 025 616 und F. P. 439 643 reines m-Kresol (Sch.-P. 11°) aus nahezu reinem Produkt durch Auskrystallisierenlassen gewinnen.
450	DRP. 267 210	Rohkresol mit Natronlauge in eine Lösung der Kresolnatriumsalze verwandeln, aus diesen durch Zusatz von Chlorcalciumlösung die Calciumsalze herstellen und die breiige Masse mit mäßig überhitztem Dampf behandeln, wodurch nur das m-Kresolcalcium zersetzt wird und m-Kresol überdestilliert. Nach
451	DRP. 268 780	behandelt man das Gemenge von m- und p-Kresol längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur (24 St.) mit Schwefelsäure (80—90%), wobei nur m-Kresol sulfuriert wird. In Wasser gießen und das ungelöste p-Kresol von der gelösten m-Kresolsulfosäure abfiltrieren.
452	DRP. 281 054	100 T. Kresolgemisch (40% p- und 60% m-Verbindung enthaltend) mit 70 T. Schwefelsäure (60°) bei einem Druck von 30 mm und einer Temperatur von 35—40° behandeln. Nach 5 St. ist das m-Kresol sulfuriert; man neutralisiert mit Soda, treibt das p-Kresol (37 T.) mit Wasserdampf über, zersetzt im Rückstand das Na-Salz der m-Kresolsulfosäure mit Schwefelsäure und zerlegt jene durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf. Ausbeute an m-Kresol 51 T.
453	DRP. 154 654	$\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ <p style="text-align: center;">p-Allylphenolalkyläther  = C₁₀H₁₂O = 148.</p> <p>p-Bromphenolalkyläther-Magnesiumverbindungen mit Halogenallyl behandeln. So z. B. p-Allylanisol aus der durch Kochen von 35 T. Allylbromid mit der aus 7,5 T. Magnesiummetall und 10 T. einer Lösung von 51,2 T. p-Bromanisol in 150 T. trockenem Äther erhaltenen Organomagnesiumverbindung in ätherischer Lösung, Verdünnen mit Wasser, Abdampfen des Äthers und fraktionierter Destillation, zuerst unter gewöhnlichem Druck und dann im Vakuum. Unter 25 mm geht bei 70—75° Anisol über, dann zwischen 108° und 114° p-Allylanisol. Geht durch Kochen mit alkoholischem Kali in Anetol (Propenylverbindung) über. — Ebenso p-Allylphenetol aus p-Bromphenetol [865, 2145, 2302].</p>
454	DRP. 17 311 Ber. 14, 1474; 14, 1842; 15, 150; 15, 1990	$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ <p style="text-align: center;">p-Isoamylphenol  = C₁₁H₁₆O = 164.</p> <p>94 T. Phenol + 94 T. Isoamylalkohol + 300 T. Chlorzink 2 St. unter Rückfluß kochen, bis zwei Schichten entstehen. Wasser zusetzen. Amylphenol abtrennen, rektifizieren. S.-P. 248—250°, Sch.-P. 87°.</p> <p>Ebenso: Isoamyl-naphthol und Isoamylresorcin, ferner: p-Äthylphenol, p-Propylphenol, p-Butylphenol, p-Amylphenol, p-Benzylphenol, p-Benzylresorcin (Diphenylmethanderivate), Benzyl-naphthole, p-Isobutylphenol, Äthyl-naphthol.</p>
455	Anm. Sch.43 561, Kl. 12q. 1. 12. 13 Schmitz	<p style="text-align: center;">Seitenkettenhalogenisierte Ester der Phenolhomologen</p> CH_2Cl <p style="text-align: center;"> = C₉H₉ClO₂ = 184.</p> <p>Säureester der Phenolhomologen für sich oder in geeigneten Lösungsmitteln, wie Tetrachlorkohlenstoff mit Halogen oder halogenabspaltenden Mitteln evtl. bei Gegenwart von Halogenüberträgern unter 100° im Licht, besonders im ultravioletten Licht behandeln.</p>
456	DRP. 92 309 E. P. 14 488/95 F. P. 250 440	<p style="text-align: center;">Oxydimethylbenzylamin $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{cases} = \text{C}_9\text{H}_{12}\text{N} = 134.$</p> <p>9,4 T. Phenol in 94 T. Sprit lösen, mit 8 T. Formaldehyd (40%) + 9 T. Dimethylaminlösung (50%) 4—6 St. unter Rückfluß kochen, Sprit abdestillieren, das Öl mit starker Natronlauge durchrühren, rückständiges Öl, bestehend aus reinem Dimethylaminomethylphenol abfiltrieren, Laugenfiltrat mit Salzsäure neutralisieren. Farbloses Öl, siedet unter teilweiser Zersetzung bei 200°.</p>

457	DRP. 85 588 Ber. 27, 2409 J. pr. 50, 223	 o- und p-Oxybenzylalkohol $= C_7H_8O_2 = 124.$
30 T. Phenol in 150 T. Natronlauge (10%) lösen, mit 45 T. Formaldehyd (33%) stehen lassen. Nach einigen Tagen ansäuern, ausäthern, Phenolreste mit Dampf entfernen, die beiden Isomeren fraktioniert aus Benzol kristallisieren. Statt der Natronlauge auch 75 T. Bleioxyd oder 27 T. Zinkoxyd oder 10 T. Zinkstaub oder das Pulver eines anderen Metalls, das sich bei Gegenwart von Wasser oxydiert, verwendbar; ebenso wirken 22 T. Pottasche oder 45 T. Na-Acetat in der 5- bzw. 10-fachen Menge Wasser gelöst.		
458	DRP. 233 631 A. P. 1 023 758 E. P. 8069/09 F. P. 401 843	242 T. o-Kresolcarbonat [Ann. 301, 115] bei 180° bis zur Gewichtszunahme von 69 T. mit Chlor behandeln. Kalt kristallisiert o-Monochlor-o-kresolkohlensäureester  (aus Eisessig oder
Benzin umkristallisiert, Sch.-P. 70°) aus; durch Erhitzen mit Wasser und überschüssigem Calciumcarbonat unter 4—5 Atm. Druck geht er in Saligenin (o-Oxybenzylalkohol) über (kristallisiert aus der vom Kalk filtrierten, eingeeengten Lösung).		
459	DRP. 87 335 Ber. 31, 1858	p-Oxybenzylsulfosäure  $= C_7H_7O_3S = 171.$
Wie [2303] aus Phenol, Natriumsulfit und Formaldehyd. — Reaktionsprodukt mit Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne verdampfen, Rückstand mit Sprit auskochen, Spritextrakt eindunsten; kleine Krystalle der Sulfosäure. Die Lösungen der Alkalisalze geben mit Eisenchlorid tiefblaue Färbung. — Die p-Verbindung nach Ann. 221, 221.		
460	DRP. 276 667 Ber. 16, 2037; 44, 657 DRP. 249 939	 Cumarin $= C_9H_6O_2 = 146.$
1 Mol. Natriumsalz der o-Chlorphenylpropionsäure (erhalten durch Reduktion von o-Chlorzimtsäure mittels Natriumamalgam) mit 2 Mol. Ätznatron und der zur Lösung nötigen Menge Wasser im Autoklaven auf 240°—260° erhitzen, die durch Ansäuern erhaltene o-Oxyphenylpropionsäure (Melilotsäure) durch Erhitzen in ihr Anhydrid (Hydrocumarin) überführen und dieses durch Destillation reinigen. Sch.-P. 25°. Dieses wird durch langsames Erhitzen mit äquimolekularen Mengen Schwefelpulver auf 300° oder durch Behandlung mit äquimolekularen Mengen Bromdampf oder Chlor bei 270°—300° zu Cumarin dehydriert, das durch Destillation im Vakuum gereinigt wird.		
461	DRP. 101 333 Zusatz zu DRP. 99 568 Lit. wie [31]	o-, m-, p-Oxybenzaldehyd  $= C_7H_6O_2 = 122.$
Zu 20 T. Phenol (evtl. mit Verdünnungsmittel) und 20 T. wasserfreier Blausäure unter Eiskühlung 30 T. Aluminiumchlorid zugeben, mehrere Stunden Chlorwasserstoffgas einleiten, wobei anfangs gekühlt, später langsam die Temperatur auf schließlich 40°—50° gesteigert wird, sodann kalt auf Eis gießen, kurze Zeit mit Salzsäure aufkochen, aussalzen, ausäthern, die Ätherlösung mit Bisulfit ausschütteln und sofort mit Schwefelsäure den p-Oxybenzaldehyd freisetzen. Sch.-P. 115°—116°.		
462	Zus. DRP. 106 508 Ber. 31, 1765; 32, 278	 gelingt die Reaktion auch bei Abwesenheit von Aluminiumchlorid und das Verfahren gibt dann besonders gute Resultate bei mehrwertigen Phenolen. Man erhält so aus 10 T. Resorcin, 30 T. wasserfreiem Äther, 3 T. wasserfreier Blausäure und gasförmiger Salzsäure über das Aldimid-Chlorhydrat durch Auskochen des Ätherrückstandes mit Wasser (Na-Acetatlösung) Resoreylaldehyd vom Sch.-P. 135°. — Ebenso aus Guajacol: Vanillin , aus Orcin: Orcinaldehyd (Sch.-P. 177°—178°), ferner Pyrogallolaldehyd (Sch.-P. 157°—158°) und Anisolaldehyd (Sch.-P. 153°).

463	DRP. 105 798 F. P. 283 920	Anwendung des Verfahrens nach [323—325] auf Phenole und Naphthole. 600 Vol.-T. der nach [323] dargestellten Lösung von m-Sulfo-p-tolyldihydroxylamin ansäuern, 22,5 T. Formalin (40%) und 28 T. Phenol zusetzen. Nach 48 St. anwärmen, Acetat zugeben, kalt so lange mit essigsauerm Anilin versetzen, als sich noch Anilid abscheidet, dieses abfiltrieren, waschen, in Soda oder Bisulfit lösen, mit Dampf das Anilin abblasen, Rückstand ansäuern und den ausgeschiedenen p-Oxybenzaldehyd durch Umkrystallisieren aus Wasser reinigen.
464	DRP. 196 239 — Ber. 41, 5 Red. der Salicylsäure: Ber. 26, 1913; 39, 2935 J. pr. 15, 165 DRP. 177 490	15 T. Salicylsäure mit der entsprechenden Sodamenge (5,5 T.) in Wasser lösen, die genau neutrale Lösung auf 1000 Vol.-T. verdünnen, 18 T. p-Toluidin darin heiß lösen, kalt 250 T. Kochsalz zugeben, die feine Suspension mit 15 T. Borsäure und 325—425 T. Natriumamalgam (2%) versetzen, zur steten Erhaltung schwach borsaurer Reaktion weiter allmählich 120 T. Borsäure zugeben, das gebildete o-Oxybenzyliden-p-toluidin absaugen und aus verdünnter saurer Lösung mit Dampf den Salicylaldehyd abtreiben. — Entsteht auch aus Salicylsäure (Na-Salz) mit Na-amalgam in wässriger Lösung bei Gegenwart von Borsäure nach Ber. 41, 4147.
465	DRP. 233 631 — Lit. wie [458]	Wie [458] durch Behandeln von 242 T. o-Kresolcarbonat mit Chlor bei 180°, jedoch bis zu einer Gewichtszunahme von 138 T. Es entsteht ω-Dichlor-o-kresolkohlensäureester (Öl, S.-P. bei 30 mm Druck 247°, Sch.-P. 73°), der bei erschöpfender Verseifung Salicylaldehyd gibt. p-Kresolcarbonat (Ber. 19, 2268) gibt bei der gleichen Behandlung ω-Dichlor-p-kresolcarbonat und dann p-Oxybenzaldehyd. Salicylaldehyd wird ferner aus o-Kresolphosphat (CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ PO ₄ (erhalten nach Ber. 16, 1767 und Ann. 224, 173 durch längeres Kochen von 1 Mol. Phosphoroxychlorid mit 3 Mol. o-Kresol) oder aus o-Kresolphosphorsäureester (CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ PO ₂ (erhalten durch Erhitzen von o-Kresol mit Phosphortrichlorid) oder aus o-Kresolbenzolsulfosäureester (C.BI. 1900, I, 543) durch Behandlung mit Chlor bei 160°—180° bis zur theoretischen Gewichtszunahme und darauffolgende Verseifung des entstandenen o-Oxybenzylidenchloridphosphorsäureesters (CHCl ₂ ·C ₆ H ₄) ₃ PO ₄ bzw. o-Oxybenzylidenchloridphosphitchlorides (CHCl ₂ ·C ₆ H ₄ ·O) ₃ PCl ₂ bzw. o-Oxybenzylidenchloridbenzolsulfosäureesters CHCl ₂ ·C ₆ H ₄ ·O·SO ₂ ·C ₆ H ₅ gewonnen. Durch Chlorierung von 212 T. Benzoyl-m-kresol (Gaz. chim. 30, II, 224) bei 180° bis zur Gewichtszunahme von 69 T. erhält man den öligen ω-Dichlor-m-kresolbenzoesäureester CHCl ₂ ·C ₆ H ₄ ·O·CO·C ₆ H ₅ , der durch Verseifen mit Wasser und überschüssigem Calciumcarbonat bei 4—5 Atm. Druck m-Oxybenzaldehyd neben chlorfreier Benzoesäure liefert.
466	DRP. 99 568 — Lit. wie [31]	<div style="text-align: center;">  <p>p-Oxymethylbenzaldehyd $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2 = 136.$</p> </div> <p>In 10 T. Anisol + 10 T. Aluminiumchlorid bei 30°—40° mehrere Stunden gasförmige Blausäure und Chlorwasserstoff einleiten, das braunrote Produkt auf Eis gießen, mit konz. Salzsäure zerlegen, Dampf einleiten, in dem Destillat den Anisaldehyd vom unveränderten Anisol durch Behandlung mit Bisulfit trennen, die Lösung der Bisulfitverbindung mit Soda versetzen und den Aldehyd mit Wasserdampf übertreiben. S.-P. 248°. — An Stelle von Blausäure können auch Cyanide wie KCN, Hg(CN)₂ verwendet werden.</p>
467	DRP. 262 883 — Ann. 239, 301 Ber. 30, 221 M. f. Ch. 22, 415 DRP. 89 596, 211 403	<div style="text-align: center;"> <p>o-, m-, p-Oxybenzoylchlorid</p>  <p>$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2 = 156.$</p> </div> <p>16 T. salicylsaures Natrium in kleinen Mengen in 25 T. Thionylchlorid bei höchstens 30° eintragen, wenn die Schwefeldioxydentwicklung beendet ist, den Thionylchloridrest im Vakuum abdestillieren, aus dem Rückstand das Salicylsäurechlorid mit Schwefelkohlenstoff oder Ligroin extrahieren und das Lösungsmittel bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum abtreiben. Riecht angenehm, wird bei niedriger Temperatur fest (Nädelchen vom Sch.-P. 9°—11°). Leicht unter Salzsäureabspaltung zersetzlich, bildet mit Alkoholen leicht die Ester. — Analog: m- und p-Oxybenzoylchlorid (heftig riechende, nicht erstarrende Öle). Nach</p>
468	Zus. DRP. 266 351 — DRP. 29 669	verwendet man statt Thionylchlorid mit Phosgen gesättigtes Toluol (200 T. auf 50 T. scharf getrocknetes Natriumsalicylat), läßt über Nacht stehen und arbeitet wie oben auf.

469	DRP. 277 659	<p style="text-align: center;">  Acetylsalicylsäurechlorid $\text{C}_9\text{H}_7\text{ClO}_3 = 198$. </p> <p>90 T. Acetylsalicylsäure innerhalb 2 St. im Wasserbade mit 70 T. Thionylchlorid in 90 T. Benzol zur Reaktion bringen, wenn Salzsäure und Schwefeldioxyd entwichen sind, vorsichtig das Benzol abdestillieren und das Produkt im Vakuum destillieren. S.-P. 140°. Ausbeute 90%. — Die Ca-Salze der Acetylsalicylsäure werden mittels Calciumcarbid nach Anm. C. 22 684, Kl. 12₉ Chem. Fabrik Rixdorf gewonnen.</p>
470	DRP. 70 718 Ber. 25, 3531	<p style="text-align: center;">  p-Oxyacetophenon $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2 = 136$. </p> <p>Wie [635]. 1 T. p-Acetylanisol allmählich mit 1 T. Aluminiumchlorid versetzen, die Mischung 1½ St. auf 140° erhitzen, kalt mit Wasser zersetzen, mit Salzsäure ansäuern, Produkt umkristallisieren.</p>
471	DRP. 426	<p style="text-align: center;">  o-Oxybenzoesäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 = 138$. </p> <p>An das erste Salicylsäure-Patent (DRP. 426) von Kolbe reihen sich weiter: Nr. 24 151, 27 609, 30 172, 28 985, 29 939, 33 635, 38 742, 65 131, 67 893 usw., bezüglich derer auf die Originale verwiesen werden muß. — Über elektrolytische Oxydation des Kresols zu Salicylsäure siehe E. P. 103 709/1916.</p>
472	DRP. 73 279 DRP. 76 441.	<p>Phenol mit Pottasche und Kohlensäure im geschlossenen Gefäß auf 130°—160° erwärmen; dabei soll die Pottasche im Überschuß vorhanden sein, um ein Zusammenbacken der Masse auch in der Wärme zu verhindern. Nach</p>
473	Zus. DRP. 78 703	<p>wird nur so viel Pottasche zugesetzt, daß das Gemisch auch in der Wärme nicht zusammenschmilzt (1 T. Phenol + 3 T. Pottasche).</p>
474	DRP. 133 500 E. P. 274/01 F. P. 307 186	<p>Gemenge von Phenolalkali und Alkalisulfit, wie man es bei der Ätzalkalischmelze des benzolsulfosauren Alkalis erhält, mit Kohlendioxyd behandeln.</p>
475	DRP. 170 230 Ann. 154, 360 Ber. 19, 704; 89, 794 DRP. 80 747	<p>10 T. o-Kresol + 50 T. Ätznatron + 50 T. Kupferoxydpulver und so viel Wasser, daß die Masse bei 230° flüssig wird, offen auf 260°—270° erhitzen, die in wenigen Minuten vom metallischen Kupfer rotgewordene Schmelze erkalten lassen, mit wenig Wasser auslaugen und die Salicylsäure abscheiden. Mit Blei- oder Mangansuperoxyd gelingt die Reaktion schon bei 250°, mit Eisenoxyd erst über 300°.</p>
476	DRP. 134 234 Ann. 74, 13; 87, 218; Ber. 16, 339; 25, 3056 DRP. 68 960	<p style="text-align: center;">  Salicylid $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2 = 120$. </p> <p>10 T. Acetsalicylsäure langsam im offenen Gefäß auf 200°—210° erhitzen und 5—6 St. bei dieser Temperatur halten, kalt mit der 4- bis 6-fachen Menge Wasser 2—3-mal auskochen, den Rückstand in der 4—5-fachen Menge Aceton lösen, in die 20—30-fache Menge Wasser einfiltrieren und die weißen käsigten Flocken abfiltrieren. Sintert bei 110°, schmilzt bei 210°, ist nicht unzersetzt destillierbar und gibt mit Alkalien schon beim Stehenlassen die salicylsauren Salze. Bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure entsteht Sulfosalicylsäure, mit konz. Salpetersäure (20—30% rauchende HNO₃ enthaltend) Trinitrosalicylid vom Sch.-P. 121°, das gegen Salzsäure beständig ist.</p>
477	DRP. 48 356 A. P. 407 906 F. P. 194 813 Ber. 38, 1375	<p style="text-align: center;">  m- und p-Oxybenzoesäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 = 138$. </p> <p>Salicylsaures Kalium oder basisch-salicylsaures Kalium für sich oder Phenolkalium mit Kohlendioxyd unter Druck auf 180° oder darüber erhitzt und die Reaktionsmasse mit Mineralsäure zersetzt, gibt p-Oxybenzoesäure.</p>

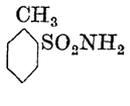
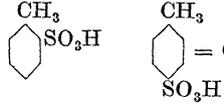
478	DRP. 233 631 — Lit. wie [458]	Durch Behandlung von 242 T. m-Kresolcarbonat [458, 465] mit Chlor bei 150° bis zur Gewichtszunahme von 207 T. wird ω-Trichlor-m-kresolcarbonat (CCl ₃ C ₆ H ₄) ₂ CO ₃ , ein nicht unzerstört destillierendes Öl, gewonnen, das bei der Verseifung m-Oxybenzoesäure liefert.
479	DRP. 258 887 — Ber. 9, 1285; 10, 2185; 12, 816	9,4 T. Phenol + 39,2 T. Ätzkali in 40%iger Lösung + 16 T. Tetrachlorkohlenstoff + 0,3 T. Kupferpulver unter Rückfluß kochen, Tetrachlorkohlenstoff abdestillieren, salzsauer mit Dampf das unangegriffene Phenol abtreiben und aus dem Rückstand durch zweimaliges Auskochen mit Chloroform 25% Salicylsäure extrahieren. 35% p-Oxybenzoesäure bleiben zurück. Analog werden auch aus anderen Phenolen durch Erhitzen mit Tetrachlorkohlenstoff, Ätzkali und Kupfer in offenen Gefäßen Oxysäuren erhalten. Aus p-Kresol: p-Methylsalicylsäure  vom Sch.-P. 146°—147°; Ausbeute 60%. Aus o-Kresol: o-Methyl-p-oxybenzoesäure  vom Sch.-P. 172°—173° mit 85% Ausbeute neben wenig 1-Oxy-2-methyl-6-benzoesäure  , von der sie durch Extraktion mit Chloroform getrennt wird. Aus o-Nitrophenol (10—12-stündiges Kochen!): 6-Nitro-1-oxy-2-benzoesäure  (Sch.-P. 125°, wasserfrei 145°—146°) mit 45% Ausbeute. Aus p-Chlorphenol: 1-Oxy-4-chlor-2-benzoesäure  (Sch.-P. 167° bis 168°) mit 75% Ausbeute. Aus Guajacol (2-stündiges Kochen!): 1-Oxy-2-methoxy-4-benzoesäure (Sch.-P. 207°) mit 85—90% Ausbeute. Aus Hydrochinon (4—5-stündiges Kochen!): 1,4-Dioxy-2-benzoesäure (Gentisinsäure) mit 70% Ausbeute. Aus Salicylsäure: 1-Oxybenzol-2,4-dicarbonsäure mit 70—75% Ausbeute neben wenig 1-Oxybenzol-2,6-dicarbonsäure (nach Ber. 10, 2194 über die Ba-Salze trennen). Aus 1-Oxy-3-methyl-6-benzoesäure: 1-Oxy-3-methylbenzol-4,6-dicarbonsäure (α-Coccinsäure) quantitativ. Aus 1-Oxy-2-methylbenzol-6-carbonsäure: 1-Oxy-2-methylbenzol-4,6-dicarbonsäure (α-Oxyvitinsäure) vom Sch.-P. 295°.
480	DRP. 288 116 Zusatz zu DRP. 286 266 u. DRP. 284 533	p-Oxybenzoesäure: Wie [145] aus p-Brombenzoesäure mit Ätzkalk allein oder im Gemenge mit Ätzalkali.
481	DRP. 93 110 — Ber. 17, 2995	Salicylessigsäure  $\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} = \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5 = 196$.
482	Zus. DRP. 110 370 A. P. 611 014 — DRP. 98 707	Salicylsäureanilid als Na-Salz $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{ONa} \end{matrix}$ mit chloressigsäuren Salzen kondensieren zu den Salzen Salicylanilidoacetsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COONa} \end{matrix}$ vom Sch.-P. 159°. Längere Zeit mit Natronlauge gekocht, tritt Verseifung zu Salicylessigsäure ein. Aus trockenem Chloroform weiße, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln, Sch.-P. 135°.

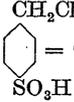
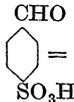
483	Anm. M. 43 548, Kl. 12q, 18.9.1911 Meyer	Chloressigsäure bei Gegenwart starker Alkalien auf Salicylsäure einwirken lassen.
484	Anm. F. 10 563, 12 und 10 581, 12 5. I. u. 16. 3. 99 E. P. 11 596/97 Ber. 32, 3572	$\text{Acetylsalicylsäure } \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \cdot \text{COCH}_3 \end{array} = \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 = 180.$ <p>Salicylsäure unterhalb 160° mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid behandeln. Weiße, glänzende Nadeln, Sch.-P. 135°. (Aspirin.)</p>
485	DRP. 270 326	Das Na-Salz der Acetylsalicylsäure wird durch Verkneten eines Gemenges von Acetylsalicylsäure und trockener, wasserfreier Soda mit dem halben Gewichtsteil Essigäther gewonnen. Nach
486	Zus. DRP. 276 668	in der Abänderung, daß man trockene, feingepulverte Acetylsalicylsäure und äquivalente Mengen wasserfreier Soda mit Ameisensäureäthylester verknetet, bis sich eine Probe ohne Kohlensäureentwicklung in Wasser klar löst. — Analog die Salze der Kernhomologen.
487	DRP. 76 830 DRP. 85 565	$\text{Salicylmetaphosphorsäure } \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \cdot \text{PO}_2 \end{array} = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{P} = 200.$ <p>150 T. Salicylsäure + 78 T. Phosphorpentoxyd in einem Luft- oder Ölbade und zweckmäßig in Kohlendioxidatmosphäre unter gelindem Druck langsam anwärmen und dann die Temperatur 2 St. auf 90° halten. Die in der Kälte erstarrte Masse mit spritfreiem Chloroform zweimal auskochen, um das harzige Nebenprodukt zu entfernen. Es hinterbleibt die in siedendem Chloroform unlösliche Salicylmetaphosphorsäure. Die Bildung des harzigen Nebenproduktes wird vermieden, wenn auf 150 T. Salicylsäure 100 T. Phosphorpentoxyd verwendet werden. Die Krystallmasse ist in Wasser sehr leicht löslich, die wässrigen Lösungen leicht zersetzlich, konzentrierte sind jedoch haltbarer als verdünnte; auch in alkoholischer Lösung tritt schon in der Kälte Zersetzung ein.</p>

e) C—S.

CH ₃ —SH	152	COCH ₃ —2 SH	1889
CH ₃ —4 S·CH ₂ ·COOH(R)	155, 2165	COOH—2 SH	507—510
CH ₃ —4 S·CO·COCl	2182	COOH(R)—2 SR	511—515, 526
CH ₃ —2 (4) SO ₂ H	158, 162, 488—491	COOH—2 SH Formaldehydkond.	516
CH ₃ —2 SO ₂ Cl	492—494	COOH—2 SCl	517
CH ₃ —2 (4) SO ₂ NH ₂	495	COOH—2 S·CH ₂ ·COOH 154—157, 518—522, 2152	
CH ₃ —2 (4) SO ₃ H	496—500	COOH—2 S·CH·CCl ₂	523
CH ₂ Cl—3 (4) SO ₂ Cl	501	[COOH—2 S·CHOH·CCl ₃] Anhydr.	524
CH ₂ Cl—4 SO ₃ H	503	COOR—2 S·C·SOR	515, 525
CH:Cl ₂ —3 SO ₂ Cl	502	COOH—2 S·O·CH ₂ ·COOH	526
CH:Cl ₂ —3 SO ₃ H	502	COOR—SO ₃ H	527
CHO—2 (4) SO ₃ H	504—506	COOH—2 SO ₃ H	528
CN—2 S·CH ₂ ·COOH	2148		

488	DRP. 95 830 J. pr. 1910, 320	$\text{Toluol-o- und -p-sulfinsäure } \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_2\text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_2\text{H} \end{array} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{S} = 156.$ <p>Wie [158]. Diazolösung aus 1 T. o-Toluidin + 6 T. Kupferpulver möglichst schnell in 5 T. Natriumbisulfidlösung (40°) eingießen, auskalken, Ca-Salzlösung eindampfen, Rückstand mit Sprit extrahieren. Sch.-P. der freien Toluol-o-sulfinsäure 80°. — Schwefelhaltige Kondensationsprodukte der Sulfinsäuren mit Azofarbstoffen sind in DRP. 285 501 beschrieben.</p>
489	DRP. 130 119	Toluol-o-sulfinsäure wie [160] aus 10,7 T. o-Toluidin. (Auch in den dort angegebenen Mengenverhältnissen.)
490	DRP. 171 789	Toluol-o-sulfinsäure wie [161] aus Toluol, Aluminiumchlorid und Schwefeldioxydgas.

491	DRP. 224 019	Wie [162]. 191 T. Toluol-p-sulfochlorid allmählich in eine heiße Lösung von 300 T. kryst. Schwefelnatrium in 300 T. Wasser eintragen, $\frac{1}{2}$ —1 St. auf dem Dampfbad erhitzen, filtrieren, auf 0° abkühlen und das ausgeschiedene Na-Salz der Toluol-p-sulfinsäure absaugen. Daraus durch Mineralsäuren die freie Säure. Analog aus 191 T. Toluol-o-sulfochlorid die Toluol-o-sulfinsäure.
492	DRP. 98 030	<p style="text-align: center;"> CH_3  Toluol-o-sulfochlorid $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}_2\text{S} = 190$. </p> <p>100 T. Toluol unter 5° allmählich in 400 T. Chlorsulfonsäure einfließen lassen, 12 St. in der Kälte rühren, auf Eis gießen, die flüssigen Toluolsulfochloride abgießen, auf -20° abkühlen, das abgeschiedene krystallisierte p-Chlorid von dem flüssigen Chlorid absaugen.</p>
493	DRP. 124 407 Ann. 141, 372; 221, 349 Ber. 24, 478	10 T. Toluol-o-sulfinsäure in verdünnter Natronlauge lösen, lebhaften Chlorstrom durchleiten (evtl. auch durch die salzsaure Lösung des Na-Salzes bei höchstens 40°) bis nichts mehr ausfällt, das abgeschiedene, ölige Sulfochlorid von der warm gewordenen wässrigen Flüssigkeit trennen, evtl. gleich auf Toluolsulfamid weiterverarbeiten.
494	DRP. 142 116 A. P. 692 598 E. P. 14 390/01 F. P. 312 797 Ber. 15, 1118	Rohe Toluol-o-sulfosäure [500] aus dem Sulfurierungsgemisch auskalken, vom Gips abfiltrieren, das Filtrat mit Magnesit neutralisieren und zur Staubtrockne eindampfen. 250 T. des Magnesiumsalzes völlig trocken bei höchstens 15°—18° in 1250 T. Chlorsulfonsäure eintragen, nach einigen Stunden auf 1000 T. Eis gießen, absitzen lassen und das Sulfochlorid abziehen. Ausbeute bis zu 90%.
495	DRP. 154 655	<p style="text-align: center;"> CH_3 CH_3  o- und p-Toluolsulfamid (Trennung) $\text{C}_7\text{H}_9\text{NSO}_2 = 171$. </p> <p>Durch fraktionierte Fällung der ätzalkalischen Lösung mit Chlorammonium. (Saccharinfabrikation.) Näheres im Original und mit Hinweisen auf engl. Pat. in Friedländer VII, 771.</p>
496	DRP. 68 708	<p style="text-align: center;"> CH_3 CH_3  Toluol-o- und -p-sulfosäure $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S} = 172$. </p> <p>Toluol-o-sulfosäure auf umständlichem Wege aus p-Toluidin-o-sulfosäure [837] über die sulfosauren Salze der p-Tolylhydrazin-o-sulfosäure. Näheres auch Ann. 161, 8; 172, 233; Ber. 19, 893.</p>
497	DRP. 57 391 F. P. 232 539	Trennung von Toluol-o- und -p-sulfosäuren durch Digerieren von 1 T. Natronsalzgemenge mit 4 T. kalter oder lauwarmer Schwefelsäure von 66°. Nach 4 St. filtrieren. Im Rückstand ist die p-Verbindung, im Filtrat die o-Verbindung, die durch Behandlung mit Kalk als Kalksalz gewonnen wird. Oder: 110 T. Toluol mit 600 T. Schwefelsäure (66°) bei gewöhnlicher Temperatur sulfurieren, wenn alles gelöst ist, von außen kühlen, 250 T. Eis zugeben, rühren, bis ein dicker Krystallbrei entsteht. Die p-Verbindung absaugen, die o-Verbindung ist im Filtrat.
498	DRP. 103 943 und DRP. 103 299	Trennung von Toluol-o- und -p-sulfosäure durch Überführung in die Magnesium- und Zinksalze und fraktionierte Krystallisation der Lösungen, wobei sich das Mg- bzw. Zn-Salz der Toluol-p-sulfosäure zum größten Teile in fester Form abscheidet.
499	DRP. 293 982	Verfahren der Umsetzung von Sulfosäure-Erdalkalisalzen mit Alkalialuminosilicaten (Zeolithen) zu Alkalisalzen. Anwendbar auf naphthol-, naphthalinsulfosäure, anthrachinonsulfosäure und toluolsulfosäure Erdalkalisalze.
500	DRP. 137 935 E. P. 14 390/11 F. P. 312 797	Aus dem durch Sulfurieren von 184 T. Toluol mit 400 T. Schwefelsäure (66°) und 240 T. Oleum (25%) bei 14°—16° erhaltenen Sulfurierungsgemisch durch Zugabe von 140 T. Eiswasser (Temperatur der Mischung nicht über 20°) 95% der Toluol-p-sulfosäure abscheiden, die rückbleibende Lösung auf 45—55% Schwefelsäuregehalt verdünnen, 24 St. auf -5° abkühlen und die ausgeschiedene reine Toluol-o-sulfosäure absaugen.

501	DRP. 234 913 E. P. 29 720/10 DRP. 98 433, 210 856	Benzylchlorid-m- und -p-sulfochlorid (Substitutionsprodukte) <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> CH_2Cl  SO_2Cl </div> <div style="text-align: center;"> CH_2Cl  SO_2Cl </div> </div> $= \text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S} = 224.$
<p>In ein Gemisch von 762 T. Toluol-p-sulfochlorid und 50 T. Phosphorpentachlorid bei 120°—140° 300 T. Chlor so einleiten, daß kein Chlor den Apparat passiert, dann im Vakuum bei 20 mm bis 170° unverändertes Ausgangsmaterial und schwefelfreie Nebenprodukte abdestillieren und den Rückstand aus Ligroin umkrystallisieren. Weiße Nadeln vom Sch.-P. 64°—65°, S.-P. bei 15 mm 183°—185°. — Analog aus Toluol-m-sulfochlorid: Benzylchlorid-m-sulfochlorid (Sch.-P. 65°, S.-P. bei 21 mm etwa 190°); aus 2-Chlor-1-toluol-4-sulfochlorid: 2-Chlor-1-benzylchlorid-4-sulfochlorid (S.-P. bei 15,5 mm 185° bis 190°); aus 6-Chlor-1-toluol-3-sulfochlorid: 6-Chlor-1-benzylchlorid-3-sulfochlorid (S.-P. bei 14 mm 182°—186°).</p>		
502	DRP. 239 311 DRP. 239 763	Benzylchlorid-p-sulfosäure  = $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}_3\text{S} = 206.$
<p>225 T. Benzylchlorid-p-sulfochlorid [501] in 80 T. Sprit lösen, im Wasserbade 18 T. Wasser zufließen lassen, bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erwärmen und den Sprit bei etwa 80° oder besser im Vakuum abdestillieren. Die zurückbleibende Benzylchlorid-p-sulfosäure erstarrt in der Kälte krystallinisch. Das Na-Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich. — Analog aus anderen Halogenalkarylsulfosäurechloriden die entsprechenden Sulfosäuren, z. B. die 2-Chlor-1-benzylchlorid-4-sulfosäure, ferner aus Benzalchlorid-m-sulfochlorid (dargestellt aus Benzaldehyd-m-sulfosäure und Phosphor-</p>		
<p>pentachlorid) die Benzalchlorid-m-sulfosäure  • Vgl. F. P. 483 690: Zur Herstellung seitenkettenhalogenisierter p-Toluolsulfosäure halogenisiert man ihre Salze bei hoher Temperatur bei Gegenwart oder Abwesenheit von Überträgern. Zur Kernhalogenisierung dieser Produkte behandelt man die Salze in wässriger oder verdünnt saurer Lösung bei niedriger Temperatur mit Halogen. Vgl. [691].</p>		
503	DRP. 293 319	<p>193 T. trockenes p-toluolsulfosaures Natron fein gepulvert mit 1000 T. Tetrachlorkohlenstoff unter Rückfluß kochen, 71 T. Chlor einleiten. Wenn Salzsäureentwicklung beendet, kalt filtrieren, Lösungsmittel verdrängen, rückbleibendes Na-Salz der Benzylchlorid-p-sulfosäure rasch aus Wasser umkrystallisieren, da sonst Verseifung eintritt. — Ebenso Benzylchlorid-o-sulfosäure, ferner aus m-Xylolsulfosäure die m-Tolylchloridsulfosäure. Das Chlor ist in diesen Substanzen leicht austauschbar.</p>
504	DRP. 88 952 Monatsh. 57, 125	Benzaldehyd-o- u. -p-sulfosäure   = $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{S} = 186.$
<p>50 Vol.-T. Bisulfidlösung (40%) mit 150 T. Wasser verdünnen, mit Natronlauge genau neutralisieren, 20 T. o-Chlorbenzaldehyd zusetzen, im Autoklaven 8 St. auf 190°—200° (Öltemperatur) erhitzen (etwa 8 Atm. Druck), Masse mit 13 T. Schwefelsäure aufkochen (zur Entfernung der schwefligen Säure und des unveränderten Chloraldehydes), kalt filtrieren, mit Soda neutralisieren, zur Trockne dampfen, mit Sprit auskochen, filtrieren, Spritlösung verdunsten: sehr leicht wasserlösliches Krystallpulver des benzaldehyd-o-sulfosauren Natriums. Die freie Sulfosäure ist nur als Sirup herstellbar. Lösung + fuchsin-schweflige Säure zeigt rotviolette Färbung.</p>		
505	DRP. 119 163 Zusatz zu DRP. 115 410	<p>Wie [845]. 25 T. Calciumsalz der Stilben-o-disulfosäure in 500 T. Wasser gelöst, bei 0° mit 14 T. Permanganat in 300 T. Wasser gelöst oxydieren, Kohlendioxyd einleiten, Mangansuperoxyd abfiltrieren und die Lösung des o-Sulfobenzaldehydes zur Trockne dampfen.</p>
506	DRP. 154 528	<p>40 T. Mangansuperoxyd in 200 T. Oleum (25%) eintragen, unter Eiskühlung portionenweise eine Lösung von 20 T. p-toluolsulfosaurem Natrium in 40 T. Monohydrat zwischen 0°—10° zugeben und wie [901] aufarbeiten. Das Hydrazon ist schwer löslich. — Analog o-Sulfobenzaldehyd.</p>

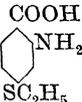
507	DRP. 69 073 Ber. 22, 2206 (aus Sulfo- benzoessäure) J. pr. 1890, 193	Thiophenol-o-carbonsäure (Thiosalicylsäure) $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SH} \end{array} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{S} = 154.$ <p>10 T. Anthranilsäure in 150—200 T. verdünnter Salzsäure (5 T. Chlorwasserstoff enthaltend) lösen, 20 T. Eis und 6,7 T. Nitrit zugeben und in die o-Diazobenzoessäure enthaltende Lösung Schwefelwasserstoff einleiten (oder Sulfide, Sulphydrate, Xanthogenate zugeben), bis der gelbe Niederschlag zinnberrot ist und sich nicht mehr vermehrt. Diesen abfiltrieren und feucht in Soda oder Natronlauge lösen, erwärmen, bis Salzsäure eine rein weiße Fällung liefert, mit überschüssiger Salz- oder Schwefelsäure versetzen, den Niederschlag der Thiosalicylsäure aus verdünnter Sodalösung umlösen.</p>
508	DRP. 205 450 — DRP. 69 073 Ber. 31, 1666 DRP. 181 658	<p>137 T. Anthranilsäure mit 500 T. Wasser und 240 T. konz. Salzsäure anrühren, Eis zugeben, mit einer konz. Lösung von 69 T. Nitrit diazotieren und die Diazolösung bei höchstens 5° in eine mit 300 T. Eis versetzte Lösung von 33,6 T. Schwefel, 260 T. Schwefelnatrium und 120 T. Natronlauge (40°) in 260 T. Wasser einfließen lassen (Stickstoffentwicklung, Temperatursteigerung auf 15°—25°). Nach einigen Stunden mit Salzsäure kongosauer stellen, filtrieren, den Rückstand mit 1000 T. Wasser waschen, in 60 T. Soda kochend lösen, evtl. vom Schwefel abfiltrieren, mit 60—100 T. Eisen oder Zinkstaub mehrere Stunden kochen, bis eine angesäuerte Probe nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht und die Fällung sich in Sprit klar löst, 120 T. Natronlauge (40°) zugeben, aufkochen, filtrieren, das Filtrat mit Salzsäure fällen und die Krystalle abfiltrieren.</p>
509	DRP. 189 200 — Ber. 39, 1062	<p>50 T. o-Chlorbenzoessäure mit wenig Wasser angerührt mit 38,5 T. Natronlauge (40°), 100 T. Kaliumsulfhydrat und einer Lösung von 0,2—0,5 T. Kupfervitriol versetzen, zunächst auf 150°—200°, dann, wenn das Wasser verdampft ist, die dunkelrötliche Schmelze auf 250° erhitzen, wobei die Masse unter Temperatursteigerung fest wird. In 1000 T. Wasser lösen, filtrieren, Filtrat ansäuern und den gelblichweißen krystallinischen Niederschlag der freien Säure abfiltrieren. Direkt rein. Auch im Druckkessel mit verdünntem Sulphydrat in 6 bis 12 St. bei 200°—250° erhaltbar. Nach</p>
510	Zus. DRP. 193 290	<p>200 T. geschmolzenes, auf 125°—130° eingedampftes Schwefelnatrium mit 50 T. o-chlorbenzoesaurem Natrium im Autoklaven 6—10 St. auf 200° erhitzen, Schmelze in kochendem Wasser lösen, filtrieren und das Filtrat ansäuern. Die gleichzeitig gebildete geringe Menge Dithiosalicylsäure [1890] wird durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in Mercaptan übergeführt. Ein Zusatz von Kupfer oder Kupfersalzen begünstigt die Reaktion.</p>
511	DRP. 193 800 A. P. 889 010 E. P. 593/07 F. P. 383 744	Thiophenolalkyläther-o-carbonsäure (Alkylthiosalicylsäure) u. Ester $\begin{array}{cc} \text{COOH} & \text{COOR} \\ & \\ \text{C}_6\text{H}_4 & \text{C}_6\text{H}_4 \\ & \\ \text{SR} & \text{SR} \end{array}$ <p>15,3 T. Dithiosalicylsäure, 8 T. Ätznatron, 58 T. methylschwefelsaures Natrium (46%), 40—50 T. Wasser im Ölbad unter Rückfluß 5 St. sieden, mit Dampf etwas Methylthiosalicylsäuremethylester (Sch.-P. 66°—67°) abtreiben und im Rückstand die Methylthiosalicylsäure mit verdünnter Salzsäure ausfällen. Sch.-P. 168°—169°.</p>
512	DRP. 197 520	<p>179 T. o-Rhodanbenzoessäure in 600 T. Natronlauge (27°) lösen, mit 585 T. methylschwefelsaurem Natrium 5 St. unter Rückfluß sieden, verdünnen, filtrieren und aus dem Filtrat durch Ansäuern die Methylthiosalicylsäure fällen. — Oder: 320 T. Jodäthyl, 1000 T. Sprit, 179 T. o-Rhodanbenzoessäure und 184 T. Ätzkali (90%) unter Rückfluß sieden, die flüchtigen Produkte abdestillieren, mit Dampf den Äthylthiosalicylsäureäthylester übertreiben (S.-P. 152°, 10 mm), mit heißem, wässrigem Alkali verseifen, Dampf einleiten und im Rückstand die Äthylthiosalicylsäure mit Salzsäure fällen. Sch.-P. 134°—135°.</p>
513	DRP. 203 388	<p>o-Diazobenzoessäurelösung aus 139 T. Anthranilsäure (98,3%) mit Soda neutralisiert in eine 60°—70° warme Lösung von 250 T. Schwefelnatrium und 300 T. methylschwefelsaurem Natrium (46%) langsam einfließen lassen, einige Stunden unter Rückfluß kochen, mit Salzsäure die Methylthiosalicylsäure fällen und umkrystallisieren. — Ebenso mit äthylschwefelsaurem Natrium die Äthylthiosalicylsäure.</p>

514	DRP. 203 882	154 T. Thiosalicylsäure in 400 T. Natronlauge (27°) lösen, bei Luftabschluß mit 200 T. Dimethylsulfat mehrere Stunden rühren, den Methylthiosalicylsäuremethylester mit Wasserdampf übertreiben und aus dem Rückstand kleine Mengen Methylthiosalicylsäure mit Salzsäure fällen. Als Hauptprodukt entsteht Methylthiosalicylsäure, wenn 154 T. Thiosalicylsäure in 400 T. Natronlauge (27°) gelöst, mit der berechneten Menge methylschwefelsaurem Natrium versetzt einige Stunden unter Luftabschluß auf 100°—120° erhitzt und wie oben aufgearbeitet werden. — Analog: Äthylthiosalicylsäure (Sch.-P. 134°—135°) und Äthylthiosalicylsäureäthylester (Sch.-P. 27°—28°, S.-P. 152°—153° bei 10 mm). Nach
515	Zus. DRP. 211 679	geht man nicht von fertiger Thiosalicylsäure, sondern von Xanthogensäurephenylester-o-carbonsäure $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CSOC}_2\text{H}_5$ bzw. von ihrer Lösung aus, die man durch Einwirkung eines Xanthogenates auf o-Diazobenzoessäure erhält. Z. B.: 242 T. Xanthogensäurephenylester-o-carbonsäure mit 125 T. Ätzkali (90%) in 800 T. Spirit (70%) lösen, 300 T. Jodmethyl zufügen, einige Stunden auf 90°—100° erhitzen, flüchtige Produkte abdestillieren und Methylthiosalicylsäuremethylester mit Wasserdampf übertreiben. Oder: Diazolösung aus 139 T. 98,3%iger Anthranilsäure in eine sodaalkalische Lösung von 180 T. xanthogensaurem Kali bei 70° bis 80° einfließen lassen, nach Beendigung der Stickstoffentwicklung kalt die berechnete Menge Ätzkali und methylschwefelsaures Natron zufügen und auf 100°—120° erhitzen. Als Hauptprodukt entsteht Methylthiosalicylsäure, die man nach Abtreiben geringer Mengen des Methylresters mit Salzsäure fällt.
516	DRP. 219 830 E. P. 14 192/06 F. P. 367 709	Thiosalicylsäure-Formaldehydkondensationsprodukt. 2 Mol. Thiosalicylsäure + 1 Mol. Formaldehyd im Wasserbad erwärmen, die klare Lösung mit wenig Salzsäure (3 T. auf 100 T. 40%iges Formalin) kurze Zeit weitererwärmen und den Krystallbrei absaugen. Weiße Nadeln vom Sch.-P. 270°—272°, die in Benzol schwer, in Eisessig leichter, in Schwefelsäure (66°) kalt gelb, bei längerem Stehen rot, heiß braunrot löslich sind.
517	Anm. F. 35 230 u. 35 257, Kl. 12q. 5. 7. 13 Elberfeld Ber. 44, 769	Thiosalicylsäureschwefelchlorid $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{Cl} \end{array} = \text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2\text{S} = 188.$ Thio- oder Dithiosalicylsäure mit Chlor oder chlorabgebenden Mitteln behandeln.
518	DRP. 187 586	o-Carboxylphenylthioglykolsäure $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array} = \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{S} = 212.$ „Verfahren zur Darstellung eines roten Küpenfarbstoffes.“ Die als Ausgangsstoff benötigte Salicylthioessigsäure wird durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Thio-salicylsäure gewonnen.
519	DRP. 194 040 Ber. 23, 2471	Wie [155—157] aus 13,7 T. Anthranilsäure und 10 T. Thioglykolsäure. Sch.-P. 213°.
520	Anm. K. 43 994, Kl. 12o 21. 10. 07 Kalle	14,5 T. Thiosalicylsäure in 24 T. Natronlauge (40°) und Wasser lösen, mit 9,5 T. chloressigsäurem Natron gelinde erwärmen und die Carbonsäure mit Salzsäure ausfällen. Aus Wasser gelbliche Krystalle vom Sch.-P. 215°.
521	DRP. 199 249 und Zus. DRP. 199 349 E. P. 6930/07 F. P. 385 675 — F. P. 366 612	137 T. Anthranilsäure in 1200 T. Wasser und 200 T. konz. Salzsäure mit 75 T. Nitrit diazotieren, die mit Soda neutralisierte Lösung in eine 5° warme Lösung von 240 T. Schwefelnatrium in 500 T. Wasser portionenweise einfließen lassen, eine Lösung von 100 T. Chloressigsäure in 100 T. Wasser und 114 T. Natronlauge (40°), dann noch 114 T. Natronlauge (40°) zugeben, im Wasserbade erwärmen und mit Salzsäure fällen. Aus Spirit oder Nitrobenzol umkrystallisieren. Auch in einer Operation: Neutrale Diazolösung + chloressigsäures Salz in Schwefelnatrium fließen lassen.
522	DRP. 229 067 F. P. 380 053	13,7 T. Anthranilsäure mit 20 T. Salzsäure (20°) und 7 T. Nitrit diazotieren und die erhaltene Lösung allmählich in eine 80°—90° warme Lösung von 16 T. Kaliumxanthogenat und 5 T. kryst. Soda in 150 T. Wasser eintragen. Noch 1/2 St. erwärmen, kalt von etwas Harz abfiltrieren, 30 T. kryst. Soda und 9,5 T. Chloressigsäure zusetzen und 2—3 St. auf 90°—100° erwärmen, filtrieren

und kalt mit Salzsäure die *o*-Carboxylphenylthioglykolsäure fällen. 93% Ausbeute. — Analog aus substituierten Anthranilsäuren über die entsprechenden substituierten Xanthogensäurephenylester-*o*-carbonsäuren andere Arylthioglykol-*o*-carbonsäuren: Aus **4-Acet-amino-2-aminobenzoessäure** (erhalten durch Oxydation von 2-Nitro-4-acetoluidid und darauffolgende Reduktion, Sch.-P. 193°—194°): **2-Carboxyl-5-acetaminophenylthioglykolsäure** (Sch.-P. 249°); aus **4-Methoxyanthranilsäure** (erhalten durch Acetylieren,

Alkylieren und Oxydieren von *o*-Amino-*p*-kresol  und darauffolgende Verseifung):

2-Carboxyl-5-methoxyphenylthioglykolsäure (Sch.-P. 224°—225°). Aus **4-Äthylthio-**

2-aminobenzoessäure  (erhalten aus *o*-Nitro-*p*-acetoluid durch Oxydation zu

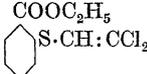
o-Nitro-*p*-acetaminobenzoessäure, Verseifung, Diazotierung, Umsetzung mit Xanthogenat, Erhitzen der erhaltenen Xanthogensäureverbindung mit äthylschwefelsaurem Natron und darauffolgende Reduktion, Sch.-P. 168°): **2-Carboxyl-5-äthylthiophenylthioglykolsäure** (Sch.-P. 188°). Aus **5-Äthoxyanthranilsäure** (erhalten durch Acetylieren und Äthylieren der *p*-Aminophenol-*m*-carbonsäure und Wiederabspaltung der Acetylgruppe, Sch.-P. 174°): **2-Carboxyl-4-äthoxyphenylthioglykolsäure** (Sch.-P. 186°—187°).

523 **DRP. 210 644**
A. P. 910 839
E. P. 26 053/07
F. P. 385 044

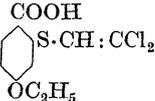
***ω*-Dichlorvinylthiosalicylsäure**  = C₉H₇Cl₂O₂S = 248.

15,4 T. Thiosalicylsäure in 50 T. Sprit + 12,4 T. Ätzkali lösen, mit 13 T. Trichloräthylen im Wasserbade 8 St. unter Rückfluß erwärmen, *ω*-Dichlorvinylthiosalicylsäure mit Salzsäure ausfällen. Aus Benzol umkrystallisieren. Sch.-P. 173°. — Analog aus *p*-Bromthiosalicylsäure: ***p*-Brom-*ω*-dichlorvinylthiosalicyl-**

säure  (Sch.-P. 188°). Aus dem Kaliumsalz des Thiosalicylsäureäthyl-
esters (44 T. + 100 T. Sprit + 27 T. Trichloräthylen im Autoklaven 3 St. auf 120°—140°

erhitzen): ***ω*-Dichlorvinylthiosalicylsäureäthylester** 

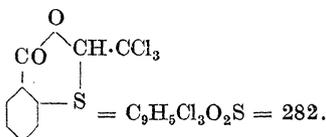
An Stelle der Thiosalicylsäuren können auch die Dithiosalicylsäuren sowie die Rhodan- und Xanthogenbenzoessäuren verwendet werden, z. B.: 23,6 T. 4-Äthoxy-2-xanthogenbenzoessäure in 100 T. Sprit + 18 T. Kaliumhydroxyd lösen, 14 T. Trichloräthylen zufügen, 4 St. auf dem Wasserbad unter Rückfluß kochen, wenig Wasser zugeben, Sprit abdestillieren, Rückstand ansäuern, die ausgefallene ***m*-Äthoxy-*ω*-dichlorvinylthiosalicylsäure**

 aus Benzol-Ligroin umkrystallisieren. Sch.-P. 155°.

Mit Tribromäthylen entstehen die analogen Bromderivate.

524 Anm. B. 43 607,
Kl. 12 o
27. 6. 07
Badische
E. P. 17 559/06
F.P. 367 709 Zus.

Thiosalicylsäure-Chloralhydrat-Kondensationsprodukt

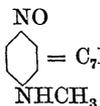
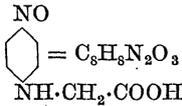
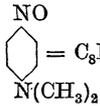
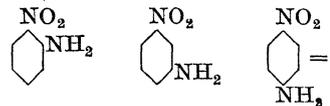


Thiosalicylsäure und Chloralhydrat bei 130°—140° kondensieren. Aus Sprit farblose Blätter, Sch.-P. 102°.

525	DRP. 211 679 Zusatz zu DRP. 203 882	o-Methoxycarbonylphenylxantogensäureester
		COOCH_3  $\text{S} \cdot \text{CSOC}_2\text{H}_5 = \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_2 = 256.$
		<p>Diazolösung aus 151 T. Anthranilsäuremethylester in Lösung von 180 T. xanthogen-saurem Kali und 120 T. Soda einfließen lassen. Wenn die Stickstoffentwicklung beendet ist, ausäthern. Bräunliches, unter Zersetzung destillierendes Öl. Gibt mit Alkali und alkylschwefelsaurem Natrium erhitzt Alkylthiosalicylsäure und ihre Ester [511—515].</p>
526	DRP. 216 725 Ber. 19, 3139; 42, 2282; 43, 1401 C. Bl. 1907, I, 1791	o-Carboxylphenylsulfoxyessigsäure
		COOH  $\text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} = \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5\text{S} = 228.$
		<p>21,2 T. o-Carboxylphenylthioglykolsäure in 80 T. Natronlauge (10%) lösen, 130 Vol.-T. Natriumhypochloritlösung (55 g wirksames Chlor im Liter) oder die entsprechende Menge Chlorkalk zugeben und mit Säure fällen. Aus Wasser umkrystallisieren. Sch.-P. 177° unter Zersetzung.</p>
527	DRP. 130 119 Lit. wie [158]	o-Sulfinbenzoesäureester
		COOR  SO_2H
		<p>Wie [160]. 15 T. Anthranilsäuremethylester in 22 T. Salzsäure (36,5%) + 40 T. Alkohol lösen, mit 7 T. Nitrit in 20 T. Wasser bei 0°—5° diazotieren, die Diazolösung mit 35 T. Bisulfit (40%) unter Abkühlung vermischen und das Ganze in eine Mischung von 40 T. alkoholischer Schwefeldioxydlösung (30%) und einer konz. wässrigen Lösung von 2,6 T. Kupfersulfat unter Rühren bei 10° eintragen, mit Soda neutralisieren, Alkohol abdestillieren und mit Salzsäure den o-Sulfinbenzoesäuremethylester fällen. Sch.-P. 98° bis 99°.</p>
528	DRP. 69 073 Ann. 263, 1	o-Sulfobenzoesäure
		COOH  $\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{S} = 202.$
		<p>4 T. Thiosalicylsäure mit 10 T. Salpetersäure (36°) und 30—40 T. Wasser im Wasserbad zur Trockne dampfen, in Wasser lösen, filtrieren, das evtl. mit Tierkohle entfärbte Filtrat eindampfen. Oxydiert man mit Permanganat statt mit HNO₃, so resultiert das Kaliumsalz der Sulfosäure.</p>

f) N—N.

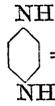
NO—NO	529	NH ₂ —4 NH·CHO	557, 558
NO—4 NH·CH ₃	529	NH ₂ —4 NH·COCH ₃	558
NO—4 NH·CH ₂ ·COOH	530	NH ₂ —3 (4) NH·CO·COOH	559
NO—4 NR ₂	531, 532	NH ₂ —4 NH·CO·CH ₂ ·COCH ₃	545
NO ₂ —3 NO ₂	543	NH ₂ —3 NHOH	560
NO ₂ —2 (3) (4) NH ₂	533—542, 1802, 1803	NH ₂ —4 NH·SO ₃ H	570
NO ₂ —2 NH·CH ₃	543	NH ₂ —4 NR ₂	561—563, 1586
NO ₂ —4 NH·CH ₂ ·COOH	556	NH ₂ —3 (4) NR ₃ ·Säurerest	564, 565
NO ₂ —4 NH·COCl	544	NH ₂ —4 N(C ₂ H ₅) ₂ (CHO)	557
NO ₂ —4 NH·CO·CH ₂ ·COCH ₃	545	NH ₂ —4 N(CH ₂ COOH)(CHO)	566
NO ₂ —4 NH·NO	546	NH ₂ —4 N(CH ₂ COOH)(COCH ₃)	567
NO ₂ —4 NH·NH ₂	547	NH ₂ —4 N ₂ Cl	570, 571
NO ₂ —4 NH·NH·COCH ₃	547	NH ₂ —4 Pyrazoloncarbonsäure	568
NO ₂ —4 NH·NH·SO ₃ H	547	NH·CH ₂ ·CN—4 NH·CH ₂ ·CN	569
NO ₂ —3 NHOH	548	NH·CH ₂ ·CONH ₂ —4 NH·CH ₂ ·CONH ₂	569
NO ₂ —3 N(CH ₃) ₂	549	NH·CH ₂ ·COOH—4 NH·CH ₂ ·COOH	569
NO ₂ —3 NR ₃ ·Säurerest	549	NH·COCH ₃ —4 NH·SO ₃ H	570
NO ₂ —4 N(CH ₂ COOH)(CHO)	566	NH·COCH ₃ —4 NR ₃ ·Säurerest	565
NO ₂ —4 N(CH ₂ COOH)(COCH ₃)	567	NH·COCH ₃ —N(NO)(OH)	139
NO ₂ —4 N ₂ Cl	549	NH·CO·COOH—3 N ₂ Cl	584
NH ₂ —3 NH ₂	71, 536, 550, 551	:NH—4:NH	572
NH ₂ —4 NH ₂	551, 552—555, 1785	:NCl—4:NCl	572
NH ₂ —4 NH·CH ₂ ·COOH	556	NR ₂ —N(NO)(OH)	139

529	DRP. 40 379 Ber. 19, 2991; 20, 1274; 20, 2471	<p style="text-align: center;">  NO $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O} = 136.$ NHCH_3 </p> <p>1 T. Methylphenylnitrosamin kalt mit 2 T. starker alkoholischer Salzsäure verrühren. Die dunkelorange farbige Flüssigkeit erstarrt bald zu einem Krystallbrei von p-Nitrosomonomethylanilin. Oder: In eine Lösung von Monomethylanilin in der zweifachen Menge starker alkoholischer Salzsäure unter Kühlung salpetrige Säure einleiten. — Über Dinitrosobenzol (?) Ber. 38, 1899.</p>
530	DRP. 268 208 E. P. 22 694/13 Ber. 19, 2991; 20, 1247; 20, 2471; 21, 685; 32, 247; 40, 4740; 42, 2750; 42, 3192	<p style="text-align: center;">  NO $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 = 180.$ $\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ </p> <p>In 732 T. rauchende Salzsäure unter starker Kühlung 25,2 T. gepulvertes Nitrit und darauf 50 T. techn. Phenylglycin eintragen, rühren, bis alles Phenylglycin in ein braunes Pulver übergegangen ist (Auftreten von Schaum muß vermieden werden), dieses absaugen und mit Wasser waschen. Braunes, stäubendes Pulver, das in Alkali mißfarbig braun, löslich, mit Salzsäure wieder fällbar ist. Gibt mit Ammoniak eine beständige grüne Lösung, mit Basen (z. B. m-Toluyldiamin oder l-Naphthylamin) blaue bzw. violettblaue Farbstoffe.</p>
531	DRP. 1886 A. P. 204 796 E. P. 3751/77 F. P. 122 720	<p style="text-align: center;">  NO $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} = 150.$ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ </p> <p>10 T. Dimethylanilin in 30 T. konz. Salzsäure + 200 T. Wasser kalt lösen und in diese Lösung innerhalb von 4—5 St. eine Lösung von 5,7 T. Nitrit in 200 T. Wasser einfließen lassen. p-Nitrosodimethylanilin aussalzen. — Die Kondensationsprodukte dieser sekundären und auch tertiärer Basen mit Benzyleyanid sind in [1528] beschrieben.</p>
532	DRP. 119 902	<p>Um diese Nitrosobasen haltbar zu machen, verreibt man sie mit 5% calc. Soda in wässriger Lösung oder mit Bicarbonat zu einer gleichmäßigen Paste.</p>
533	DRP. 65 212 Ber. 18, 294; 21, 3220 Zus. DRP. 66 060	<p style="text-align: center;">  NO_2 NO_2 NO_2 NH_2 NH_2 NH_2 $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 = 138.$ </p> <p>24 T. feingemahlene Oxanilid mit 144 T. Schwefelsäure (66°) auf dem Wasserbade erwärmen, bis Probe in Wasser klar löslich ist. Zum Sulfurierungsgemisch (enthaltend Oxaniliddisulfosäure [1845]) 17 T. Salpetersäure (1,44) bei 40°—50° zusetzen, nach einiger Zeit mit Wasser verdünnen, aussalzen, filtrieren, Niederschlag abpressen. Preßgut (Dinitrooxaniliddisulfosäure [1847]) mit 180 T. Wasser + 72 T. Salzsäure (1,19) 4—5 St. im Autoklaven auf 170° erhitzen, Masse mit Alkali versetzen: Gelber Niederschlag des o-Nitranilins. Nach</p> <p>wird die Abspaltung der Sulfogruppen und des Oxalylrestes aus der Dinitrooxaniliddisulfosäure in einfacher Weise durch 2—4-stündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (Konzentration so, daß die Masse bei 120°—150° siedet) herbeigeführt. Ausbeute 75%, bezogen auf Oxanilid. Siehe Ber. 25, 985: Sulfogruppenabspaltung aus o-Nitrosulfanilsäure. — Genaue Angaben über die fabrikatorische Gewinnung des p-Nitroanilins macht P. Müller in Chem. Ztg. 1912, 1049ff.</p>
534	DRP. 30 889 E. P. 4065/84	<p>Nitroanilin, Nitro-o-toluidin, Nitro-p-toluidin erhaltbar aus den Nitraten der Basen durch Eintragen in die vierfache Menge Schwefelsäure zwischen —5° und +5°. In 40-fache Menge Wasser gießen, mit Natronlauge fällen, abgeschiedene Nitrokörper über die salzsauren Salze reinigen: Über die Gewinnung von 75% o-Nitroacetanilid neben 25% der p-Verbindung durch Nitrierung bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid s. Ber. 39, 3901.</p>
535	DRP. 70 813 Lit. wie [121]	<p>Diazobenzolsäure [121] durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in o-Nitranilin umlagern.</p>

536	DRP. 67 018	84 T. Dinitrobenzol + 3 T. Salzsäure (30%) + 10 T. Wasser auf 100° erhitzen, rühren, sehr langsam 90 T. feine Eisenspäne zugleich mit 40 T. Wasser in der Weise zusetzen, daß das letzte Eisen und das letzte Wasser zur selben Zeit verbraucht werden, 1/2 St. rühren, alkalisch stellen, Masse mit 50 T. heißem Wasser aufkochen, mit 50 T. kaltem Wasser verdünnen, bei 50° das Wasser abfiltrieren. Selbe Operation 1—2-mal wiederholen, wodurch das als Nebenprodukt entstandene m-Phenylendiamin entfernt wird. Rückstand mit heißem Benzol oder Toluol extrahieren, filtrieren; kalt kristallisiert reines m-Nitroanilin vom Sch.-P. 110° aus, nicht angegriffenes Dinitrobenzol bleibt in Lösung. Ebenso m-Nitrotoluidin aus Dinitrotoluol. — Die technische Herstellung des m-Nitroanilins beschreibt A. Cobenzl in Chem. Ztg. 1913, 299; vgl. Z. f. Farbenind. 1903, 16.
537	DRP. 86 097 Ber. 29, 2448	Durch Abspaltung der Sulfogruppe aus m-Nitranilinsulfosäure [918] mittels verdünnter Schwefelsäure bei 180° unter Druck wird m-Nitranilin gewonnen. Oder nach Ztschr. f. Sprengst. 8, 405 durch partielle Reduktion von Dinitrobenzol mit wässriger Alkalibisulfidlösung.
538	DRP. 72 173	18,1 T. Benzylidenanilin in 70 T. Schwefelsäure (66°) eintragen (Temperatur bis 50°), abkühlen, zwischen 5° und 10° mit 10,8 T. Salpetersäure (40°) nitrieren, Nitriergemisch mit demselben Volumen Wasser verdünnen, in die heiß gewordene Masse Dampf einleiten, Benzaldehyd abtreiben, Rückstand mit Eis versetzt gibt gelben Krystallbrei des p-Nitranilins. Vollständige Fällung durch Abstumpfen mit Alkali. Aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 148°, Ausbeute 90%. — So wurde auch Nitro-m-xylydin erhalten.
539	DRP. 141 893 A. P. 729 876 F. P. 325 334	2,23 T. Phthalanil fein gepulvert in 14 T. Schwefelsäure (66°) warm lösen, durch Abkühlen auf 0° in feiner Form zur Abscheidung bringen, bei höchstens 3° mit einem Gemenge von 2,55 T. Monohydrat und Salpetersäure (25% HNO ₃) nitrieren, auf Eis gießen, Nitrophthalanil absaugen, eben neutral waschen, trocknen, mit 1,1 T. Anilin im Autoklaven 1/2—1 St. auf 170°—180° erhitzen, Anilin und etwas o-Nitroanilin mit Dampf entfernen, aus dem Rückstand mit kochendem Wasser das p-Nitroanilin extrahieren, das zurückbleibende Phthalanil nach dem Trocknen bei 150° wieder nitrieren usw. — Ebenso 2-Nitro-p-toluidin aus p-Tolylphthalimid und 2, 4-Dinitroanilin aus Phthalanil durch Nitrierung und Spaltung der Nitrophthalanile mit Anilin oder anderen Basen, evtl. unter Druck. Um letzteren zu vermeiden, verwendet man nach
540	Zus. DRP. 148 874	statt der Nitrophthalimide die leichter spaltbaren Nitrophthalaminsäuren. Z. B.: 28,4 T. rohe Nitrophthalanilsäure (Nitrierung des Kondensationsproduktes von Phthalsäure und Anilin, Kochen des erhaltenen Nitrophthalanils mit der berechneten Menge Lauge, Fällung der freien Säure mit berechneter Menge Mineralsäure) mit 18 T. Anilin mehrere Stunden auf 120°—130° erhitzen, p-Nitranilin aus der Schmelze, die auch o-Nitranilin und Phthalanil enthält, nach Abblasen der o-Verbindung und des Anilins mit Dampf, durch Auskochen mit Wasser gewinnen. (Phthalanil bleibt ungelöst, wird bei 150° getrocknet, gemahlen und wiederverwendet.)
541	DRP. 148 749 E. P. 24 869/02 F. P. 335 204 Z. f. Ch. 1870, 234	157,5 T. p-Nitrochlorbenzol mit einer 18 Mol. entsprechenden Menge reinem Ammoniak (30%) im Autoklaven 18 St. auf 165°—170° erhitzen und kalt das p-Nitranilin abfiltrieren. Ausbeute 98%. Sch.-P. 147,5°. Je mehr Ammoniak, um so kürzere Dauer der Operation und entsprechend niedrigere Temperaturen. — Ebenso o-Nitranilin und p-Nitroanilinsulfosäure aus o-Nitrochlorbenzol bzw. p-Chlornitrobenzolsulfosäure.
542	DRP. 289 454	168 T. m-Dinitrobenzol mit 200 T. Eisenspänen und 1000 T. Wasser auf 80°—90° erwärmen, Schwefeldioxydgas einleiten und erkalten lassen. Ausbeute an m-Nitroanilin 100 T.
543	DRP. 72 253 J. pr. 41, 164 Ber. 11, 1155; 26, 267; 27, 378	<p style="text-align: center;">o-Nitromonomethylanilin  = C₇H₈N₂O₂ = 152.</p> <p>100 T. Rückstände der Reindarstellung des m-Dinitrobenzols aus dem Nitrierungsprodukt des Benzols mit etwas mehr als der dem o-Dinitrobenzolgehalt entsprechenden Menge wässriger Methyllaminlösung (2 Mol. CH₃NH₂ auf 1 Mol. C₆H₄(NO₂)₂) und 200 T. Sprit im Druckkessel rasch auf 100° erhitzen, Temperatur 5 Min. halten, abkühlen, mit Natronlauge versetzen, Alkohol und Methyllamin mit indirektem Dampf abtreiben, Rückstand durch wiederholtes Ausziehen mit kaltem</p>

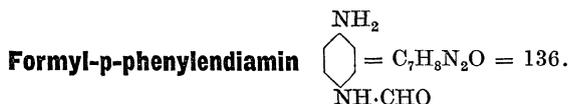
Wasser vom Natriumnitrit befreien, mit Salzsäure (20%) zum Kochen erhitzen, kalt das **m-Dinitrobenzol** abfiltrieren, salzsaures Filtrat mit überschüssigem Alkali versetzen, wobei das o-Nitromonomethylanilin als rotgelbes, in der Kälte krystallinisch erstarrendes Öl gewonnen wird. — Analog andere mono- und dialkylierte o-Nitraniline.

544	Anm. F. 34 856, Kl. 12o. 21. 4. 12 Höchst F. P. 459 885 und Anm. F. 35 544, Kl. 12o. 18. 8. 13 Höchst	$\text{p-Nitrophenylcarbamidchlorid } \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NH}\cdot\text{COCl} \end{array} = \text{C}_7\text{H}_5\text{ClN}_2\text{O}_3 = 200.$ <p>Wie [3123]. p-Nitroanilin mit Phosgen bis zum Verschwinden des salzsauren Amins, und zwar bei Temperaturen behandeln, die unterhalb der Umwandlungstemperatur des p-Nitrophenylcarbamidchlorids in das entsprechende Isocyanat liegen. Nach der Zus.-Anm. arbeitet man hierbei in indifferenten Lösungsmitteln.</p>
545	DRP. 246 382 Ber. 27, 1169; 21, 624 Ann. 236, 75	$\text{p-Nitroacetessiganilid } \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COCH}_3 \end{array} = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4 = 222.$ <p>177 T. Acetessiganilid bei 0° in 350 T. Schwefelsäure (66°) lösen, bei höchstens 3° mit 250 T. Nitriersäure nitrieren, in Wasser gießen und abfiltrieren. Aus Wasser hellgelbe Blätter vom Sch.-P. 124°. Gibt reduziert p-Aminoacetessiganilid, das diazotier- und kuppelbar ist.</p>
546	DRP. 78 874	$\text{p-Nitrophenylnitrosamin } \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NHNO} \end{array} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 = 167.$ <p>Die aus 138 T. p-Nitranilin dargestellte, etwa 10%ige Lösung des p-Nitrodiazobenzolchlorides in 8000 T. heiße Natronlauge (18%) eintragen. Beim Erkalten scheidet sich das Na-Salz aus. 10 T. Natronsalz in 250 T. Wasser lösen und durch 30 T. Salzsäure (6%ig) das freie p-Nitrophenylnitrosamin fällen. — Die fast ausschließlich als Entwickler dienenden analogen Nitrosamine von der Art der Isodiazoverbindungen von Schraube u. Schmidt (Nitrazol, Azophosphorrol usw.) sind in den DRP. 80 263, 81 134, 81 202—81 204, 81 206, 84 389, 84 609 usw. beschrieben. Siehe auch DRP. 292 118.</p>
547	DRP. 62 004 Ber. 22, 2815; 25, R. 119; 26, 1306; 41, 3665 Angew. Chem. 1916, 255	$\text{p-Nitrophenylhydrazin } \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NHNH}_2 \end{array} = \text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2 = 153.$ <p>1 T. p-Nitranilin in 2,5 T. Wasser und 1,4 T. Salzsäure (1,19) suspendieren, auf 0° kühlen, mit 1,3 Vol.-T. Nitritlösung (0,3832 g in 1 ccm) diazotieren, Diazolösung einfließen lassen in eine —2° kalte Lösung von 2,4 T. Natriumsulfit (enthaltend 40—42% Na₂SO₃) in 5 T. Wasser, tiefrote Lösung des nitrodiazobenzolsulfosauren Natriums mit 2,4 T. gepulvertem Natriumsulfit auf 50°—55° erhitzen, vorsichtig mit 1,4 T. Salzsäure (1,19) versetzen, weiter auf 70° erhitzen, hellgelbrote Lösung aussalzen. Kalt krystallisiert die p-Nitrophenylhydrazinsulfosäure als Natriumsalz $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{Na} \end{array}$ in gelben Nadelchen aus. Abpressen, mit 1,5 T. konz. Salzsäure anrühren, Krystallbrei des salzsauren p-Nitrophenylhydrazinsabsaugen, in viel Wasser lösen, die Lösung mit Tierkohle behandeln und mit Acetat das freie p-Nitrophenylhydrazin (gelbroter, flockig-krystallinischer Niederschlag) fällen. Aus abs. Spirit umkrystallisieren, schmilzt bei 155° bis 175° unter Gasentwicklung. In Wasser, Äther, Benzol sehr schwer löslich. Das salzsaure Salz krystallisiert aus Wasser in rötlichen, durchsichtigen Blättern aus; die durch Kochen der freien Base mit Eisessig erhältliche Acetylverbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{COCH}_3 \end{array}$ schmilzt bei 199°—201°.</p>
548	DRP. 84 138	$\text{m-Nitrophenylhydroxylamin } \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NHOH} \end{array} = \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3 = 154.$ <p>Wie [124] aus 100 T. m-Dinitrobenzol + 20 T. Chlorcalcium + 900 T. Spirit (60%) + 110 T. Zinkstaub, jedoch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmen. Aus Benzol orangefelbes Pulver, Sch.-P. 178°.</p>

549	DRP. 87 997 Ber. 19, 1940	NO_2  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{ Säurerest.}$
<p>Durch Erhitzen von m-Nitranilin in methylalkoholischer Lösung mit Bromwasserstoff-säure wird m-Nitrophenyltrimethylammonbromid neben m-Nitrodimethylanilin gewonnen. Andere Nitrophenyltrialkylammonsalze sind auf analogem Wege darstellbar, können aber auch durch Nitrierung der entsprechenden Phenyltrialkylammonsalze gewonnen werden, z. B. wird m-Nitrophenyltrimethylammoniumsulfat durch Behandlung der Lösung von Phenyltrimethylammoniumsulfat in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure hergestellt. — Zur Kenntnis des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorides s. Ber. 42, 881. — Über Nitrierung N-substituierter Aniline siehe Science 25, 404. — Über p-Nitromethylformanilid siehe E. P. 111 321/1916.</p>		
550	DRP. 127 815 Lit. wie [71] Wie [71] aus 16,8 T. m-Dinitrobenzol, 7,62 T. Kupfer und 12 T. Salzsäure.	NH_2  $\text{NH}_2 = \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 = 108.$
<p>100 T. m-Dinitrobenzol und 1270 Vol.-T. Salzsäure (30%) auf 40° bis 50° erwärmen, 247 T. Flußeisennägel nach und nach zugeben, kräftig rühren, die siedende Flüssigkeit erkalten lassen und das ausgeschiedene salzsaure m-Phenyldiamin abfiltrieren. Ebenso aus 100 T. 3,3'-Diaminoazoxybenzol [1790], 90 T. Eisen und 500 T. Salzsäure. Nach dem gleichen Prinzip (genaue Dosierung des Eisens und der Salzsäure, so daß das Eisenchlorür in Lösung bleibt und das salzsaure Salz der Base auskristallisiert) wird 2,4-Diaminophenol (100 T. 2,4-Dinitrophenol, 1100 Vol.-T. Salzsäure, 225 T. Eisen), p-Phenyldiamin (100 T. p-Nitranilin, 730 Vol.-T. Salzsäure, 150 g Eisen oder 100 T. salzsaures Aminoazobenzol, 300 Vol.-T. Salzsäure, 60 T. Eisen), p-Aminophenol (100 T. p-Nitrosophenol, 550 Vol.-T. Salzsäure, 113 T. Eisen) und 1-Amino-2-oxynaphthalin (100 T. Benzol-1-azo-2-naphthol, 400 T. Salzsäure, 50 T. Eisen) dargestellt.</p>		
552	DRP. 80 323 Ber. 21, 3468	NH_2  $\text{NH}_2 = \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 = 108.$
<p>Aminoazobenzol mit Zinnchlorür ohne Salzsäure in alkoholischer Lösung reduzieren. Es scheidet sich salzsaures p-Phenyldiamin krystallinisch quantitativ aus. Absaugen, mit etwas Sprit waschen, krystallisiert schneeweiß aus verdünnter Salzsäure. Aus der Mutterlauge den Sprit abdestillieren, Zinn und Anilin wiedergewinnen. — Über das Oxydationsprodukt des p-Phenyldiamins durch Wasserstoffsperoxyd zu Tetraminodiphenyl-p-azophenylen (Bandrowskische Base) siehe Arch. Pharm. 1916, 584. — Vgl. ferner Ber. 37, 2776 u. 2906.</p>		
553	DRP. 138 496 A. P. 691 132 E. P. 15 706/01 F. P. 314 699	<p>100 T. p-Nitroacetanilid gelöst in 500 Vol.-T. genügend hoch siedendem Kohlenwasserstoff im Rührwerkskessel mit 250 T. Eisen und 200 T. Natronlauge (50°) auf 130° erhitzen, Lösung abziehen und die p-Phenyldiaminkrystalle absaugen. Oder: 200 T. Amidoazobenzol in 1000 Vol.-T. Kohlenwasserstoff mit 250 T. Eisen und 200 T. Natronlauge (50°) auf 130° erhitzen und wie oben aufarbeiten.</p>
554	DRP. 202 170 F. P. 397 443	<p>Wie [618] aus 150 T. p-Dichlorbenzol, 750 T. Ammoniak (25%) und 20 T. Kupfervitriol, 20 St. bei 170°, schließlich 200°. Die Base als salz- oder schwefelsaures Salz isolieren. Oder nach</p>
555	Zus. DRP. 204 848	<p>ebenso aus p-Chloranilin, 500 Vol.-T. Ammoniak (25%) und 10 T. Kupfersulfat, 20 St. bei 150°; Dampf einleiten, Rückstand eindampfen und die p-Chloranilinreste mit Ligroin extrahieren.</p>
556	DRP. 88 433 Ber. 19, 8	NH_2  $\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 = 166.$
<p>4 T. p-Nitranilin + 50 T. Wasser + 1 T. kalte konz. Lösung von Monochloressigsäure kochen. Wenn letztere verschwunden, mit fester Soda schwach alkalisch stellen, kalt</p>		

filtrieren, Filtrat mit überschüssiger Salzsäure fällen und das hochgelbe Krystallpulver des **p-Nitrophenylglycins** abfiltrieren. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, schmilzt unter Gasentwicklung bei 225°, sintert schon bei 210°. 1 T. Nitroprodukt mit 10—12 T. starker Salzsäure verrühren, mit 60—70 T. granuliertem Zinn reduzieren, wenn farblos, das krystallisierte Zinndoppelsalz der Base nach dem Erkalten abfiltrieren, in Wasser lösen, mit H₂S entzinnen, die salzsaure Salzlösung mit Acetat fällen. Aus Wasser krystallisiert die Base in glänzenden, farblosen Blättern, Sch.-P. 208°. Bei 180° Gelbfärbung. Alkalische und saure Lösungen färben sich beim Stehen violett; Base wird mit Eisenchlorid grün, dann violett. Mit Edelmetallsalzlösung Violettfärbung, dann Edelmetallabscheidung. + Ferricyankalium = orangefarbig, erwärmt grün.

557 Anm. A. 8760,
Kl. 12 o
24. 11. 02
Basel Geigy
F. P. 321 351



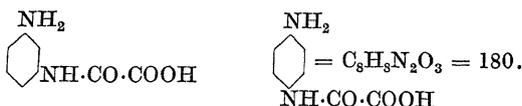
p-Nitroformanilid mit Eisen und Essigsäure reduzieren. Sch.-P. 123°. — Analog die p-Aminoalkylformanilide, wie z. B. **p-Aminoäthylformanilid** (Sch.-P. 63°—64°) aus den entsprechenden p-Nitroalkylformaniliden.

558 Anm. F. 23 311,
Kl. 12 o
12. 10. 08
Elberfeld
A. P. 902 150
F. P. 388 454

Herstellung von Monoacidyl-p-diaminen aus den Acylderivaten der durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Amine erhältlichen Aminoazoverbindungen durch Behandeln mit reduzierenden Mitteln in neutraler Lösung oder in saurer Lösung unter Vermeidung eines Überschusses freier Mineralsäure. Darstellung und Eigenschaften des **p-Aminoacetanilids** sind in Ber. 17, 344 beschrieben.

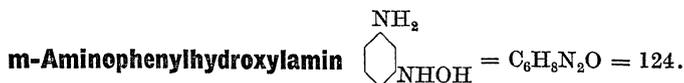
559 **DRP. 95 060**
Ber. 7, 1261;
18, 2409

m- und p-Aminophenylloxaminsäure



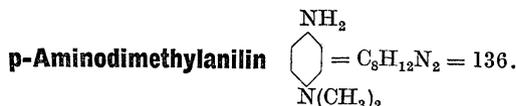
m-Phenylloxaminsäure durch Erhitzen von m-Phenylendiamin mit Oxalsäure in wässriger Lösung. p-Phenylloxaminsäure aus Oxalsäure und salzsaurem p-Phenylendiamin.

560 **DRP. 84 138**



Wie [124] aus 100 T. m-Nitranilin, 20 T. Chlorcalcium, 2500 T. Alkohol (70%) und 90 T. Zinkstaub. Gelbgrüne Nadeln.

561 **DRP. 1886**
Lit. wie [531]



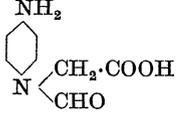
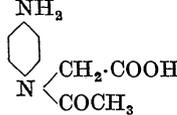
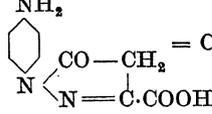
Die nach [531] gewonnene Lösung von salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin mit 500 T. Wasser und 50 T. konz. Salzsäure versetzen, Schwefelwasserstoff einleiten, bis die Lösung farblos geworden ist, und aussalzen. An Stelle von Schwefelwasserstoff können auch andere Reduktionsmittel (Schwefelnatrium, Eisen, Zinn, Zink usw.) verwendet werden. Oder durch Reduktion von p-Nitrodimethylanilin, oder durch reduktive Spaltung von Azofarbstoffen mit Dimethylanilin als Komponente.

562 **DRP. 15 915**

10 T. salzsaures Nitrosodimethylanilin in 1000 T. Wasser gelöst unter Rühren bei 45°—50° mit 10 T. Zinkstaub reduzieren.

563 **DRP. 38 573**
A. P. 362 592
E. P. 43/86
F. P. 173 137

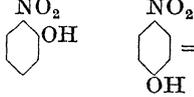
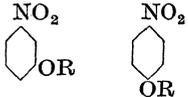
12 T. Dimethylanilin in 40 T. Wasser + 65 T. konz. Salzsäure gelöst mit 7,1 T. Nitrit versetzen, schließlich so viel Zink, als zum Salzsäureverbrauch nötig ist (etwa 20 T.), zusetzen. Die Lösung enthält das salzsaure Salz der Base.

564	DRP. 87 997 E. P. 14 494/95 F. P. 249 227 Ber. 19, 1940	m- und p-Aminophenyltrimethylammonsalze  $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{-Säurerest}$
<p>1 T. m-Nitrophenyltrimethylammonchlorid in 2½ T. Wasser lösen, mit 2½ T. Salzsäure versetzen und allmählich 1 T. Zinkspäne eintragen. Beim Eindampfen scheidet sich m-Aminophenyltrimethylammonzinkchlorid aus. Oder 1 T. m-Nitrophenyltrimethylammonchlorid in 10 T. Wasser lösen und in der Hitze mit der entsprechenden Menge Zinkstaub reduzieren. Oder 1 T. m-Nitrophenyltrimethylammonchlorid mit 7 T. Bisulfatlösung (40%) auf 80° erwärmen, wobei sich das sulfaminsaure Salz $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_3 \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_3 \end{matrix}$ ausscheidet, das beim Kochen mit Säuren die entsprechenden Salze gibt. — Analog die Salze anderer Amidoaryltrialkylammonbasen wie: m-Aminophenyldimethyläthylammonzinkchlorid, m-Amino-p-methylphenyltrimethylammonchlorid, p-Aminobenzyltrimethylammonchlorid, p-Aminobenzyltriäthylammonchlorid und Amino-1- und -2-naphthyltrimethylammonchlorid.</p>		
565	DRP. 88 557 E. P. 14 494/95 F. P. 249 227 Ber. 30, 2860	p-Acetylamidodimethylanilin mit 1 Mol. Jodmethyl auf dem Wasserbad erwärmen und das entstandene p-Acetylaminophenyltrimethylammonjodid oder das analog dargestellte Chlorid durch Kochen mit Salzsäure (6—10%) zum Salz der p-Amidophenyltrimethylammonbase verseifen. — Analog: p-Aminophenyldiäthylmethylammonchlorid , m-Aminophenyltrimethylammonjodid . Es können auch die Monoalkylenverbindungen der Diamine alkyliert und die entstandenen Alkylenaminoaryltrialkylammonsalze durch Erhitzen mit Wasserdampf bei Gegenwart von Säure gestalten werden, z. B. p-Aminophenyltrimethylammonchlorid aus Benzyliden-p-aminodimethylanilin. Schließlich können auch Monoazoderivate der Diamine, z. B. p-Dimethylaminoazobenzol, alkyliert und das entstandene Salz der Ammonbase (Azobenzol-p-trimethylammonjodid) durch reduktive Spaltung mit Zink und Salzsäure in das Aminoaryltrialkylammonsalz (z. B. p-Aminophenyltrimethylammonjodid) übergeführt werden.
566	DRP. 154 556 Zusatz zu DRP. 152 012	p-Aminoformylphenylglycin 
<p>358 T. Formylphenylglycin bei 5°—10° in 1500 T. Schwefelsäure (66°) zwischen —5° und 0° mit 370 T. Nitriersäure (bestehend aus 36% Salpetersäure von 50° und 64% Oleum von 23%) nitrieren, nach 1 St. auf 3000 T. Eis gießen, p-Nitroformylphenylglycin absaugen, waschen und aus Eisessig umkrystallisieren. Sch.-P. 159°—160° (Zersetzung) 150 T. des Nitroproduktes mit 140 T. Eisenpulver und 10 T. Essigsäure (30%) in 900 T. Wasser reduzieren, sodaalkalisch vom Eisen abfiltrieren. Die Base ist aus der Lösung nicht abscheidbar, sondern muß in Lösung weiterverarbeitet werden.</p>		
567	DRP. 152 012 Ber. 19, 7; 23, 2595 DRP. 88 433	p-Aminoacetylphenylglycin 
<p>193 T. Acetylphenylglycin bei 5°—10° in 750 T. Monohydrat lösen, zwischen —5° und 0° mit 180 T. Nitriersäure (bestehend aus 36% Salpetersäure von 50° und 64% Oleum von 23%) nitrieren, nach 1 St. auf 1000 T. Eis gießen, das harzige, später sandige p-Nitroacetylphenylglycin abfiltrieren, waschen und aus Eisessig umkrystallisieren. Sch.-P. 191°—192°. 150 T. des Nitroproduktes mit Eisen und Essigsäure reduzieren. Die Base ist aus der Lösung nicht abscheidbar.</p>		
568	DRP. 108 634 Ann. 294, 232 DRP. 80 843	1-p-Aminophenylpyrazolon-3-carbonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 = 219.$
<p>p-Acetylaminophenylhydrazin [547] mit Oxalessigester kondensieren und das Produkt mit Natronlauge verseifen.</p>		

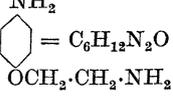
569	DRP. 145 062	$\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  $= \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4 = 224.$ $\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$	F. P. 290 205 Ber. 16, 514
<p>21,6 T. p-Phenylendiamin in 150 T. Wasser gelöst mit 2 Mol. Glykolsäurenitril sieden, kalt das p-Phenylendiaminodiacetonitril $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{CN})_2$ filtrieren und aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 170°—171°. Mit 2 Mol. wässriger Natronlauge längere Zeit gekocht tritt Verseifung ein; aus der Lösung mit verdünnter Mineralsäure das p-Phenylendiglycin fällen. Aus viel Wasser umkrystallisieren, Sch.-P. 233°—235°. Durch 24-stündiges Stehenlassen des Dinitrils mit konz. kalter Schwefelsäure entsteht p-Phenylendiaminodiacetamid $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CONH}_2)_2$, das aus der auf Eis gegossenen schwefelsauren Lösung mit Soda ausfällt. Sch.-P. 270°—275° (Zersetzung).</p>			
<p>Einfacher gewinnt man das p-Phenylendiglycin durch 1-stündiges Kochen von 30 T. p-Phenylendiamin + 42 T. Cyankalium + 45 T. Formaldehyd (40%) unter Rückfluß oder durch Kochen der aus 11 T. p-Phenylendiamin, 15 T. Formaldehyd und 100 T. Wasser erhaltenen bläulichen Anhydroverbindung (Sch.-P. 235°) mit 14 T. Cyankalium bis zur klaren Lösung und zum Aufhören der Ammoniakentwicklung. Kalt fällt man das Diglycin mit Salzsäure.</p>			
570	DRP. 221 301	$\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$  $= \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S} = 230.$ $\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$	DRP. 205 037
<p>10 T. p-Nitroacetanilid mit 500 T. Bisulfitlösung (40%) 1 St. kochen, die Lösung eindampfen, bis das Glaubersalz zu krystallisieren beginnt, mit Sprit fällen und dem Salzgemenge mit heißem Sprit die p-Acetylamino-phenylsulfaminsäure entziehen. — Ebenso aus Benzoyl-p-nitranilin die p-Benzoylamino-phenylsulfaminsäure und aus 1-Benzoylamino-4-nitro-6-toluol die 3-Methyl-4-benzoylamino-phenylsulfaminsäure. — Die Säuren geben Halogensubstitutionsprodukte, aus denen halogenisierte Diamine erhalten werden können; beim Kochen mit Alkali erhält man unter bloßer Verseifung der Acetylgruppe z. B. Anilinsulfaminsäure, die sich diazotieren läßt. Diazobenzolsulfaminsäure gibt mit Säuren p-Aminodiazobenzol.</p>			
571	DRP. 205 037	N_2Cl  $= \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3\text{Cl} = 155.$ NH_2	
<p>15 T. Acetyl-p-phenylendiamin wie üblich diazotieren und die Lösung mit 30 T. Salzsäure 1 St. auf 70° erhitzen, bis eine Probe mit einer sodaalkalischen Lösung von β-Naphtholdisulfosäure R in der Kälte keinen Farbstoff gibt.</p>			
572	DRP. 15 272	NCl  NCl <p>oder</p>  $= \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_2 = 174.$	Z. f. Farbenind. 1907, 289: Azophenin- bildung
<p>p-Phenylendiaminchlorhydrat in wässriger Lösung mit Chlorkalklösung bis zur Gelbfärbung behandeln. Über Chinondiimid s. Ber. 37, 1494.</p>			

g) N—O.

NO—4 OH(Cu)	573	NH·CO·CH ₂ ·COCH ₃ —2 OCH ₃	197
NO ₂ —2 (4) OH	574—577	NH·CO·COOH—3 N ₂ Cl	584
NO ₂ —3 (4) OR	578—580	NH·CS·NH ₂ —4 OH	601
NO ₂ —2 O·CH ₂ ·COOH	581	NH·SO ₃ H—OR	602
NH ₂ —2 (3) (4) OH	551, 582—589	NR ₂ —3 OH	603—606, 2263
NH ₂ —4 OR	589—591	N(C ₂ H ₅)(COCH ₃)—4 O·COCH ₃	607
NH ₂ —4 O·CH ₂ ·CH ₂ ·NH ₂	592	NR ₂ ·Säurerest—4 OH	609
NH ₂ —4 O·CH ₂ ·CH ₂ ·NR ₂	592	N:CH ₂ —4 OH	1340
NH·R—2 (3) (4) OH	593—600	N:CO—4 OR	137
NHR—4 OR	598	N(NO)(OH)—OH	139
NH·COCH ₃ —O·CH ₂ ·CH:CH ₂	600	N ₂ Cl—4 O·COCH ₃	608

573	DRP. 25 469 Ber. 21, 429	<p style="text-align: center;">  p-Nitrosophenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = 123$. </p> <p>20 T. kryst. Kupfersulfat in 120 T. Wasser lösen, mit 10 T. Phenol + 7 T. Nitrit (in wenig Wasser gelöst) unter Rühren auf 40° erwärmen, bis Probe angesäuert keine salpetrige Säure mehr entwickelt. Kalt das gebildete Nitrosophenolkupfer mit Schwefelsäure zerlegen, Nitrosophenol abfiltrieren. Die Bildung des Nitrosophenols aus Nitrosylchlorid und Magnesiumphenyl ist in Gazz. chim. ital. 39, I, 659 beschrieben.</p>
574	DRP. 43 515 Ann. 147, 71	<p style="text-align: center;">  o- und p-Nitrophenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3 = 139$. </p> <p>Ein Salz der o-Nitrophenol-p-sulfosäure im Emaillekeßel mit Destillieransatz (Ölbad) mit der berechneten Menge Schwefelsäure (60°) auf 150° erwärmen, überhitzten Wasserdampf einleiten; o-Nitrophenol destilliert über. — Vgl. F. P. 499 302.</p>
575	DRP. 70 718	<p>o- bzw. p-Nitrophenol wie [635] durch Verseifung von in Schwefelkohlenstoff gelöstem o- bzw. p-Nitrophenetol mit Aluminiumchlorid.</p>
576	DRP. 91 314 Ber. 19, 1833; 25, 3531	<p>100 T. Phenol in 1000 T. Wasser und 42 T. Ätznatron lösen, Dampf einleiten, allmählich 210 T. Toluol-p-sulfochlorid zusetzen und weiter erwärmen. Wenn der Überschuß des Sulfochlorides zersetzt ist, kalt den Toluol-p-sulfosäurephenylester abfiltrieren, waschen, trocknen. Sch.-P. 94°—95°. Eine fein pulverisierte Mischung von 100 T. dieses Esters mit 100 T. K-Salpeter bei 10°—25° in kleinen Portionen in 1000 T. Schwefelsäure (66°) eintragen, o-Nitrotoluol-p-sulfosäure-p-nitrophenylester $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$</p> <p>absaugen, waschen, trocknen. Sch.-P. 115°. 100 T. dieses Esters in der wässrigen Lösung von 30 T. Ätznatron suspendieren bis zur Lösung (Verseifung), auf 100° erhitzen, das Gemenge von p-Nitrophenol und o-Nitrotoluol-p-sulfosäure abfiltrieren. Auch bei Verwendung von Benzolsulfochlorid, Toluol-o-sulfochlorid, Naphthalin-1-sulfochlorid oder Naphthalin-2-sulfochlorid wird p-Nitrophenol gewonnen.</p>
577	DRP. 116 790 Ber. 32, 3486	<p>100 T. Ätzkalipulver mit 30 T. Nitrobenzol erwärmen, Temperatur bei 40°—50° halten, nach 4 St. die pulverige, rote Masse unter Kühlung in 770 T. Wasser eintragen, kalt das ungelöste o-Nitrophenolkalium abfiltrieren, in Wasser lösen, durch Einblasen von Dampf vom überschüssigen Nitrobenzol befreien, die Lösung mit Mineralsäure eben übersättigen und aus dem abgeschiedenen, bald erstarrenden Öl mit Dampf das o-Nitrophenol übertreiben. Im Rückstand sind geringe Mengen der p-Verbindung. — Analog m-Nitro-o-kresol aus m-Nitrotoluol, 2-Nitro-6-chlorphenol aus m-Nitrochlorbenzol und 2, 4-Dinitrophenol aus 1, 3-Dinitrobenzol.</p>
578	DRP. 72 17	<p style="text-align: center;">  m- und p-Nitrophenylalkyläther </p> <p>Die Alkyläther der Nitrophenole werden durch Einwirkung von Bromalkyl auf Nitrophenolkalium erhalten.</p>
579	DRP. 95 965 Zusatz zu DRP. 91 314	<p>2 T. metallisches Natrium in 200 T. abs. Sprit lösen, mit 20 T. des nach [576] erhaltenen o-Nitrotoluol-p-sulfosäure-p-nitrophenylesters einige Stunden unter Rückfluß kochen, Sprit abtreiben und das p-Nitrophenetol $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ mit Dampf übertreiben. Als Rückstand bleibt eine Lösung des Na-Salzes der o-Nitrotoluol-p-sulfosäure.</p>
580	DRP. 98 637	<p>m-Nitroanisol vom Sch.-P. 37°—38° und p-Nitroanisol vom Sch.-P. 51°—52° durch Eliminierung der Amidogruppe aus 2-Methoxy-4-Nitroanilin bzw. 2-Methoxy-5-Nitroanilin.</p>

581	DRP. 55 506 J. pr. 20, 145; 20, 283; 55, 122	$\text{o-Nitrophenoxylessigsäure} \quad \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} = \text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_5 = 197.$
<p>Je 1 Mol. o-Nitrophenol und Chloressigsäure mit genau 2 Mol. Ätznatron, gelöst in möglichst wenig Wasser, unter Rückfluß 10—11 St. im Wasserbad erwärmen, kalt filtrieren, Filtrat mit HCl fällen, Niederschlag aus HCl-haltigem Wasser umkrystallisieren. Sch.-P. 157°. In Wasser schwer löslich, mit Dampf nicht flüchtig.</p>		
582	DRP. 44 792 A. P. 403 678 F. P. 190 096 Ber. 11, 2101	$\text{m-Aminophenol} \quad \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{OH} = \text{C}_6\text{H}_7\text{NO} = 109.$
<p>20 T. Ätznatron + 4 T. Wasser schmelzen, bei 270° 10 T. scharf getrocknete m-Aminobenzolsulfosäure eintragen, 1 St. auf 280°—290° erhitzen, die kalte Schmelze in Wasser lösen, mit Salzsäure ansäuern, von Harzen abfiltrieren, Filtrat mit Soda oder Bicarbonat fällen, mit Äther extrahieren. Aus Wasser harte Nadeln. Sch.-P. 121°. Leicht in Alkoholen löslich (bildet übersättigte Lösungen). In Benzol schwer, in Ligroin unlöslich.</p>		
583	DRP. 49 060 F. P. 198 290, 198 178 Ber. 11, 2101	<p>10 T. Resorcin + 6 T. Salmiak + 20 T. Ammoniak (10%) (oder 12 T. Salmiak + 14 T. kryst. Na-Acetat + 30 T. Wasser) 12 St. im Autoklaven auf 200° erhitzen. Mit Salzsäure ansäuern, unverändertes Resorcin mit Äther extrahieren, wässrige Flüssigkeit mit Soda sättigen, bis zur Krystallisation eindampfen. Völlig luftbeständig.</p>
584	DRP. 77 131 Ber. 11, 210; 18, 963	<p>18 T. m-Phenylenoxaminsäure in 100 T. Wasser und 15 T. Soda lösen, + 7 T. Nitrit, mit Eis kühlen, die Lösung einfließen lassen in eine mit Eis gekühlte Mischung von 50 T. Wasser und 25 T. Schwefelsäure. Nach einigen Stunden diese Lösung der m-Diazophenylenoxaminsäure auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmen, kochen, fast zur Trockne dampfen, mit Kreide neutralisieren, filtrieren, das m-Aminophenol aus der Lösung ausäthern; oder besser: Das Filtrat stark eindampfen, das Glaubersalz mit Sprit fällen, Sprit abdestillieren, m-Aminophenol im Vakuum destillieren.</p>
585	DRP. 83 433	$\text{p-Aminophenol} \quad \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{OH} = \text{C}_6\text{H}_7\text{NO} = 109.$
<p>10 T. Phenylhydroxylamin in 200 T. konz. Schwefelsäure + 200 T. Eis lösen, auf 1000 T. verdünnen, filtrieren, 1 St. kochen, mit 225 T. Soda neutralisieren, mit Benzol ausschütteln, Lösungsmittel abdunsten, Krystalle abfiltrieren. — Die quantitative Bildung von Aminophenolen durch reduktive Spaltung von Oxyazobenzolen mittels Phenylhydrazin ist in Ber. 38, 2752 (vgl. Soc. chim. Roma 1905, 114), beschrieben.</p>		
586	DRP. 82 426	<p>15 T. p-Dioxyazobenzol + 30 T. Wasser als Paste unter Rückfluß in eine siedende Lösung von 10 T. Zinnchlorür in 50 T. roher Salzsäure eintragen; allmählich 6 T. metallisches Zinn zugeben, erwärmen bis entfärbt, auf dem Wasserbade konzentrieren, Rückstand mit dem doppelten Volumen roher Salzsäure versetzen, Krystallbrei absaugen, mit Salzsäure waschen. Oder: 107 T. p-Azophenol (p-Dioxyazobenzol) in 500 T. Wasser und 120 T. Ätznatron lösen, bei 80° allmählich 90 T. Zinkstaub (80%) zusetzen, die entfärbte Masse mit Salzsäure schwach ansäuern, filtrieren; das Filtrat enthält salzsaures p-Aminophenol.</p>
587	DRP. 95 755 E. P. 5697/97 F. P. 264 511	<p>2,1 T. Oxyazobenzol + 3 T. Schwefelnatrium + 1,1 T. Ätznatron auf 180° erhitzen, Wasser zusetzen, bis die gelbe Färbung verschwunden ist, eindampfen, die trockene Masse in Wasser lösen und das p-Aminophenol mit Säure ausfällen. Auf gleiche Weise kann auch p-Nitrophenol zu p-Aminophenol und o-Nitrophenol zu o-Aminophenol reduziert werden.</p>
588	DRP. 96 853 F. P. 274 728, 275 862 Ber. 29, 2935	<p>30 T. Nitrobenzol in 250 T. konz. Schwefelsäure lösen, bei 50°—80° innerhalb 4 St. 50 T. Zinkstaub eintragen, 10 St. Temperatur halten, auf Eis gießen, aus dem Rückstand und dem Filtrat das p-Aminophenol abscheiden. — Analog 2-Oxy-5-aminobenzoesäure aus m-Nitrobenzoesäure und ein Diaminodioxyanthrachinon aus Dinitroanthrachinon.</p>

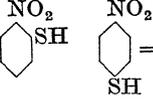
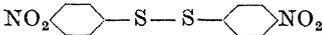
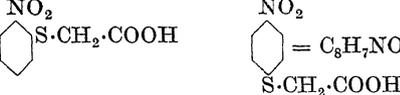
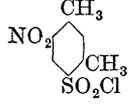
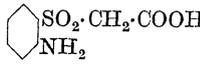
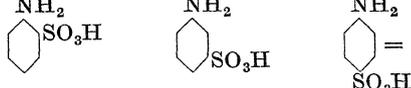
589	DRP. 205 415 F. P. 397 524	50 T. p-Chlorphenol, 400 Vol.-T. Ammoniak und 8 T. Kupfersulfat wie [618, 554 usw.] 12 St. auf 140° erhitzen, ansäuern, Dampf einleiten und im Rückstand die Base mit Sulfat und Soda fällen. — Ebenso erhält man Monoäthyl-p-aminophenol aus 130 T. p-Chlorphenol, 270 T. Monoäthylaminlösung (33%) und 2 T. Kupfersulfat in 10 St. bei 135°. Ansäuern, Dampf einleiten, einengen und die Base als Sulfat abscheiden. Die Base bildet aus Wasser weiße Krystalle, Sch.-P. 100°. Die Nitroverbindung ist ölig.
590	DRP. 69 006 DRP. 48 543 DRP. 72 173	<p style="text-align: center;">p-Aminophenyläthyläther  = C₈H₁₁NO = 137.</p> <p>14,3 T. salzsaures p-Aminophenol in 100 T. Wasser lösen, 13,6 T. Acetat und 10,6 T. Benzaldehyd zusetzen, stehen lassen, nach einiger Zeit die gebildete Essigsäure mit Natronlauge neutralisieren, nach 1 St. die Benzylidenverbindung abfiltrieren. 12 T. der Benzylidenverbindung + 10 T. Spirit (95%) + 6,5 T. Bromäthyl + 6,8 T. Natronlauge (35,6%) im Autoklaven 3 St. auf 100° erhitzen. Die Benzylidenverbindung des Äthyläthers bildet gelbliche derbe Prismen, ist in Wasser unlöslich, in Spirit und Eisessig leicht, in Äther und Benzol sehr leicht löslich. Mit Säuren (Salz- oder Schwefelsäure) versetzen, Dampf einleiten, Benzaldehyd vertreiben, Lösung filtrieren, p-Phenetidin als salz- oder schwefelsaures Salz abscheiden.</p>
591	DRP. 48 543	13,7 T. p-Aminophenol diazotieren, die Diazolösung mit der sodaalkalischen Lösung von 9,5 T. Phenol kombinieren, das quantitativ abgeschiedene Dioxyazobenzol (10 T.) in 50 T. Alkohol und 1,66 T. Ätznatron gelöst mit 4,6 T. Bromäthyl 10 St. unter Druck bei 150° behandeln, Alkohol abdestillieren, Natriumbromid mit Wasser, unangegriffenes Ausgangsmaterial mit verdünnter Natronlauge extrahieren und das Diäthylidioxyazobenzol mit Zinn und Salzsäure reduzieren. Alkalisch stellen, das p-Aminophenol mit überhitztem Wasserdampf übertreiben.
592	DRP. 88 502	<p style="text-align: center;">p-Amidophenyl-ω-aminoäthyläther  = C₈H₁₂N₂O = 152.</p> <p>p-Nitrophenolkalium mit Bromäthylamin kondensieren und die entstandene Verbindung reduzieren. Aus p-Nitrophenyl-β-bromäthyläther mit Dimethylanilin und darauf folgende Reduktion wird p-Aminophenyl-ω-dimethylaminoäthyläther und aus o-Nitrophenyl-β-bromäthyläther mit Piperidin und darauffolgende Reduktion o-Aminophenyl-ω-pentamethylenaminoäthyläther gewonnen.</p>
593	DRP. 48 151 Zusatz zu DRP. 44 792	<p style="text-align: center;">m-Monoalkylaminophenol </p> <p>10 T. monomethylanilin-m-sulfosaures Natron + 25 T. Ätzkali 10 St. bei Luftabschluß auf 200°—220° erhitzen. Schmelze in Wasser lösen, ansäuern, filtrieren, Filtrat mit Soda fällen, Niederschlag mit Äther oder Benzol ausschütteln, Lösungsmittel verdunsten, zäh-öligem Rückstand durch Umlösen reinigen. In Ligroin unlöslich, in Wasser schwer, in Spirit, Benzol, Äther leicht löslich. — Analog m-Äthylaminophenol. Produkt durch Destillation reinigen, gelbe Krystallmasse aus Benzol + Ligroin umkrystallisieren. Federförmige Krystalle, Sch.-P. 62°. — Über die Gewinnung des Monomethyl-m-aminophenols aus m-Aminophenol, Jodmethyl und Ätzkali im Rohr (Ausbeute 49%) siehe Chem.-Ztg. 1912, 389.</p>
594	DRP. 76 419	20 T. m-phenylenoxaminsaures Natrium + 11—12 T. Bromäthyl + 20 T. Spirit im Autoklaven 6—8 St. auf 120°—150° erhitzen, Spirit abdestillieren, den Rückstand mit kaltem Wasser extrahieren, Rückstand mit der gleichen Menge Schwefelsäure und der 3—4-fachen Menge Wasser kochen, verseifen, Wasser z. T. abdestillieren, die erhaltene stark schwefelsaure Lösung von Monoäthyl-m-phenylendiamin-sulfat eiskalt mit der berechneten Menge Nitrit versetzen und bei zum Aufhören der Stickstoffentwicklung langsam erwärmen und das m-Äthylamidophenol durch Neutralisieren mit Soda oder Kreide in Freiheit setzen. An Stelle von Bromäthyl kann auch 20 T. äthylschwefelsaures Natrium und 2—5 T. Soda verwendet werden. — Analog: m-Methylamino-, m-Propylamino-, m-Butylamino- und m-Amylaminophenol.

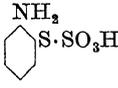
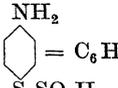
595	DRP. 82 765	18,9 T. Aminophenolsulfosäure IV [940] mit 5,6 T. Ätzalkali in wässriger Lösung neutralisieren, auf 200 T. verdünnen, mit 18,5 T. äthylschwefelsaurem Natrium (80%) im Autoklaven 8—10 St. auf 170°—180° erhitzen, kalt mit Soda fällen, m-Monoäthylaminophenol wie üblich reinigen.
596	DRP. 260 234 — DRP. 49 060, 205 415	55 T. Hydrochinon, 34 T. Methylaminchlorhydrat, 34 T. Natriumäthylat (bzw. die äquivalente Menge Ätznatron und 200 T. Sprit [96%]) im Autoklaven 5—20 St. auf 200° bis 250° erhitzen, kalt mit verdünnter Schwefelsäure ansäuern, die Hydrochinonreste ausäthern und das Sulfat des p-Methylaminophenols (Metol) abscheiden. — Ebenso aus 55 T. Hydrochinon mit 55 T. wässriger Methylaminlösung (33 1/3%) in 6 St. bei 200° oder trocken aus 55 T. Hydrochinon, 34 T. salzsaurem Methylamin und 72 T. Krystallsoda in 7 St. bei 250°. Auch mit Zusatz von Chlorzink oder Chlorcalcium.
597	DRP. 208 434	50 T. technisches Metol (mit 8—12% p-Aminophenol verunreinigt) in 1000 T. Wasser lösen, mit 10 T. Kaliumacetat und 5 T. Benzaldehyd schütteln, nach 1 St. das gebildete Benzyliden-p-aminophenol (5—7,5 T.) abfiltrieren und das Filtrat auf reines Metol verarbeiten.
598	DRP. 230 043 und	p-Oxyphenyläthylamin erhält man aus 16,5 T. p-Methoxyphenylacetaldoxim in Spritlösung mit 700 T. 2 1/2%igem Na-Amalgam über das p-Methoxyphenyläthylamin (Öl) durch dessen Spaltung mit konz. Mineralsäuren; diese und ähnliche Körper, z. B. der nach DRP. 234 795 erhaltene p-Äthoxyphenyläthylalkohol , dienen als Arzneimittel.
599	DRP. 233 551 — Ber. 42, 2372	
600	DRP. 310 967	Acetyl-p-aminophenolallyläther : Durch Acetylierung von p-Aminophenolallyläther in essigsaurer Lösung. — N-acyl-p-aminophenole: DRP. 316 902 und 318 803 .
601	DRP. 138 104 — Ber. 16, 375	$\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ <p style="text-align: center;">p-Oxyphenylthioharnstoff  = C₇H₈N₂OS = 168.</p> <p style="text-align: center;">Rhodanwasserstoffsäure auf p-Aminophenol einwirken lassen.</p>
602	Anm. G. 36 786, Kl. 12 q 20. 3. 13 Scheiblin & Kunz	<p style="text-align: center;">Oxyalkylphenylsulfaminsäure C₆H₄ $\begin{matrix} \text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{H} \\ \text{OR} \end{matrix}$</p> <p style="text-align: center;">Nitrophenylalkyläther mit sauren Sulfiten evtl. unter Zusatz neutraler Sulfite behandeln.</p>
603	DRP. 44 002 — Ber. 19, 200	<p style="text-align: center;">m-Dialkylaminophenol </p> <p>m-Aminodimethylanilin diazotieren, im Wasserbad bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmen, sodaalkalisch stellen, ausäthern, Äther verdunsten, rückbleibendes m-Dimethylaminophenol im Vakuum oder im Kohlensäurestrom destillieren. Aus Benzol oder Ligroin umkrystallisieren. Sch.-P. 86°. Oder: 1 T. salzsaures m-Aminophenol mit 3 T. Methylalkohol im Autoklaven 8 St. auf 170° erhitzen, überschüssigen Methylalkohol abdestillieren, Rückstand sodaalkalisch stellen, mit Äther extrahieren, weiter reinigen wie oben. — Analog gewinnt man auch m-Diäthylaminophenol, wobei nach der Destillation im Kohlensäurestrom zur Entfernung des die Krystallisation verhindernden m-Monoäthylaminophenols in Essigsäure gelöst und mit Soda fraktioniert gefällt wird, bis die Öltröpfchen in Berührung mit einem m-Diäthylaminophenolkrystall erstarren, dann filtrieren, Filtrat mit Soda völlig ausfällen, Niederschlag aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Petroläther umkrystallisieren.</p>
604	DRP. 44 792 A. P. 403 678 F. P. 190 096	Wie [582] aus Dimethylaminobenzol-m-sulfosäure durch Alkalischmelze. Zur Reinigung wird das rohe m-Dimethylaminophenol im Kohlendioxidstrom bei 265°—268° fraktioniert destilliert und aus Benzol umkrystallisiert. Leicht löslich in Sprit, Äther, Benzol, Salzsäure, Natronlauge. — Ebenso Diäthyl-m-aminophenol. Dieses destilliert bei 276°—281°. Löslichkeit und andere Eigenschaften wie Dimethyl-m-aminophenol.

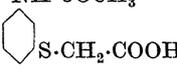
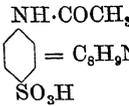
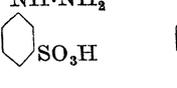
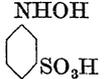
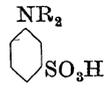
605	DRP. 82 765	21,7 T. Monomethylaminophenolsulfosäure (aus 1 Mol. Amido-phenolsulfosäure III [942] + 1 Mol. Ätzalkali in wässriger Lösung + 1 Mol. Jodmethyl im Autoklaven bei 100°—110°) in 150 T. Wasser suspendieren, + 5,6 T. Ätzalkali in wässriger Lösung + 16,8 T. methylschwefelsaures Natrium (80%) im Autoklaven 8—9 St. auf 170°—180° erhitzen. Isolierung des m-Dimethylamido-phenols wie [593, 594].
606	DRP. 49 060 — Lit. wie [583]	m-Dimethylamidophenol wie [583] aus 55 T. Resorcin + 40 T. salzsaurem Dimethylamin + 200 T. Dimethylaminlösung (10%). In Wasser unlöslich, in Ligroin schwer, in Äther, Sprit, Benzol leicht löslich. Aus Ligroin Krystallbüschel. Hat saure und basische Eigenschaften. — Ebenso Diäthyl-m-aminophenol, mit Diäthylamin. Durch fraktionierte Destillation reinigen.
607	DRP. 93 307	$\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{COCH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">Diacetyl-p-alkylaminophenol  = C₁₂H₁₅NO₃ = 221.</p> <p>1 T. p-Acetyläthylaminophenol mit 3 T. Essigsäureanhydrid kochen, dessen Überschuß abdestillieren, Rückstand ausäthern, mit verdünnter Natronlauge entsäuern, Äther abdunsten.</p>
608	DRP. 206 455	N_2Cl <p style="text-align: center;">Diazoaminophenolacetylverbindungen  = C₈H₇N₂O₂Cl = 184.</p> <p>Aminophenol diazotieren und bei gewöhnlicher Temperatur mit Acetat (bis zum Verschwinden der mineralischen Reaktion) und Essigsäureanhydrid verrühren. — Ebenso gewinnt man die in der Hydroxylgruppe acetylierte 1-Diazoamino-3-naphthol-3,6-disulfosäure. Die Verbindungen und die Farbstoffe spalten die Acetylgruppe leicht ab.</p>
609	DRP. 278 779 A. P. 1 144 141 E. P. 28 736/13 F. P. 467 085	$\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Säurerest}$ <p style="text-align: center;">p-Oxyphenyltrimethylammonsalze </p> <p>Man erhält sie ebenso wie das p-Dimethylaminophenol als Nebenprodukt bei der Herstellung von p-Monomethylaminophenol. N-Dimethyl-p-aminophenol wie p-Oxyphenyltrimethylammonium lassen sich aus Lösungen ihrer Salze gewinnen, wenn man diese mit Ferrocyanaten versetzt und stark ansäuert. Die beiden Substanzen unterscheiden sich dadurch, daß sich Dimethyl-p-aminophenol aus neutraler Lösung mit Ferrocyanat als schwerlösliches neutrales ferrocyanwasserstoffsaures Salz der Formel</p> $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \nearrow \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \searrow \text{OH} \end{array} \right)_4 \cdot \text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ <p>ausscheidet, während die Ammoniumbase in Lösung bleibt. Auf diese Weise kann man die Salze der tertiären und der Ammoniumbase rein abscheiden. Das Chlorhydrat der letzteren krystallisiert aus Alkohol, Sch.-P. 239°—240°, spaltet im Vakuum destilliert Chlormethyl ab und gibt quantitativ Dimethyl-p-aminophenol.</p>

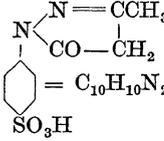
h) N—S.

NO ₂ —2 (4) SH	610	NHR—3 SO ₃ H	622, 623
NO ₂ —2 (4) S·CH ₂ ·COOH	611	NH·COCH ₃ —3 S·CH ₂ ·COOH	624
NO ₂ —SO ₂ Cl	612	NH·COCH ₃ —SO ₂ Cl	625
NO ₂ —3 SO ₃ H	619	NH·COCH ₃ —3 (4) SO ₃ H	626—628
NO ₂ —2 SO ₂ ·CH ₂ ·COOH	2031	NH·NH ₂ —3 (4) SO ₃ H	629
NH ₂ —2 SH	613	NHOH—3 SO ₃ H	630
[NH ₂ —2 S·CH ₂ ·COOH] Anhydr.	2148	NR ₂ —2 (3) (4) SO ₃ H	623, 631
NH ₂ —2 SO ₂ ·CH ₂ ·COOH	614	NR ₂ —S·SO ₃ H	
NH ₂ —2 (3) (4) SO ₃ H	127, 615—620	Pyrazolon—4 SO ₃ H	633
NH ₂ —2 (4) S·SO ₃ H	621	N: N—2 S	621

610	DRP. 228 868	<p>o- und p-Nitrothiophenol  = C₆H₅NO₂S = 155.</p> <p>30 T. feingepulvertes p, p'-Dinitrophenyldisulfid</p> 
<p>Ber. 41, 2269; 42, 3463; 45, 2424 J. pr. 41, 199</p>		<p>mit 80 T. Sprit, 8—10 T. Ätznatron und einer durch Sättigen von 2,6—3 T. Ätznatron mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Menge Natriumsulfhydrat auf dem Wasserbade erwärmen. Die goldgelben Blätter des Na-Salzes vom p-Nitrothiophenol filtrieren und mit Salzsäure zerlegen. — Ebenso o-Nitrothiophenol aus o, o'-Dinitrophenyldisulfid.</p>
611	DRP. 199 619	<p>o- und p-Nitrophenylthioglykolsäure</p>  = C ₆ H ₇ NO ₄ S = 213.
<p>M. f. Ch. 28, 247</p>		<p>15,7 T. p-Nitrochlorbenzol in Sprit (80%) heiß lösen, 9,2 T. Thioglykolsäure zugeben, allmählich mit einer Lösung von 8 T. Ätznatron in 60 T. Wasser versetzen, 2 St. unter Rückfluß kochen, Sprit abdestillieren, von wenig p, p'-Dichlorazobenzol abfiltrieren und die p-Nitrophenylthioglykolsäure im Filtrat ausfällen. Aus Sprit oder Wasser gelbe Nadeln vom Sch.-P. 152°. — Ebenso o-Nitrophenylthioglykolsäure vom Sch.-P. 157° aus o-Nitrochlorbenzol. Statt vom o-Nitrochlorbenzol kann man auch vom o-Dinitrobenzol ausgehen.</p>
612	DRP. 89 997	<p>Nitrobenzolsulfochlorid  = C₆H₄ClNO₂S = 221.</p>
<p>Ber. 4, 356 Z. f. Ch. 1871, 321</p>		<p>75 T. Nitrobenzol mit 150 T. Schwefelsäurechlorhydrin erhitzen, bis die Chlorwasserstoffentwicklung beendet ist, auf Eis gießen, Nitrobenzolsulfochlorid abfiltrieren, waschen. In der Mutterlauge ist etwas Nitrobenzolsulfosäure gelöst. — Analog: o-Nitrotoluol-p-sulfochlorid aus o-Nitrotoluol, p-Nitrotoluol-o-sulfochlorid aus</p>
<p>p-Nitrotoluol, Nitroxylsulfochlorid</p>		 aus Nitro-m-xylo! und Chlornitrobenzolsulfochlorid C ₆ H ₃ Cl·NO ₂ ·SO ₂ Cl aus m-Chlornitrobenzol.
613	<p>Anm. C. 21 467, Kl. 12 q 15. 8. 12 Claasz</p>	<p>o-Aminothiophenol  = C₆H₇NS = 125.</p>
<p>o, o'-Dinitrodiphenylsulfid sauer reduzieren. Vgl. Ber. 12, 2359; 20, 2259; 45, 1029; J. pr. 66, 551;</p>		
614	DRP. 269 337	<p>o-Aminophenylsulfoessigsäure  = C₆H₉NO₄S = 215.</p>
<p>50 T. o-Nitrophenylsulfoessigsäure mit 15 T. Kochsalz in 100 T. kaltem Wasser verrühren, 60 T. feine Eisenspäne zugeben, selbsterwärmtes Gemenge 2 St. auf 80°—90° erwärmen, natronalkalisch vom Eisen filtrieren, kalt mit Salzsäure fällen. Ölige, bald kristallinische Abscheidung aus Äther reinigen.</p>		
615	DRP. 71 556	<p>Anilin-o-, m-, p-sulfosäure</p>  = C ₆ H ₇ NO ₃ S = 173.
<p>Anilin-p-sulfosäure (Sulfanilsäure) wie [163] erhaltbar durch Schütteln von Anilin mit Schwefelsäure (66°) und Infusorienerde.</p>		

616	DRP. 84 141 Ber. 8, 1095	<p>p-Bromacetanilid + Schwefelsäure (66°) in molekularen Mengen zusammen erhitzen, bis die flüssige Masse erstarrt. Weiter auf 170° bis 180° erhitzen, bis Probe sodalöslich ist. Aus heißem Wasser farblose Krystalle der p-Bromanilin-o-sulfosäure. 126 T. von dieser in 1500 T. Wasser und 150 T. Natronlauge (40°) gelöst mit 100 T. Zinkstaub kochend reduzieren, vom Zink abfiltrieren, das Filtrat bis zur Krystallhautbildung eindampfen, Na-Salz der Anilin-o-sulfosäure abfiltrieren. (Nach Ber. 30, 654 und 2274 entsteht die Sulfosäure auch aus Schwefeldioxyd und Phenylhydroxylamin über die primär gebildete Phenylsulfaminsäure.)</p>
617	DRP. 113 784 Ber. 23, 1912	<p>Anilin-p-sulfosäure: 100 T. Anilin mit 200 T. Natriumpolysulfat $\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2$ einige Stunden bis zur Staubtrockne auf 200° erhitzen, mit wenig kaltem Wasser auslaugen und die zurückbleibende Sulfanilsäure aus heißem Wasser umkrystallisieren. Das Na-Salz gewinnt man unmittelbar durch Neutralisieren der sulfathaltigen Reaktionsmasse mit Kalkmilch und Eindampfen der vom Gips abfiltrierten Lauge.</p>
618	DRP. 205 150 DRP. 145 604, 148 749 Ber. 24, 3805	<p>85 T. Chlorbenzol-p-sulfosäure mit 400 T. Ammoniak (25%) und 5 T. Kupferchlorid 12 St. im Autoklaven auf 170° erhitzen, sodaalkalisch das Ammoniak abtreiben, filtrieren und das Filtrat eindampfen. 80% Ausbeute an Sulfanilsäure.</p>
619	DRP. 281 176 J. pr. 89, 70	<p>7,8 T. Benzol innerhalb 5—6 St. bei 50°—100° mit 23 T. Monohydrat sulfurieren, innerhalb 2 St. bei 90°—100° 9 T. Salpetersäure (43°) zufließen lassen, Nitriergemisch in 100 T. Wasser einrühren, aufkochen, 2,5 T. Magnesiumoxyd zugeben, bis zur neutralen Reaktion auskalken, vom Gips abfiltrieren, Filtrat eindampfen bis zum spez. Gewicht der kalten Mutterlauge von 1,25 (nach beendigter Krystallisation). Die abfiltrierten Krystalle sind fast chemisch reines Magnesiumsalz der m-Nitrobenzolsulfosäure. Mutterlauge durch Kochen mit Eisenspänen reduzieren, warm mit etwas Magnesia das Eisen entfernen, abermals bis zum spez. Gewicht 1,25 der völlig kalten Lösung eindampfen, die abgedehnten Salze der m- und p-Aminobenzolsulfosäure abfiltrieren, aus der schließlich zurückbleibenden Lösung die o-Aminobenzolsulfosäure gewinnen.</p>
620	DRP. 287 756	<p>p- und m-Aminobenzolsulfosäure gewinnt man auch aus Benzol (1 T.), 3 T. Monohydrat oder Oleum (1,84), 2 T. Hydroxylaminsulfat und 3 T. Ferrisulfat oder Ferrosulfat oder Eisen, 3—4 St. im Wasserbad, dann bei 150° im Ölbad nach 1—1½ St., bis unter spontaner Temperaturerhöhung auf 200° Reaktion eintritt, worauf man noch einige Zeit auf 175° erhitzt und kalt mit Wasser verdünnt.</p>
621	DRP. 120 504 E. P. 4792/00 DRP. 45 839, 120 560	<p>Anilin-o- und p-thiosulfosäure</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> NH_2  $\text{S} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ </div> <div style="text-align: center;"> NH_2  $\text{S} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ </div> </div> <p>= $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}_2 = 205$.</p> <p>100 T. salzsaures Anilin-o- bzw. -p-disulfid [1891] in 300—500 T. Wasser verteilen, mit Schwefeldioxyd sättigen, einige Zeit stehen lassen, kochen, dabei weiter Schwefeldioxyd einleiten, Schwefel abfiltrieren. Kalt erfolgt Abscheidung der Anilin-o- bzw. p-thio-sulfosäure in langen farblosen Nadeln. In saurer oder alkalischer Lösung gekocht erfolgt Rückbildung des Disulfides unter Schwefeldioxydabspaltung. Die p-Verbindung gibt mit Nitrit eine kuppelnde Diazoverbindung, die o-Verbindung Diazosulfid</p> <div style="text-align: right; margin-right: 50px;"> $\text{N}=\text{N}$  S </div> <p>(Ber. 21, 3104). — Vgl. Anm. C. 22 530, Kl. 12 q: Schwefelhaltige Basen aus Aminen mit freier p-Stellung Formaldehyd, Alkalithiosulfat und Säuren; geben, auf 150°—215° erhitzt, solange H_2S entweicht, diazotierbare Basen für echte Baumwollfarbstoffe.</p>
622	DRP. 48 151 Zusatz zu DRP. 44 792	<p>Monoalkylanilin-m-sulfosäure</p> <div style="text-align: center;"> NHR  SO_3H </div> <p>Monomethylanilin-m-sulfosäure: 10 T. Monomethylanilin unter 60° in 20 T. Oleum (23%) eintragen, dann unter Kühlung + 30 T. Oleum (75%). Bei 40° einige Zeit stehen lassen, weiter wie [631] behandeln. — Analog Monoäthylanilin-m-sulfosäure.</p>

623	DRP. 295 104 Zusatz zu DRP. 293 101	Monoäthylanilinsulfosäure erhält man auch durch Sulfierung von 75 T. in 40 T. Monohydrat gelöstem Äthylanilin mit 30 T. Oleum (80%) bei 150°—170°, ebenso auch eine Äthylaminonaphthalinsulfosäure und Diäthylaminobenzol- bzw. Diäthylaminonaphthalin-o- und -p-sulfosäure , z. B. aus 90 T. p-aminobenzolsulfosaurem Natrium in 300 T. Wasser, 12 T. gebrannter Magnesia und 95—100 T. Bromäthyl in 6—8 St. bei 80°—100°.
624	DRP. 244 615 Zus. zu 243 087 u. 241 910	m-Acetaminophenylthioglykolsäure $\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$  $= \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S} = 225.$ Wie z. B. [155 ff; 518 ff] aus Acet-m-phenyldiamin.
625	DRP. 170 045	Acetaminobenzolsulfochlorid $\text{C}_6\text{H}_4 \frac{\text{NH}\cdot\text{COCH}_3}{\text{SO}_2\text{Cl}} = \text{C}_8\text{H}_9\text{ClNO}_3\text{S} = 233.$ Aus Acetanilid und Chlorsulfonsäure oder Acetaminobenzolsulfosäure und Phosphor-pentachlorid.
626	DRP. 92 796	Acetaminobenzol-p- und -m-sulfosäure  $= \text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_4\text{S} = 215.$ Herstellung von reiner Acetsulfanilsäure als Na-Salz: 1 T. sulfanilsaures Natrium mit 1 T. Eisessig unter Rückfluß 6—8 St. sieden, überschüssige Essigsäure abdestillieren, Rückstand in möglichst wenig heißem Wasser lösen, Lösung filtrieren, mit Alkohol (98%) in der Kälte fällen, Niederschlag mit starkem Alkohol waschen und trocknen.
627	DRP. 101 777	53,5 T. p-Bromacetanilid + 250 T. Wasser + 63 T. neutrales Natriumsulfit mehrere Stunden im Autoklaven auf 160°—200° erhitzen, zur Trockne dampfen und das Bromnatrium mit kochendem Sprit extrahieren. Es hinterbleibt Acetanilid-p-sulfosäure als Na-Salz, ein weißes Krystallpulver. In Wasser leicht, in Sprit, Äther, Chloroform usw. unlöslich. Die freie Säure ist nur in wässriger Lösung beständig.
628	DRP. 129 000	Acetylmetanilsäure: 23,3 T. metanilsaures Calcium (82,8%) in kaltgesättigter wässriger Lösung mit 12 T. Essigsäureanhydrid zur Trockne dampfen, aus der konzentriert wässrigen Kalksalzlösung mit Salzsäure das freie Acetylprodukt fällen. — Ebenso die Acetylderivate der Sulfanil-, o- und p-Toluidin-, m-Xylidin- und Nitro- <i>p</i> -cumidinsulfosäure.
629	DRP. 40 745 F. P. 183 805	Phenylhydrazin-m- und -p-sulfosäure $\text{NH}\cdot\text{NH}_2$  $= \text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3\text{S} = 188.$ Durch Reduktion der Diazobenzol-m- und -p-sulfosäure mit Zinnchlorür oder Schwefeldioxyd.
630	DRP. 84 138	Hydroxylaminbenzol-m-sulfosäure  $= \text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_4\text{S} = 189.$ Durch Reduktion von nitrobenzol-m-sulfosaurem Kalium mit Zinkstaub bei Gegenwart von Calciumchlorid wie [412].
631	DRP. 44 792 A. P. 403 678 F. P. 190 096	Dialkylanilin-m-sulfosäure  Dimethylanilin-m-sulfosäure: 10 T. Dimethylanilin in 65 T. Oleum (30%) gelöst auf 55°—60° erwärmen, bis Probe klar in Wasser und Alkali löslich ist. In Wasser gießen, auskalken und das Ca-Salz in das Na-Salz überführen. — Analog mit 10 T. Diäthylanilin und 70 T. Oleum (30%) bei 40°—50° die Diäthylanilin-m-sulfosäure.

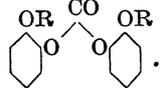
632	DRP. 120 504 Lit. wie [621] wässrige Lösung (Nitrosoderivat?).	Dimethylanilinthiosulfosäure $C_6H_4 N(CH_3)_2 S \cdot SO_3H = C_8H_{11}NO_3S_2 = 233$. Wie [621] aus 100 T. Dimethylanilindisulfid (Ber. 19, 1570). Die erhaltenen Dimethylanilinthiosulfosäure wird mit Nitrit gelbrot (Analog Diäthylanilinthiosulfosäure).
633	DRP. 176 954 Ann. 294, 232	1-p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon  $C_{10}H_{10}N_2O_4S = 254$. Durch Kondensation von Acetessigester mit Phenylhydrazin-p-sulfosäure. Wenn an Stelle von Phenylhydrazin-p-sulfosäure deren Isomere, Homologe, Analoge mit Acetessigester bzw. Oxalessigester kondensiert werden, erhält man die entsprechenden Pyrazolonsulfosäuren bzw. Pyrazolonsulfocarbonsäuren.

i) 0—0.

OH—2 OH (Alkaliverb.) 634—643, 970, 1156 OH—4 OH 644—647 O—O 25, 648, 649 OH—2 OR 650—653 OR—O·CH ₂ ·CH:CH ₂ 865	OH—3 O·COCH ₃ 654—656 OH—3 O·SO ₂ 657 [OH—O·COOH] Anhydr. 658 Resorcinbenzeinchlorid 659
--	---

634	DRP. 68 944 Derivate: Bull. Soc. chim. 1909, 501 u. 509.	o-Dioxybenzol  = $C_6H_6O_2 = 110$. Brenzcatechinabscheidung aus Lösungen durch Zusatz von Bleisulfatpaste und so viel verdünnter Natronlauge, daß schwach alkalische Reaktion besteht (Überschuß vermeiden). Brenzcatechinblei abfiltrieren, waschen und mit Schwefelsäure umsetzen. Die wässrige Phenollösung wird eingedampft, das Bleisulfat ist wieder verwendbar. Ebenso sind auch andere Polyoxybenzole abscheidbar. Bei Brenzcatechin kann an Stelle von Ätznatron auch Soda verwendet werden.
635	DRP. 70 718 Ber. 25, 3531 Ann. 210, 262	12 T. Aluminiumchlorid in 15 T. eisgekühltes Guajacol eintragen, einige Zeit ohne Kühlung stehen lassen, dann 2—3 St. auf 200°—230° erhitzen; Chlormethyl entweicht; Rückstand mit Wasser zersetzen, filtrieren, Filtrat ausäthern, Äther verdampfen. Als Rückstand bleibt völlig reines Brenzcatechin zurück. (Evtl. bei Gegenwart von 12 T. Xylol arbeiten.) — Ebenso entsteht Homobrenzcatechin aus Kresol.
636	DRP. 76 597	Durch Verschmelzen von o-Bromphenol oder o-Chlorphenol mit Ätzalkalien.
637	DRP. 80 817 E. P. 21 853/93 F. P. 243 303	o-Dioxybenzol-p-sulfosäure (gewonnen durch Alkalischemelze aus α -Phenoldisulfosäure [969]) mit Schwefelsäure (25—50%) im Autoklaven auf 180°—220° erhitzen, mit Wasserdampf etwas Phenol abtreiben und das Brenzcatechin ausäthern.
638	DRP. 81 209 E. P. 154/95 F. P. 244 052	Rohe konz. wässrige Lösung von Brenzcatechindisulfosäure [1155] oder deren Salzen für sich im Autoklaven 10—15 St. auf 200°—215° erhitzen. Kalt krystallisiert ein Teil aus; den Rest ausäthern und destillieren. S.-P. 240°. Evtl. noch vorhandenes Phenol bleibt beim Umkrystallisieren aus Benzol in diesem zurück. Sehr rein.
639	DRP. 84 828 A. P. 554 974	1 Mol. (17,3 T.) o-Brom- bzw. (12,85 T.) o-Chlorphenol mit 3 bis 4 Mol. (16 T.) Ätznatron (als Lauge vom spez. Gewicht 1,53) im Autoklaven offen auf 180°, dann geschlossen auf 250° (Chlorphenol 50° höher) erhitzen, 6—8 St. unter 5—8 Atm. Druck belassen, Masse in wenig Wasser lösen, mit Salzsäure ansäuern, filtrieren, ausäthern.

640	DRP. 167 211	Wie [651] aus o-Aminophenol. Produkt ausäthern.
641	DRP. 249 939 F. P. 437 281	130 T. o-Chlorphenol, 530 T. kryst. Strontiumhydroxyd und 500 T. Wasser 9 St. im Autoklaven auf 170° erhitzen, noch heiß mit 230 T. Schwefelsäure (60%) ansäuern, vom Strontiumsulfat abfiltrieren, das Filtrat eindampfen, äusäthern und das erhaltene Brenzcatechin destillieren. S.-P. 240° bis 245°.
642	DRP. 269 544 — DRP. 82 078 E. P. 17 200/11 F. P. 437 281	26 T. o-Chlorphenol, 130 Vol.-T. 5-fach normale Natronlauge (oder 8 T. Soda und 30 T. Wasser) und etwas Kupfersulfat oder im Kupferautoklaven 9 St. auf 190° erhitzen, ansäuern, Produkt ausäthern und im Vakuum destillieren. Ausbeute 83,5%. — Ebenso auch Bromphenol als Ausgangsmaterial verwendbar.
643	DRP. 164 666 — Ann. 174, 280	<p style="text-align: center;">o-Dioxybenzolalkaliverbindung</p> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center;">   </div> <p>Eine 33%ige Lösung von 11 T. Brenzcatechin mit einer konz. wässrigen Lösung von 2,8 T. Ätzkali oder 3,45 T. Pottasche bzw. 2 T. Ätznatron versetzen. Die Alkaliverbindung krystallisiert aus. — Dioxybenzol-di-p- und o-amino-(bzw. -2, 5-dianilido-di-p- und m-)benzoesäure (Additionsverbindungen) sind in J. pr. Chem. 1914, 467 beschrieben.</p>
644	DRP. 81 068	<p style="text-align: center;">p-Dioxybenzol</p> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center;">  $= C_6H_6O_2 = 110.$ </div> <p>1,2 T. Phenol in 75 T. Wasser + 2,5 T. Ätznatron lösen, allmählich 3 T. Kaliumpersulfat zugeben und I—2 Tage bei 40° stehen lassen. Kohlensäure einleiten, mit Wasserdampf die Phenolreste abtreiben, Rückstand mit verdünnter Salzsäure kochen, Hydrochinon ausäthern.</p>
645	DRP. 167 211	Wie [651] aus p-Aminophenol. Produkt ausäthern.
646	DRP. 269 544	Wie [642]. — 65 T. p-Chlorphenol, 600 Vol.-T. 10-fach normale Kalilauge im Kupferautoklaven (oder mit etwas Kupfer) 12 St. bei 195° rühren. Mit 450 Vol.-T. konz. Salzsäure (1,19) ansäuern, die Chlorphenolreste mit Dampf abtreiben und das Hydrochinon extrahieren. Ausbeute 74%. — Ebenso auch aus Bromphenol.
647	DRP. 249 939 F. P. 437 281	Wie [641] aus p-Chlorphenol mit 630 T. Bariumhydroxyd in 13 St. bei 170°—195°.
648	DRP. 189 178 F. P. 323 916	<p style="text-align: center;">Chinon</p> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center;">  oder  $= C_6H_4O_2 = 108.$ </div> <p>Durch Oxydation von Benzol mit Manganisalzen wie [25]. — Ebenso werden andere seitenkettenfreie Kohlenwasserstoffe oxydiert, wie Naphthalin zu Naphthochinon, Anthracen zu Anthrachinon, Phenanthren zu Phenanthrenchinon.</p>
649	Ann. D. 29 740, Kl. 12 o 22. 10. 13 d'Ans	Zur Gewinnung von Chinon behandelt man Hydrochinon mit Halogensauerstoffsäuren oder deren Salzen in Gegenwart von Verbindungen der Elemente der Vanadgruppe. — Über o-Chinon s. Ber. 37, 4605 u. 4744.
650	DRP. 95 339 E. P. 7233/87	<p style="text-align: center;">o-Oxyphenylmethyläther</p> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center;">  $= C_7H_8O_2 = 124.$ </div> <p>62 T. o-Anisidin in 400 T. Eiswasser und 140 T. Schwefelsäure (50%) lösen und mit 34,5 T. Nitrit in 100 T. Wasser diazotieren. Die Diazolösung eintropfen lassen in ein 140° heißes Gemisch von 550 T. konz. Schwefelsäure + 300 T. Wasser + 400 T. wasserfreiem Glaubersalz. Der Dampf reißt das Guajacol mit. Destillat aussalzen, Reste noch ausäthern. S.-P. etwas über 200°. Krystalle, Sch.-P. 30°.</p>

651	DRP. 167 211 F. P. 361 732 — F. P. 228 539 Ber. 33, 2547	500 T. o-Anisidin diazotieren, die Diazolösung in eine kochende Lösung von 600 T. Kupfersulfat in 600 T. Wasser einfließen lassen. Das Produkt geht mit Dampf über.
652	DRP. 94 947 A. P. 606 930 F. P. 267 165 — Ber. 10, 57, 868 DRP. 70 718 — Ber. 25, 3531	Zur Isolierung der hydroxylierten Phenoläther werden die Holzteeeröle mit fester Pottasche behandelt und die erhaltenen kristallinen Doppelverbindungen von K-Carbonat, z. B. mit Guajacol, Kreosot usw., abgeschieden. Die Verbindungen werden mit verdünnten Säuren oder nach mit Aluminiumchlorid [618] zerlegt, der betreffende hydroxylierte Phenoläther wird mit Dampf übergetrieben.
653	DRP. 305 281 — Ann. 147, 247; 327, 115	11 T. Brenzcatechin in Gegenwart von 15 T. Veratrol als Verdünnungsmittel mit Alkali- oder Erdalkalisalzen der Methylschwefelsäure oder mit 25 T. Kaliummethylsulfat, unter allmählicher Zugabe einer schwachen Base (Soda oder 25 T. Bicarbonat), so daß nur eine Hydroxylgruppe des Brenzcatechins methyliert wird, auf 160° bis 180° erhitzen. Angesäuert mit Dampf destillieren, im Destillat das Guajacol von dem unveränderten Veratrol trennen. Ausbeute an Guajacol 85%.
654	DRP. 103 857	<div style="text-align: center;">  m-Dioxybenzolmonoacetat $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3 = 152$. </div> <p>10 T. Resorcin + 2,2 Vol.-T. Essigsäureanhydrid + 1,8 Vol.-T. Eisessig 1½ St. bei 40° digerieren, ½ St. auf 45° erwärmen, vorsichtig Wasser zusetzen, den Eisessig im Kohlen säurestrom im Vakuum völlig abdestillieren. Im Rückstand ist reines Resorcimonoacetat, S.-P. 283°. Oder: 5 T. Resorcin in 7,5 Vol.-T. Eisessig lösen, bei 25° mit 3,5 Vol.-T. Acetylchlorid digerieren, zum Schluß 1 St. auf 40° erwärmen und wie oben aufarbeiten.</p>
655	DRP. 122 145	2 T. Resorcin mit 3 T. Resorcindiacetat 2 St. auf 170° erhitzen. Das erstarrende Öl besteht aus fast reinem Monoacetat. — Ebenso Pyrogallolmonoacetat aus gleichen Teilen Pyrogallol und Pyrogalloltriacetat [Ann. 107, 244]. Auch in Xylollösung ausführbar. — Über Resorcinfabrikation siehe Angew. Ch. 1887, II, 1.
656	DRP. 281 099	Zur Gewinnung eines reinen, fast geruchlosen Produktes wird aus dem Rohacetylierungsprodukt (hergestellt durch Erwärmen auf dem Wasserbade von 8 T. Resorcin + 7½ T. Essigsäureanhydrid + 2 T. Eisessig) die Hauptmenge der Essigsäure im Vakuum abdestilliert und der Rückstand ebenfalls im Vakuum bei etwa 100° mit schwach überhitztem Wasserdampf behandelt.
657	DRP. 115 535	Resorcinschwefligsäureester: Resorcin mit überschüssiger Bisulfitlösung im Wasserbade erwärmen, die Reste des Ausgangsmateriales mit Äther beseitigen, das überschüssige Bisulfit mit Säure zerstören und den sehr leicht wasserlöslichen Ester abscheiden. Er liefert durch Spaltung mit Alkalien wieder Resorcin und geht mit Ammoniak in Aminoverbindungen über. — Ebenso erhält man die Schwefligsäureester der 1, 4-Naphtholsulfosäure und der 1, 8-Aminonaphthol-3-sulfosäure, während die 2, 5-Aminonaphthol-7-sulfosäure bei derselben Behandlung unter Verlust einer Aminogruppe in 2, 5-Dioxynaphthalin-7-sulfosäure , bzw. deren Schwefligsäureester übergeht.
658	DRP. 72 806	<div style="text-align: center;">  o-Dioxybenzolcarbonat $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3 = 136$. </div> <p>1 Mol. Brenzcatechin + 1 Mol. Phosgen bei Gegenwart von als Lösungsmittel dienendem Benzol im Druckgefäß auf 130°—180° erhitzen, Benzol im Wasserbad abdestillieren, Rückstand (Brenzcatechincarbonat) aus Alkohol umkristallisieren. Sch.-P. 120°. —</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>Analog die Brenzcatechinmonoalkyläthercarbonate</p>

659	DRP. 51 348 F. P. 200 347 Ber. 13, 610 mit Natronlauge Aus Äther große,	Resorcinbenzeinchlorid $C_{35}H_{30}O_9(Cl_x)$. Gleiche Teile Resorcinbenzein und Phosphorpentachlorid langsam zunächst auf 100°, dann auf 140° erwärmen, bis die Reaktion beendet ist. Kalte Masse wiederholt mit kaltem Wasser verreiben, dekantieren, bis zur bleibenden Alkalität versetzen, filtrieren, pressen, trocknen. gelbliche Prismen. Sch.-P. 149°.
-----	--	---

k) O—S.

OH—2 (4) SO ₃ H	145, 200, 660
OR—3 SH	661
OR—SO ₂ H	158, 662—664

660	DRP. 202 168 Ber. 2, 330 Z. f. Ch. 1867, 199 1868, 77	Phenol-o- und -p-sulfosäure (Trennung) $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} = C_6H_6O_4S = 174.$
Trennung des Gemisches von o- und p-Säure (aus Phenol und kalter konz. Schwefelsäure) durch die verschiedene Löslichkeit der Monobarium- und Mono- und Dimagnesiumsalze. Das Kalisalz der o-Säure spaltet beim Schmelzen reinstes Phenol ab und es bildet sich Phenol-2, 4-disulfosäure neben geringen Mengen Trisulfosäure; Näheres s. Ber. 43, 1413.		

661	DRP. 202 632 Ber. 23, 3394	m-Alkoxythiophenol $\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SH} \end{array}$
Alkoxybenzol-m-sulfosäure oder deren Chlorid mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure reduzieren. Oder: m-Aminophenol in der Hydroxylgruppe alkylieren und die Aminogruppe durch SH ersetzen. m-Methoxythiophenol siedet unter 9—10 mm bei 96° bis 100°; m-Äthoxythiophenol unter 9—10 mm bei 104°—105°.		

662	DRP. 95 830 Lit. wie [158]	Methoxybenzol-o-sulfinsäure $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_2\text{H} \end{array} = C_7H_8O_3S = 172.$
Wie [158] durch Diazotieren von o-Anisidin, Einleiten von Schwefeldioxyd in die Diazolösung und Zugabe von Kupferpulver. Die Anisol-o-sulfinsäure wird dem Reaktionsgemisch mittels Äther entzogen. Aus Wasser umkristallisiert Sch.-P. 87°—88°, aus wässrigen Lösungen aussalzbar, in organischen Solventien, ausgenommen Schwefelkohlenstoff und Ligroin, leicht löslich.		

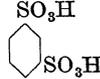
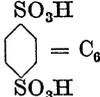
663	DRP. 130 119 Lit. wie [160]	Wie [160]. 12 T. o-Anisidin in 20 T. Sprit und 27 T. Salzsäure (30%) lösen, mit einer wässrigen Lösung von 7 T. Nitrit bei 0°—10° diazotieren und zur Diazolösung 50 T. einer Lösung von Schwefeldioxyd in Sprit (25%) und eine konz. wässrige Lösung von 2,5 T. Kupfersulfat zugeben. Auf 30° erwärmen, langsam eine Natriumbisulfidlösung (enthaltend 14 T. Bisulfit) zugeben, Temperatur bei 30° halten. Aufarbeitung der Anisol-o-sulfinsäure wie [160].
-----	---------------------------------------	--

664	DRP. 171 789	Wie [161] aus Anisol, Aluminiumchlorid und Schwefeldioxydgas.
-----	---------------------	---

l) S—S.

SH—3 SH	665
SO ₃ H—3 (4) SO ₃ H	666

665	DRP. 41 514 Ber. 21, 263	m-Dithiophenol $\begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SH} \end{array} = C_6H_6S_2 = 142.$
110 T. Resorcin, in wenig Wasser gelöst, + 120 T. Natronlauge + 70 T. Schwefel im Wasserbad bis zur Lösung erwärmen. Das erhaltene Thioresorcin in verdünnte Salzsäure eintragen, filtrieren Rückstand in Soda lösen, abermals fällen.		

666	DRP. 113 784	Benzol-m- und -p-disulfosäure   $= C_6H_6O_6S_2 = 238.$
Benzolmonosulfosäure [165] mit weiterem Polysulfat ($1\frac{1}{2}$ -faches Gewicht) 2—3 St. auf 200° bis höchstens 240° , oder Benzol direkt mit dem 5-fachen Gewicht Polysulfat auf diese Temperatur erhitzen. Das Produkt besteht aus m-Disulfosäure neben wenig p-Disulfosäure, wenn nicht viel über 200° gearbeitet wird.		

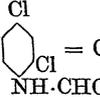
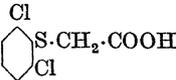
3. Benzol mit drei Substituenten.

a) Hal. mit (Hal., C, N, O, S).

1. Hal.—Hal.—(Hal. C, N, O, S).

Cl—2 Cl—4 Cl	667	Cl—2 Cl—3 NO ₂	673, 674
Cl—3 Cl—2 CH ₃	1001	Cl—2 Cl—4 NO ₂	673
Cl—2 Cl—4 CH ₂ ·SO ₃ H	175	Cl—4 Cl—5 NO ₂	674
Cl—Cl—CH ₂ ·SO ₃ H	984	Cl—2 Cl—3 NH ₂	992
Cl—4 (2) (3) Cl—2 CH ₂ ·SO ₃ H	175	Cl—2 Cl—4 NH ₂	992
Cl—Cl—CH·Cl ₂	668	Cl—3 Cl—4 NH·CHO	675
Cl—Cl—CHO	186, 669	Cl—3 Cl—4 NR ₂	196
Cl—4 Cl—5 CHO	669	Cl—3 Cl—5 (6) NR ₂	196
Cl—3 Br—2 CHO	670	Cl—2 Cl—4 OH	686
Cl—3 Cl—4 C : Cl ₃	671	Cl—2 Cl—4 S·CH ₂ ·COOH	676
Cl—2 Cl—4 COOH	175	Cl—3 Cl—2 S·CH ₂ ·COOH	677
Cl—3 Cl—4 COOH	175, 671, 672	Cl—2 Cl—4 SO ₃ H	971
Cl—4 Cl—2 COOH	175		

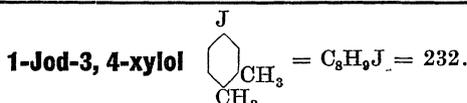
667	DRP. 280 739 Ber. 42, 764	1, 2, 4-Trichlorbenzol Wie [2] aus 1, 2, 4-Trinitrobenzol und Thionylchlorid.
668	DRP. 32 238 Zusatz zu DRP. 19 768	Dichlorbenzylidenchlorid $C_6H_3 \begin{matrix} Cl_2 \\ \\ CHCl_2 \end{matrix} = C_7H_4Cl_4 = 228.$ Dichlortoluol vom S.-P. 194° — 200° mit Chlor bei 150° — 170° behandeln. (Gemisch isomerer Dichlorbenzylidenchloride.)
669	DRP. 32 238 Zusatz zu DRP. 19 768 DRP. 25 827	Dichlorbenzaldehyde $C_6H_3 \begin{matrix} Cl_2 \\ \\ CHO \end{matrix} = C_7H_4Cl_2O = 174.$ Dichlorbenzylidenchlorid [668] bei 40° — 50° mit der 4-fachen Menge einer Mischung aus gleichen Teilen Schwefelsäure (66%) und Oleum (20%) bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung digerieren; Bisulfid-Verbindung herstellen, überschüssige Sodalösung zugeben, Aldehyde mit Wasserdampf übertreiben, krystallinisch erstarrten Anteil scharf abpressen, destillieren. Bei 234° geht die Hauptmenge (Gemisch isomerer Dichlorbenzaldehyde) über. Das Hauptprodukt der Benzaldehydchlorierung bei Gegenwart von Jod oder Antimonchlorid ist nach A. P. 315 932 1, 4-Dichlor-5-benzaldehyd . Vgl. Ber. 29, 875.
670	DRP. 213 502	1-Chlor-3-brom-2-benzaldehyd $\begin{matrix} Cl \\ \\ C_6H_3 \\ \\ Br \end{matrix} CHO = C_7H_4ClBrO = 219.$ Aus o-Chlor-o-bromtoluol. Aus Sprit farblose Krystalle vom Sch.-P. 68° .
671	DRP. 234 290	1, 3-Dichlor-4-benzotrichlorid $\begin{matrix} Cl \\ \\ C_6H_3 \\ \\ Cl \\ \\ CCl_3 \end{matrix} = C_7H_3Cl_5 = 262.$ $225 T.$ 2-Chlor-1-toluol-4-sulfochlorid auf 150° erhitzen, bei 150° — 200° Chlor einleiten, bis keine merkliche Chlorwasserstoffentwicklung mehr stattfindet, im Vakuum destillieren. Der bei 20 mm zwischen 155° — 159° übergehende Anteil ist nahezu reines 1, 3-Dichlor-4-benzotrichlorid (geringfügige Verunreinigung mit Dichlorbenzalchlorid). Gibt bei der Verseifung 1, 3-Dichlor-4-benzoesäure .

672	DRP. 282 133 Ann. 231, 316	2, 4-Dichlorbenzoesäure  = C ₇ H ₄ O ₂ Cl ₂ = 190.
50 T. 2-chlortoluol-4-sulfosaures Natron mit 240 T. Thionylchlorid 8 St. auf 230° erhitzen, alkalische Schmelze mit Wasserdampf behandeln, Rückstandlösung filtrieren und mit Mineralsäure fällen. Dieselbe Säure entsteht ebenso aus 4-Chlortoluol-2-sulfosaure.		
673	DRP. 167 297 E. P. 10 678/04 Ann. 146, 41 196, 216 M. f. Ch. 11, 331	Dichlornitrobenzol C ₆ H ₃ Cl ₂ NO ₂ = C ₆ H ₃ Cl ₂ NO ₂ = 191. In 20 T. p-Chlornitrobenzol + 1 T. wasserfreies Eisenchlorid (oder 3 T. Antimonpentachlorid oder 2 T. Jod oder 5 T. Phosphorpentachlorid, in letzterem Falle bei 150°) bei 95°—120° 4,37 T. Chlor einleiten. In kaltes Wasser gießen, mit Wasser von 50° waschen. (Beim Arbeiten mit Jod noch mit Natriumthiosulfatlösung waschen.) 1, 2-Dichlor-4-nitrobenzol technisch rein. Nach Umkrystallisieren aus Sprit Sch.-P. 43°, S.-P. 256°—260°
674	Ann. A. 15 932, Kl. 12 o 13. 9. 09 Berlin	o-Nitrobenzol chlorieren, die Hauptmenge des 1, 4-Dichlor-5-nitrobenzols abscheiden und das verbleibende Öl durch kombinierte fraktionierte Krystallisation und Destillation in 1, 4-Dichlor-5-nitrobenzol und 1, 2-Dichlor-3-nitrobenzol zerlegen.
675	DRP. 180 204 Ber. 32, 3636	1, 3-Dichlor-4-formylanilin  = C ₇ H ₅ Cl ₂ NO = 189.
1 Mol. 1, 3-Dichlor-4-anilin mit 1,6 Mol. Ameisensäure (90%) 1 St. im Wasserbad erwärmen.		
676	DRP. 245 633 Zusatz zu DRP. 198 864	1, 2-Dichlorphenyl-4-thioglykolsäure  = C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₂ S = 236.
Wie [z. B. 155 ff.; 518 ff.] aus 1, 2-Dichlor-4-aminobenzol.		
677	Ann. K. 35 205, Kl. 12 o 26. 10. 08 Kalle	1, 3-Dichlorphenyl-2-thioglykolsäure  = C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₂ S = 236.
Durch Einwirkung halogenisierender Mittel auf Arylthioglykolsäuren.		

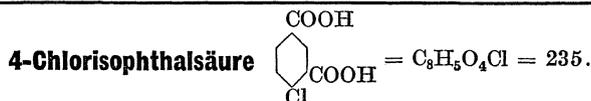
2. Hal.—C—(C, N, O, S).

J—3 CH ₃ —4 CH ₃	678	Cl—2 CH ₂ Cl—4 SO ₂ Cl	503
Cl—2 COOH—4 COOH	679	Cl—2 CH ₂ Cl—5 SO ₂ Cl	502
Cl—2 CH ₃ —3(6) NO ₂	680, 693, 1261	Cl—2 CH ₂ Cl—4(5) SO ₃ H	502
Br—4 CH ₃ —3 NO ₂	680	Cl—4 CH ₂ NO ₂ —3 NO ₂	254
Cl—2 CH ₃ —3 NH ₂	681	Cl—2 CH ₂ OH—3 NO ₂	694
Cl—2 CH ₃ —4 NH ₂	1023	Cl—2 CH ₂ ·SO ₃ H—4 NO ₂	695, 803
Cl—3 CH ₃ —2 NH ₂	1023	Cl—2 CH ₂ ·SO ₃ H—5 NO ₂	695
Cl—3 CH ₃ —4 NH ₂ R	196	Cl—2 CHO—3 NO ₂	180, 699
Cl—2 CH ₃ —4 NH ₂ ·COCH ₃	1015	Cl—3 CHO—2(4) NO ₂	696
Cl—3 CH ₃ —2 NH ₂ ·CO·CH ₂ ·COCH ₃	197	Br—3 CHO—4 NO ₂	697
Cl—2 CH ₃ —4(5) OH	682—686	Cl—4 CHO—2 NO ₂	698
Cl—4 CH ₃ —6 OH	682—686	Cl—4 CHO—3 NO ₂	700
Cl—2 CH ₃ —4 S·CH ₂ ·COOH	687	Br—4 CHO—3 NO ₂	700
Cl—3 CH ₃ —4 S·CH ₂ ·COOH	688	J—4 CHO—3 NO ₂	701
Cl—3 CH ₃ —4 SO·CH ₂ ·COOH	689	Cl—2 CHO—5 NH ₂	703
Cl—2 CH ₃ —5 SO ₂ Cl	169	Cl—2 CHO—5 NHR	705
Cl—2 CH ₃ —5 SO ₃ H	169, 690, 691	Cl—2 CHO—5 NR ₂	704, 705
Cl—2 CH ₂ Br—3 NO ₂	693	Cl—3 CHO—2(6) OH	707, 718
Cl—CH ₂ Cl—OH	692	Cl (Br, J)—5 CHO—2 OH	706

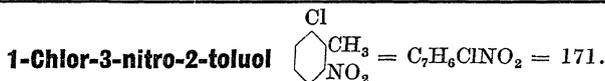
Cl-2 CHO-3 SO ₃ H	710	Cl-[COOH-NH-COOH] Anhydr.	715
Cl-2 CHO-4 SO ₃ H	179	Cl-[2 COOH-3 N $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$] Anhydr. 717,998	
Cl-2 CHO-4 SO ₃ H	899	Br-3 COOR-4 N(NO)(CH ₂ COOR)	433
Cl-3 CHO-4 SO ₃ H	708	Cl(Br)-COOH-OH	718
Cl-4 CHO-3 SO ₃ H	709	Cl-3 COOH-2 OH	707
Cl-3 CN-4 S-CH ₂ -COOH	2171	Cl-3 COOH-4 OH	479, 1021
Br-4 COCH ₃ -3 NO ₂	711	Cl-4 COOH-2 OH	719
Br-4 COOH-3 NO ₂	680	Br-4 COOH-2 OH	721
Cl-2 COOH-3 NO ₂	712	Br-6 COOH-3 OH	720
Cl-2 COOH-4 NO ₂	695, 1018	Cl-2 COOH-6 OR	719
Cl-COOH-NH ₂	713	Cl-4 COOH-3 S-CH ₃	893
Cl-4 COOH-3 NH ₂	714	Cl-4 COOH-3 S-CH ₂ -COOH	2170
Cl-2 COOCH ₃ -3 NH ₂	715	Br-3 COOH(R)-4 S-CH ₂ -CCl ₃	523
Cl(Br)-COOH-NH-CH ₂ -CN	716	Cl-3 COOH-2 SO-CH ₂ -COOH	526
Cl(Br)-COOH-NH-CH ₂ -COOH	433	Cl-3 COOH-4 SO-CH ₂ -COOH	526
Cl-2 COOCH ₃ -3 NH-CH ₂ -COOCH ₃	717		

678 **DRP. 123 746**

Wie [3] mit 13 T. o-Xylol, 50 T. Benzin, 23 T. Jodschwefel und 112 T. Salpetersäure. Mit Dampf destilliert geht ein farbloses Öl über, das über Kali fraktioniert destilliert bei 225° siedet.

679 **DRP. 282 133**

Wie [191] aus 1, 3, 4-Xylolsulfosäure.

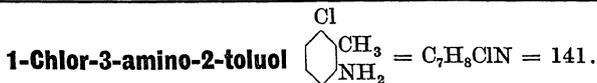
680 **DRP. 107 505**

In 500 T. reinstes, trockenes o-Nitrotoluol und 100 T. Antimonpentachlorid bei höchstens 30°—40° trockenes Chlor einleiten, bis die Gewichtszunahme 130 T. beträgt. Produkt mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Natronlauge waschen und mit überhitztem Dampf übertreiben. Destillat bei 2° stehen lassen und festen Anteil vom flüssigen trennen. Der feste Anteil ist reines 1-Chlor-3-nitro-2-toluol vom Sch.-P. 37°, S.-P. 236°—238°. Der flüssige Anteil ist vermutlich ebenfalls, jedoch verunreinigtes, o-Chlor-o-nitrotoluol.

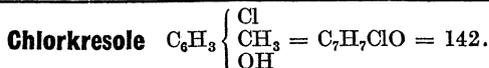
4-Brom-2-nitro-1-toluol vom Sch.-P. 45° erhält man nach Ber. 48, 432 neben dem 6-Bromisomeren durch Bromierung von o-Nitrotoluol mit Eisen als Katalysator. Gibt mit Permanganat oxydiert **4-Brom-2-nitro-1-benzoesäure**, mit Chromsäure 4-Brom-2-nitro-1-benzaldehyd. — Über **2-Chlor-3-nitrotoluol** siehe Rec. trav. chim. 1908, 455.

681 **DRP. 107 505**

Ber. 20, 2417



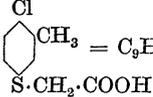
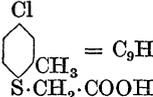
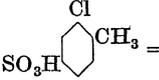
1-Chlor-3-nitro-2-toluol [681], und zwar sowohl den festen als auch den flüssigen Anteil reduzieren. Das Acetylderivat der Base schmilzt bei 157°—159°.

682 **DRP. 90 847**Ber. 16, 1598;
17, 2528;
19, 927

1-Chlor-2-methyl-4-phenol: 10,8 T. m-Kresol mit 55 T. Eisessig verdünnen, gut kühlen, genau berechnete Menge Chlor einleiten. Wenn genaue Gewichtszunahme erfolgt ist, in viel Wasser gießen, ausäthern, das ölige Rohprodukt destillieren, S.-P. 235°. Das Destillationsprodukt, wenn erstarrt, aus Ligroin umkrystallisieren, Sch.-P. 66°. Völlig geruchlos, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, auch in Glycerin und Alkalien. Nach

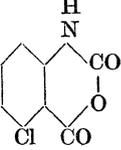
683 **Zus. DRP. 93 694**

verläuft die Chlorierung noch glatter wie folgt: In das Gemenge einer Benzollösung von 21,2 T. Benzoyl-m-kresol und etwas metallischem Eisen sehr gut gekühlt 7,1 T. Chlor einleiten, Eisen und Benzol entfernen, gelbe Krystallmasse aus Sprit umkrystallisieren: **Benzoylmonoehlor-m-kresol**, Sch.-P. 86°—87°. 24,6 T. hiervon mit berechneter Menge alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmen, ausgeschiedenes K-Benzoesäure abfiltrieren; 1-Chlor-2-methyl-4-phenol bleibt in Lösung, Sprit abtreiben, Reinigung wie oben.

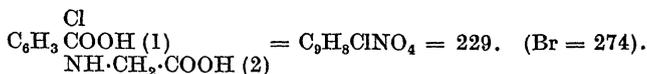
684	DRP. 232 071	180 T. Rohkresol (bei 200° siedender Rückstand der Phenoldestillation, enthaltend 60% m- und 40% p-Verbindung) allmählich unter Kühlung mit 135 T. Sulfurylchlorid (d. i. der dem Gehalt an m-Kresol entsprechenden Menge) versetzen. Bei der fraktionierten Destillation geht bei 200° reines p-Kresol und bei 235° reines 1-Chlor-2-methyl-4-phenol über. Oder: In 180 T. Rohkresol unter Kühlung 71 T. Chlor (d. i. die dem Gehalt an m-Kresol entsprechende Menge) einleiten. Hierbei entsteht aus einem Teil des m-Kresols 1-Chlor-4-methyl-6-phenol , das bei der fraktionierten Destillation gemeinsam mit dem p-Kresol zwischen 195°—200° übergeht, während das 1-Chlor-2-methyl-4-phenol bei 235° überdestilliert.
685	DRP. 233 118 E. P. 7653/11 F. P. 433 118	Das durch vollständige Chlorierung von Rohkresol mittels Sulfurylchlorid erhaltene Gemenge von 1-Chlor-2-methyl-4-phenol und 1-Chlor-3-methyl-6-phenol mit der doppelten Menge Schwefelsäure (60°) 4 St. auf 100° erhitzen (hierbei wird bloß 1-Chlor-2-methyl-4-phenol sulfuriert), in Wasser gießen, unsulfuriertes Öl abscheiden, mittels konz. Kochsalzlösung das Na-Salz der p-Chlor-m-kresolsulfosäure abscheiden und aus diesem durch Erhitzen mit der sechsfachen Menge Schwefelsäure (3 : 1) auf 140° die Sulfogruppe abspalten und das 1-Chlor-2-methyl-4-phenol mit Wasserdampf abdestillieren.
686	DRP. 156 333 A. P. 785 003 E. P. 9675/04 F. P. 342 518	1-Chlor-2-methyl-5-phenol : 190,5 T. 1-Chlor-2-methyl-5-anilinsulfat in 1200 T. Schwefelsäure (25%) fein verteilen, mit 70 T. Natriumnitrit in konz. wässriger Lösung diazotieren, kochen und das Chlor-kresol überdestillieren. Aus Wasser umkrystallisieren. Sch.-P. 55°, S.-P. 228°. — Analog: 1, 2-Dichlor-4-phenol aus 1, 2-Dichlor-4-anilin; Sch.-P. 64°—65°, S.-P. 145°—146°.
687	DRP. 245 632 Zusatz zu DRP. 198 864	1-Chlor-2-methylphenyl-4-thioglykolsäure  $C_9H_9ClO_2S = 216.$ Wie [z. B. 155 ff.; 518 ff.] aus p-Chlor-m-toluidin (NH ₂ = 1).
688	DRP. 245 631 Zusatz zu DRP. 198 864 A. P. 916 029 E. P. 2769/08 F. P. 384 606	1-Chlor-3-methylphenyl-4-thioglykolsäure  $C_9H_9ClO_2S = 216.$ Wie [z. B. 155 ff.; 518 ff.] aus p-Chlor-o-toluidin (NH ₂ = 1) durch Diazotieren, Kupplung mit Xanthogenaten, Verseifung des Xanthogensäureesters zum Mercaptan und dessen Kondensation mit Chloressigsäure.
689	DRP. 208 343 und DRP. 221 261 Ber. 19, 3139; 39, 1060 Z. Bl. 1907, I, 1791	1-Chlor-3-tolyl-4-sulfoxydessigsäure  $C_9H_9ClO_3 = 200.$ 44 T. p-Chlor-o-tolylthioglykolsäure in Wasser und 25 T. Natronlauge (40°) lösen (eben alkalisch), heiß auf Eis filtrieren, bei 0°—5° 318 T. Chlorlauge (im Liter 45 g Chlor) zufließen, 12—24 St. stehen lassen, filtrieren, das Filtrat mit Salzsäure ansäuern, filtrieren und die Krystalle aus Wasser umkrystallisieren. Weiße, in Schwefelsäure (66°) violettblau lösliche Nadeln. — Phenylsulfoxydessigsäure entsteht in schlechter Ausbeute. Ebenso wurden aus m-Chloranisylthioglykolsäure m-Chlor-o-anisylsulfoxydessigsäure und aus m-Xyllylthioglykolsäure die m-Xyllylsulfoxydessigsäure erhalten.
690	DRP. 286 712 F. P. 473 518	1-Chlor-2-toluol-5-sulfosäure  $C_7H_7ClO_3S = 206.$ 105 T. p-Toluolsulfochlorid (90%) mit 120 T. Natronlauge (40°) und 500 T. Wasser verseifen, bei 15°, höchstens 20° langsam 100 T. Chlor einleiten. Es scheidet sich das Na-Salz der 1-Chlor-2-toluol-5-sulfosäure fast völlig rein ab. Oder: 97 T. p-toluolsulfosaures Natron in 400 T. Wasser lösen, 30—40 T. Kochsalz, 110 T. Salzsäure (21°) zusetzen und allmählich 25—27 T. Kaliumchlorat eintragen, einige Stunden bei 50° rühren und kalt das abgeschiedene 1-chlor-2-toluol-5-sulfosaure Natrium absaugen. Nach

- 691 **Zus.**
DRP. 287 932 geht man anstatt von reiner p-Toluolsulfosäure von dem beim Sulfurieren von Toluol gewonnenen Gemisch von p- und o-Toluolsulfosäure aus. Auch hier scheidet sich bloß das 1-chlor-2-toluol-5-sulfosaure Natrium ab, während das Na-Salz der chlorierten o-Toluolsulfosäure in Lösung bleibt. Man erwärmt z. B. 460 T. Toluol 7 St. mit 2300 T. Schwefelsäure (84%) auf 100° bis 105°, gießt auf 2600 T. Eis, setzt 600 T. Salz und 900 T. rohe Salzsäure und innerhalb 8 St. bei 55° 250 T. Kaliumchlorat zu, rührt noch einige Stunden, läßt erkalten, saugt ab. Ausbeute 80% reiner Chlortoluolsulfosäure. — Nach **DRP. 312 959** erhält man halogenisierte p-Toluolsulfosäuren durch Behandlung ihrer trockenen Salze bei Gegenwart oder Abwesenheit von Überträgern mit Halogen. Vgl. [502].
-
- 692 **DRP. 132 475**
Lit. wie [778]
- Chloroxybenzylchlorid** $\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}}\text{Cl} = \text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O} = 176.$
- Wie [778] aus 100 T. o-Chlorphenol mit 1500 T. stärkster Salzsäure, 300 T. Formalin (40%) und 10 T. konz. Schwefelsäure durch 1-stündiges Erwärmen auf 50°. Beim Erkalten scheidet sich das Chloroxybenzylchlorid als allmählich erstarrendes Öl ab. Aus Ligroin umkrystallisieren, Sch.-P. 112°. Eine isomere Verbindung ist auf analoge Weise aus p-Chlorphenol darstellbar. Sch.-P. 85°.
-
- 693 **DRP. 107 501**
- 1-Chlor-3-nitro-2-benzylbromid** $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{NO}_2}{\text{CH}_2}}\text{Br} = \text{C}_7\text{H}_5\text{ClBrNO}_2 = 250.$
- 200 T. festes o-Chlor-o-nitrotoluol [681] vom Sch.-P. 37° auf 160°—180° (nicht unter 150°!) erhitzen und rasch 210 T. Brom zutropfen lassen. (2 m langes, oben mit einem Chlorcalciumrohr versehenes Aufsatzrohr, zur Kondensation des mitgerissenen Broms und zur Ableitung des BrH.) Das kalte Produkt auf Ton trocknen, in Sprit lösen, die klare Spritlösung vom zuerst ausgeschiedenen flüssigen Nebenprodukt abgießen, das ausgeschiedene 1-Chlor-3-nitro-2-benzylbromid wiederholt aus Sprit + Benzin umkrystallisieren. Gelbliche Krystalle, Sch.-P. 51°. Mit Wasser + Soda gekocht erfolgt Austausch des Br gegen OH, ebenso auch beim Kochen mit Bleinitrat oder Kaliumacetat.
-
- 694 **DRP. 107 501**
- 1-Chlor-3-nitro-2-benzylalkohol** $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{NO}_2}{\text{CH}_2}}\text{OH} = \text{C}_7\text{H}_6\text{ClNO}_2 = 187.$
- o-Chlor-o-nitrobenzylbromid [693] mit alkoholischer Kaliumacetatlösung kochen. Sch.-P. des Alkohols 58°—59°.
-
- 695 **DRP. 154 493**
- 1-Chlor-4-nitro-2-benzylsulfosäure**
- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{NO}_2}{\text{CH}_2}}\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_7\text{H}_6\text{ClNO}_5\text{S} = 251.$
- 16,1 T. o-Chlorbenzylchlorid mit einer Lösung von 27 T. Natriumsulfid kochen, **o-Chlorbenzylsulfosäure** aussalzen; aus Sprit weiße Blätter. — 23,8 T. ihres Na-Salzes in 230 T. Monohydrat lösen, bei 10° allmählich mit 23,5 T. Mischsäure (6,6 T. HNO₃ [43°], d. i. 28%) nitrieren, Temperatur unter 50° halten, nach 2—3 St. auf Eis gießen, filtrieren und aus Wasser umkrystallisieren. Gelbliche Nadeln. — Die Nitrochlorbenzylsulfosäure geht durch Oxydation mit Permanganat über in **1-Nitro-4-chlor-3-benzoesäure**, Sch.-P. 165°, mit Natronlauge erhitzt entsteht **Nitrooxybenzylsulfosäure**, mit Ammoniak unter Druck: **Nitroaminobenzylsulfosäure**, mit aromatischen Aminen: **Diphenylaminderivate**.
-
- 696 **DRP. 30 329**
F. P. 164 271
- Halogennitrobenzaldehyde** $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\overset{\text{Hal.}}{\text{CHO}}$
- Nitrieren von m-Chlorbenzaldehyd mit Mischsäure, in Eiswasser gießen. Es scheidet sich **m-Chlor-o-nitrobenzaldehyd** ab; aus Alkohol gelbliche Nadeln vom Sch.-P. 60°. Nach
- 697 **Zus.**
DRP. 33 064
Ber. 37, 1861
- entstehen beim Nitrieren von m-Chlorbenzaldehyd zwei durch Krystallisation aus Benzol trennbare Isomere. Hauptprodukt: **1-Chlor-4-nitro-3-benzaldehyd**, gelbe Nadeln vom Sch.-P. 78°. Nebenprodukt: Isomeres m-Chlor-o-nitrobenzaldehyd, dickes, rötliches Öl. — Ebenso entstehen beim Nitrieren von m-Brombenzaldehyd zwei isomere o-Nitro-m-brombenzaldehyde. Hauptprodukt: **1-Brom-4-nitro-3-benzaldehyd**, aus Benzin farblose Nadeln, Sch.-P. 73°—74°.

698	DRP. 62 180 Ann. 247, 367; 260, 63; 272, 152	1 T. p-Chlorbenzaldehyd unter Kühlung in 6 T. Schwefelsäure (66%) lösen, unter +25° mit 0,629 T. Salpetersäure (78%) nitrieren; schließlich auf dem Wasserbade $\frac{1}{4}$ St. auf 80°—90° erwärmen, kalt + 18 T. Eiswasser, nach mehreren Stunden filtrieren, trocknen. Ausbeute: 1,3 T. Aus kochendem Wasser weiße Nadeln des 1-Chlor-2-nitro-4-benzaldehyds , in Methylalkohol sehr leicht löslich. Sch.-P. 62°.
699	DRP. 107 501	o-Chlor-o-nitrobenzylbromid [693] gibt mit Salpetersäure im Wasserbad erwärmt 1-Chlor-3-nitro-2-benzaldehyd vom Sch.-P. 70° bis 71°.
700	DRP. 149 748 Ber. 36, 3229	In eine Mischung von 36 T. p-Amino-o-nitrobenzaldoxim (Ber. 35, 1234 [277]) 500 T. konz. Salzsäure und 165 T. Eisenchloridlösung (10%) Dampf einleiten, bis das Destillat mit essigsäurem Phenylhydrazin kaum mehr reagiert. 1-Chlor-3-nitro-4-benzaldehyd scheidet sich z. T. fest ab, der Rest wird aus der Lösung ausgeäthert. Sch.-P. 67°—68°. — Analog: 1-Brom-3-nitro-4-benzaldehyd . Aus verdünntem Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 97° bis 98°. Nach
701	DRP. 149 749	kocht man p-Amino-o-nitrobenzaldoxim in Salzsäure (bzw. Bromwasserstoff) gelöst mit 7 T. Kupfervitriol, 4 T. Kochsalz, 15 T. Wasser, 4 T. Kupferspänen (oder -paste nach Gattermann) und 3 T. konz. Salzsäure (5 T. Bromwasserstoff), läßt 7,4 T. Nitrit in 30 T. Wasser gelöst zufließen und treibt den 1-Chlor-(Brom)-3-nitro-4-benzaldehyd über. — Analog: 1-Jod-3-nitro-4-benzaldehyd vom Sch.-P. 110°—111°.
702	Anm. B. 26 363, Kl. 12 o. 1. 10. 06 Badische Zusatz zu Anm. B. 25 225	1-Chlor-3-nitro-4-benzaldehyd durch Oxydation von p-Chlor-o-nitrotoluol mit Braunstein und Schwefelsäure bei Temperaturen über 100°.
703	DRP. 86 874	1-Chlor-5-amino-2-benzaldehyd NH_2  $\text{CHO} = \text{C}_7\text{H}_6\text{ClNO} = 155$. Wie [320] aus o-Chlor-p-nitrotoluol. Nach dem Abtreiben des als Nebenprodukt entstandenen o-Chlor-p-toluidins den schwer löslichen Aldehyd abfiltrieren, in sehr verdünnter Salzsäure lösen, kochend mit Soda neutralisieren, langsam erkalten lassen. Gelbliche Nadeln vom Sch.-P. 147°.
704	DRP. 88 338 Ber. 18, 1520	1-Chlor-5-dimethylamino-2-benzaldehyd $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  $\text{CHO} = \text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClNO} = 183$. m-Chlordimethylanilin + Chloralhydrat kondensiert gibt die Base $\text{Cl}_3\text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \begin{cases} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{OH} \end{cases}$ die mit alkoholischem Kali gespalten wird. Den Aldehyd über die Bisulfitverbindung oder durch Umkrystallisieren reinigen. Aus Wasser feine Nadeln, Sch.-P. 82°, mit Dampf schwer flüchtig.
705	DRP. 105 103 Zusatz zu DRP. 103 578	25 T. nitrobenzolsulfosaures Natrium + 10 T. m-Chlordimethylanilin in 90 T. Salzsäure und 300 T. Wasser lösen, bei 40° 5 T. Formaldehyd (40%) und 15 T. Gußspäne auf einmal zusetzen. Die tiefgelbe Flüssigkeit scheidet rotgelbe Krystalle aus. Abfiltrieren, in Soda lösen, vom Eisen abfiltrieren, Filtrat mit Natronlauge kochen und so den Aldehyd in Freiheit setzen. — Ebenso 1-Chlor-3-mono- bzw. -diäthylamino-6-benzaldehyd aus m-Chlormono- bzw. -diäthylanilin. Gelbliche Nadelchen, Sch.-P. 101°, bzw. leicht bewegliches, bei 0° zähes Öl.
706	DRP. 105 798 F. P. 283 920 Ber. 10, 2199	Halogenoxybenzaldehyde $\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$. OH 1-Chlor-(Brom-, Jod-)-2-oxy-5-benzaldehyd nach dem Verfahren von [463, 781 usw.] aus o-Chlor-(Brom-, Jod-)phenol.

707	DRP. 228 838 Zusatz zu DRP. 216 305	<p style="text-align: center;">1-Chlor-2-oxy-3-benzaldehyd  , wie [z. B. 464] durch Reduktion der aus o-Chlorphenol und Kohlendioxyd erhaltenen 1-Chlor-2-oxy-3-benzoesäure vom Sch.-P. 180°; in Natronlauge citronengelb löslich, schmilzt bei 54°.</p>
708	DRP. 91 818 Zusatz zu DRP. 89 397	<p style="text-align: center;">Chlorsulfobenzaldehyde $C_6H_3CHO = C_7H_5ClO_4S = 220$.</p> <p style="text-align: center;">SO_3H</p> <p>1-Chlor-4-sulfo-3-benzaldehyd: Wie [z. B. 504] aus 1, 4-Dichlor-3-benzaldehyd mit neutralem Sulfit unter Druck, wobei nur das in o-Stellung zur CHO-Gruppe befindliche Chlor gegen die Sulfogruppe ausgetauscht wird.</p>
709	DRP. 117 540 E. P. 21 968/97 F. P. 276 007	<p>1-Chlor-3-sulfo-4-benzaldehyd: 11,5 T. p, p-Dichlorstilben-o, o-disulfosäure [1451] gelöst in 500 T. Wasser mit Soda neutralisieren, bei 10° mit der Lösung von 5,75 T. Permanganat in 100 T. Wasser verrühren, anwärmen, Braunstein abfiltrieren, das Filtrat einengen und die kleinen, weißen Krystalle des K-Salzes abfiltrieren. Die wässrige Lösung gibt mit Anilin und Essigsäure einen gelben, krystallinischen Niederschlag, mit p-Toluyldiamin eine braunrote Fällung, mit p-Nitrophenylhydrazin einen orangefarbenen Wollfarbstoff, mit Stilbendihydrasindisulfosäure einen grüngelben Woll- und Baumwollfarbstoff.</p>
710	DRP. 199 943 A. P. 877 054 F. P. 384 979	<p>1-Chlor-3-sulfo-2-benzaldehyd: Aus 1, 3-Dichlor-2-benzaldehyd mit 1 Mol. Natriumsulfit unter Druck, oder aus 1-Chlor-3-sulfo-2-toluol durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure.</p>
711	DRP. 23 785	<p style="text-align: center;">1-Brom-3-nitro-4-acetophenon  = $C_9H_6BrNO_3 = 244$.</p> <p>o-Nitroacetophenon in 5-facher Menge Eisessig gelöst + 1 Mol. Brom. In Wasser gießen. Gelbes, bald erstarrendes Öl.</p>
712	DRP. 107 501	<p style="text-align: center;">1-Chlor-3-nitro-2-benzoesäure  = $C_7H_4ClNO_4 = 201$.</p> <p>o-Chlor-o-nitrobenzylbromid [693] in alkalischer Lösung mit Permanganat oxydieren. Sch.-P. 162°.</p>
713	DRP. 152 484	<p style="text-align: center;">Chlor-o-aminobenzoesäure C_6H_3COOH (1) = $C_7H_6ClNO_2 = 171$.</p> <p style="text-align: center;">NH_2 (2)</p> <p>o-Acettoluid chlorieren, CH_3-Gruppe oxydieren, verseifen; Sch.-P. 206°. Aus Dichlor-o-acettoluid analog: Dichloranthranilsäure (Sch.-P. 225°).</p>
714	DRP. 244 207 DRP. 145 604 DRP. 202 564 DRP. 205 415	<p style="text-align: center;">Chlor-3-amino-4-benzoesäure  = $C_7H_6ClNO_2 = 171$.</p> <p>191 T. 2, 4-Dichlorbenzoesäure [Ann. 231, 316] mit 800 T. Ammoniak (30%) und 2 T. Kupfer im Autoklaven 50 St. auf 120° erhitzen, Ammoniak durch Kochen vertreiben, filtrieren und das Filtrat mit Salzsäure fällen. Die auskrystallisierende Chloranthranilsäure ist sehr rein, identisch mit dem Produkt M. f. Ch. 22, 485.</p>
715	DRP. 231 962 Lit. wie [717]	<p style="text-align: center;">1-Chlor-3-amino-2-benzoesäuremethylester</p> <p style="text-align: center;"> = $C_8H_8ClNO_2 = 185$.</p> <p style="text-align: center;"> (nach Ber. 32, 2164 aus</p> <p>6-Chloranthranilsäure und Phosgen erhaltbar, aus Nitrobenzol umkrystallisieren; Zer-</p>

setzungspunkt 280°) + 330 T. Methylalkohol und 80 T. Monohydrat bei 40°—50° rühren bis Lösung eingetreten ist, (etwa 30 St.), in Wasser gießen, filtrieren, Lösung mit Soda schwach alkalisch machen, ausgeschiedenen Ester mit Äther aufnehmen. S.-P. bei 10 mm 156°—159°.

716 **DRP. 148 615**A. P. 761 007
F. P. 315 180DRP. 131 401
DRP. 132 266**Chlor-(Brom-)phenylglycin-o-carbonsäure**

195 T. Phenylglycin-o-carbonsäure in 600 T. Eisessig suspendieren, allmählich mit 160 T. Brom versetzen, nach einigen Stunden in Wasser gießen, Niederschlag abfiltrieren und erschöpfend waschen. Aus Sprit gelbe Nadeln der Bromphenylglycin-o-carbonsäure vom Sch.-P. 228°. Mit 71 T. Chlor entsteht ebenso die Chlorphenylglycin-o-carbonsäure vom Sch.-P. 210°—215°. Mit 142 T. Chlor: **Dichlorphenylglycin-o-carbonsäure** vom Sch.-P. 237°—238°. — Von der ω -Cyanmethylantranilsäure [372] ausgehend, gelangt man ebenso zur **Brom- ω -cyanmethylantranilsäure**, Sch.-P. 209°—210° (vgl. J. pr. 63, 403), **Chlor- ω -cyanmethylantranilsäure**, Sch.-P. 199°—200°, und **Dichlor- ω -cyanmethylantranilsäure**, Sch.-P. 222°—223°. Durch Kochen mit überschüssigem Alkali, solange Ammoniak entweicht, gehen diese Säuren in die Phenylglycincarbonsäurederivate über, die man mit Schwefelsäure ausfällt.

717 **DRP. 231 962**

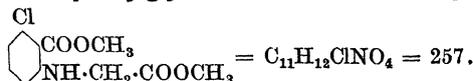
DRP. 110 386,

110 577

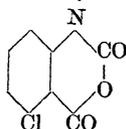
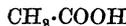
Ber. 32, 1215;

32, 2163

J. pr. 30, 474

1-Chlor-3-phenylglycin-2-carbonsäuredimethylester

In eine Lösung von 230 T. 3-Chlorphenylglycin-2-carbonsäure (M. f. Ch. 22, 487, [716, 997, 996]) in 1600 T. Wasser und 80 T. Ätznatron bei 10° bis zur Gewichtszunahme von 100 T. Phosgen

einleiten, **6-Chlorisatoessigsäure**

absaugen. 256 T. der Säure in ein

kaltes Gemenge von 1000 T. Methylalkohol und 250 T. Monohydrat kalt eintragen, nach 2—3 Tagen die Lösung in Wasser gießen, sodaalkalisch stellen und die zuerst ölige, dann krystallinische Masse kalt absaugen. Aus Ligroin umkrystallisieren, Sch.-P. 55°—56°.

718 **DRP. 69 116**

E. P. 17 147/92

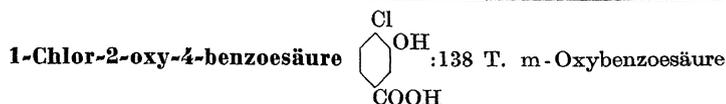
F. P. 224 548

Ann. 146, 285

J. pr. 13, 432

Chloroxybenzoesäuren $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} \\ | \\ \text{OH} \end{array} = \text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_3 = 172.$

1-(2)-Chlor-3-oxy-6-benzoesäure: 414 T. p-Oxybenzoesäure in 600 T. Essigsäure lösen, allmählich mit 380 T. konz. Salzsäure und 122,5 T. Kaliumchlorat versetzen. Die Temperatur soll nicht über 90° steigen. Die Lösung mit der 3-fachen Menge Wasser verdünnen, Krystalle abfiltrieren, waschen; Sch.-P. 169°. Oder: In eine Lösung von 138 T. p-Oxybenzoesäure in 200 T. Essigsäure 71 T. Chlor einleiten. Die **Dichlor-p-oxybenzoesäure** entsteht ebenso mit der doppelten Menge Chlor. — Über **Chlor-p-oxybenzaldehyd** und **1-Chlor-2-oxy-3-benzaldehyd** siehe Ber. 37, 4003.

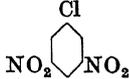
719 **DRP. 74 493**

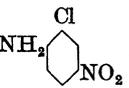
in 500—700 T. Schwefelkohlenstoff suspendieren, $\frac{1}{2}$ T. Eisenchlorür (wasserfrei) zufügen und 75 T. Chlor einleiten. Den Schwefelkohlenstoff abdestillieren, Rückstand aus der doppelten Menge Wasser umkrystallisieren: Feine, weiße Nadeln. Oder: Statt Chlor einzuleiten, 12 T. Schwefelchlorür einfließen lassen, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmen, wenn die Chlorwasserstoffentwicklung beendet ist, weiter wie oben behandeln. Statt Schwefelkohlenstoff auch Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Eisessig oder Schwefelsäure als Verdünnungsmittel verwendbar. — Über **m-Methoxy-o-chlorbenzoesäure** siehe Ber. 38, 2111, 2211.

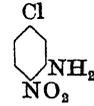
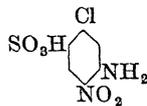
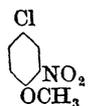
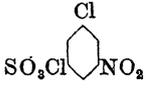
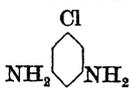
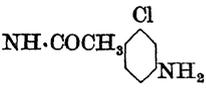
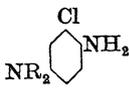
720	DRP. 60 637 Ann. 134, 276 Ber. 28, 2411	Br <p style="text-align: center;">Bromoxybenzoesäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = \text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}_2 = 217.$</p> OH <p>1-(2)-Brom-3-oxy-6-benzoesäure: 1 T. p-Oxybenzoesäure mit Eisessig anrühren, allmählich 1 Mol. Brom zutropfen lassen, Wasser zugeben, Krystalle abfiltrieren. Wird an Stelle der Säure der Alkylester verwendet, so entsteht der Ester der Brombenzoesäure. Den Dibrom-p-oxybenzoesäurealkylester erhält man aus dem in der entsprechenden Menge Natronlauge gelösten p-Oxybenzoesäurealkylester mit 2 Mol. Brom.</p>
721	DRP. 71 260	Br <p style="text-align: center;">1-Brom-2-oxy-4-benzoesäure  , wie [719]: In 135 T. m-Oxybenzoesäure, gelöst in 350 T. Schwefelkohlenstoff, $\frac{1}{2}$ T. wasserfreies Eisenbromür einrühren und 160 T. Brom einfließen lassen, unter Rückfluß auf 30°—40° erhitzen. Aus Wasser rötliche Spieße.</p>

3. Hal.—N—(N, O, S).

Cl—3 NO—6 OH	722, 1943	Cl—3 NH ₂ —6 NH·COCH ₃	730
Cl—2 NO ₂ —4 NO ₂	723	Cl—2 NH ₂ —5 NR ₂	731
Cl—3 NO ₂ —5 NO ₂	723	Cl—2 NH ₂ —5 OH	732
Cl—3 NO ₂ —6 NH ₂	724	Cl—3 NH ₂ —4 OH	732
Cl—4 NO ₂ —3 NH ₂	725	Cl—3 NH ₂ —6 OH	732
Cl—2 NO ₂ —3 OH	577	Cl—3 NH ₂ —4 O·CH ₃	1034
Cl—2 NO ₂ —5 OH	732	Cl—3 NH ₂ —4 S·CH ₂ ·COOH	2171
Cl—3 NO ₂ —2 OH	577	Br—4 NH ₂ —2 (6) SO ₃ H	616, 908
Cl—3 NO ₂ —4 OCH ₃	726, 727, 1034	Cl—4 NH ₂ —3 SO ₃ H	734
Cl—3 NO ₂ —SO ₂ Cl	612	J—2 NH ₂ —5 SO ₃ H	735
Cl—3 NO ₂ —5 (?) SO ₃ H	728	Cl—3 NH·COCH ₃ —4 OH	733
Cl—3 NH ₂ —5 NH ₂	729	Br—2 NH·COCH ₃ —5 O·C ₂ H ₅	953

722	DRP. 251 103	Cl <p style="text-align: center;">1-Chlor-3-nitroso-6-oxybenzol  = C₆H₄ClNO₂ = 157.</p> <p>Aus 2-Chlorbenzochinon und Hydroxylamin (Ber. 21, 3316).</p>
723	DRP. 108 165 Ber. 24, 1655; 24, 2939; 24, 3749 F. P. 286 888	Cl <p style="text-align: center;">1-Chlor-3, 5-dinitrobenzol  = C₆H₃ClN₂O₄ = 202.</p> <p>In 16,5 T. geschmolzenes m-Dinitrobenzol nach Zusatz von 1½ T. Eisendraht bei 95° langsam trockenes Chlor einleiten, bis die Gewichtszunahme einem Atom Chlor entspricht. Produkt mit lauwarmem Wasser waschen. Aus Sprit Nadeln, Sch.-P. 59°.</p>
	DRP. 199 318 F. P. 385 199 Z. Bl. 1900, I, 543	<p>1-Chlor-2, 4-dinitrobenzol: 184 T. 2, 4-Dinitrophenol, 190 T. o-Toluolsulfochlorid und 129 T. Chinolin 1—2 St. unter Rückfluß auf 110°—130° erhitzen, Schmelze sodaalkalisch stellen, Chinolin abblasen, den mit Wasser gewaschenen Rückstand mit Sprit oder starker Schwefelsäure von geringen Mengen gleichzeitig gebildeten 2, 4-Dinitrophenol-Toluolsulfosäureesters befreien.</p>

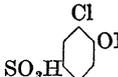
724	DRP. 109 189 E. P. 19 327/98 F. P. 281 333 Ann. 215, 109 Ber. 8, 144	Cl <p style="text-align: center;">1-Chlor-3-nitro-6-anilin  = C₆H₅ClN₂O₂ = 172.</p> <p>In 34,5 T. p-Nitranilin, gelöst in 200 T. konz. Salzsäure oder 200 T. Schwefelsäure (60°) und 400 T. Eis bei -10° Chlor, stets unter 0° einleiten, bis die Gewichtszunahme 10 T. beträgt. Die Ausscheidung beginnt schon während des Einleitens. Mit Wasser fällen, das gelbe Produkt aus Essigsäure (25%) umkristallisieren, Sch.-P. 105°. — Ebenso wie Chlor verhält sich eine Lösung von 18,8 T. unterchlorigsaurem Natrium, wobei man unter +3° arbeiten muß.</p>
-----	---	---

725	DRP. 206 345 Bisher nach: DRP. 204 574 F. P. 373 475 Ann. 182, 98; 265, 104 Ber. 9, 1826 Chem. Z. 25, 182	<div style="text-align: center;">  $= C_6H_5ClN_2O_2 = 172.$ </div> <p>1-Chlor-4-nitro-3-anilin</p> <p>169,5 T. 1-Chlor-3-acetylaminobenzol in 1350 T. Oleum (23%) eintragen; wenn eine Probe nach etwa 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur klar wasserlöslich ist, mit 135 T. Schwefelsäure (50°) verdünnen, bei -6° bis -7° innerhalb 2—3 St. mit 103 T. Salpetersäure (40°) stets unter -5° nitrieren, in 4000—5000 T. Wasser gießen, 1/2 St. auf 70°—80° erwärmen, die gelbe Lösung mit 100 T. Kaliumchlorid aussalzen und kalt das K.-Salz der 1-Chlor-4-nitro-3-aminobenzol-6-sulfosäure</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>absaugen. 290,5 T. des Salzes zur Abspaltung der Sulfogruppe mit 1000 T. Schwefelsäure (55°) 7 St. im Wasserbade erhitzen, in 1000 T. Wasser gießen und die Base aus Sprit oder Benzol umkrystallisieren. Sch.-P. 124°—125°.</p>
726	DRP. 140 133 Ann. 182, 110 Ber. 7, 1600; 29, 2599	<div style="text-align: center;">  $= C_7H_6ClNO_3 = 187.$ </div> <p>1-Chlor-3-nitro-4-methoxybenzol</p> <p>192 T. 2, 5-Dichlor-1-nitrobenzol + 250 T. Methylalkohol + 114,3 T. Natronlauge (40°) 5 St. unter Rückfluß kochen, den größten Teil des Alkohols abdestillieren und das Produkt aus Sprit umkrystallisieren. Blaßgelbe Prismen, Sch.-P. 94°—96°.</p>
727	DRP. 161 664 E. P. 25 505/04 Ber. 2, 710 Arch. f. Pharm. 233, 31	<p>In 153 T. o-Nitroanisol + 23 T. Ameisensäure (98%) oder Essigsäure oder Monochloressigsäure und evtl. Eisen als Überträger Chlor einleiten, bis die Gewichtszunahme 35,5 T. beträgt. Temperatur steigt auf 60°—65°. Um die Masse flüssig zu erhalten, wird sie zum Schluß auf 80° erhitzt. In Wasser gießen. Technisch rein, sonst aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 96,5°.</p>
728	DRP. 89 997	<p style="text-align: center;">1-Chlor-3-nitrobenzol-5 (?)-sulfochlorid</p> <div style="text-align: center;">  $= C_6H_4ClNO_5S = 237.$ </div> <p>Wie [836] aus m-Chlornitrobenzol mit Schwefelsäurechlorhydrin.</p>
729	DRP. 118 013	<div style="text-align: center;">  $= C_6H_7ClN_2 = 142.$ </div> <p>1-Chlor-3, 5-phenyldiamin</p> <p>Durch Reduktion des 1-Chlor-3, 5-dinitrobenzols [723].</p>
730	DRP. 146 654 Ann. 182, 108	<div style="text-align: center;">  $= C_8H_9ClN_2O = 184.$ </div> <p>1-Chlor-3-amino-6-acetanilid</p> <p>Durch Reduktion von 1-Chlor-3-nitro-6-acetanilid.</p>
731	DRP. 197 035	<div style="text-align: center;">  </div> <p>1-Chlor-2-amino-5-dialkylanilin</p> <p>Aus den Nitroverbindungen durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure. Die Dimethylverbindung schmilzt bei 42°, siedet bei 158°, die Diäthylverbindung ist eine Flüssigkeit, die bei 285° (760 mm) siedet.</p>

732	DRP. 143 449 Ann. 173, 306; 234, 6	1-Chlor-2-amino-5-phenol  = C ₆ H ₆ ClNO = 143. 25 T. Salpetersäure (33%) bei höchstens 15° in 4 T. geschmolzenes m-Chlorphenol einlaufen lassen, das auskrystallisierende Rohnitroprodukt sofort abfiltrieren und neutral waschen. Wenn es ölig ausfällt, im Scheidegefäß abtrennen, mit Dampf die geringen Mengen eines isomeren Produktes entfernen und den erstarrenden Rückstand trocknen. Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt das reine 1-Chlor-2-nitro-5-phenol bei 133°. Zur Reduktion 2 T. mit 3 T. Eisen, 1 T. Wasser und 0,2 T. Salzsäure (20°) kochen, die Brühe mit 10 T. Wasser verdünnen, genau sodaneutral stellen, kochend filtrieren. Die abgeschiedene krystallinische Base schmilzt bei 160°. Wenig oxydabel. — Über 1-Chlor-3-amino-4-phenol und 1-Chlor-3-amino-6-phenol siehe Ann., Suppl. 7, 193 bzw. Z. f. Ch. 1871, 339.
733	DRP. 234 742	1-Chlor-3-acetylamino-4-oxybenzol  = C ₈ H ₉ ClNO ₂ = 185. 1-Chlor-3-amino-4-oxybenzol in Essigsäureanhydrid einrühren. Selbsterwärmung. Die erstarrte Masse in Natronlauge lösen, mit Salzsäure fällen, abfiltrieren und waschen. Graues Pulver vom Sch.-P. 183°. In Benzol, Wasser und Ammoniak löslich.
734	Anm. F. 19 707, Kl. 12 q 12. 8. 05 Höchst Ann. 265, 94 Ber. 34, 2753	1-Chlor-4-aminobenzol-3-sulfosäure  = C ₆ H ₆ ClNO ₃ S = 207. Das saure Sulfat des 1-Chlor-4-anilins auf Temperaturen über 200° erhitzen.
735	DRP. 129 808	Jodsulfanilsäure: In die 10° warme Lösung von 173 T. Sulfanilsäure und 244 T. Salzsäure in Wasser mittels eines Luftstromes 162 T. Chlorjod einblasen, mehrere Stunden rühren, die Lösung auf 20% ihres Volums konzentrieren, kalt den Krystallbrei absaugen. — Ebenso erhält man mit der doppelten Jodmenge die Dijodsulfanilsäure , ferner auf ähnlichem Wege Jod-o-toluidinsulfosäure und Dijodmetanilsäure .

4. Hal.—O—(O, S).

Cl—2 OR—SO·CH ₂ ·COOH	689
Cl—2 OH—4 SO ₃ H	736
Cl—2 OH—5 SO ₃ H	199, 700
Cl—4 OH—3 SO ₃ H	737

736	Anm. S. 10 126 20. 6. 98 Soc. chim. Rhône	1-Chlor-2-phenol-5-sulfosäure  = C ₆ H ₅ ClO ₄ S = 208. In Lösung von p-Phenolsulfosäure in 1/3 T. Wasser und 5—10% Schwefelsäure Chlor einleiten bzw. bromieren oder jodieren. Daneben entstehen wenig Di- und Trisubstitutionsprodukte.
737	DRP. 132 423 F. P. 311 722 F. P. 301 530	1-Chlor-4-phenol-3-sulfosäure  = C ₆ H ₅ ClO ₄ S = 208. 500 T. feinstgepulvertes Na-Salz der p-Dichlorbenzolsulfosäure in eine Lösung von 500 T. Ätznatron in 1000 T. Wasser eintragen, 12 St. bei 170°—190° verschmelzen, kalt 500 T. Wasser und 1100 T. Salzsäure (1,19) zugeben und das ausgeschiedene Na-Salz absaugen, in Wasser lösen und aussalzen. Aus Sprit farblose Blätter.

5. Hal.—S—S.

Cl(Br)—SO₃H—SO₃H 738

738	DRP. 260 563 Ann. 143, 108	Chlorbenzoldisulfosäure $C_6H_3 \begin{matrix} Cl \\ (SO_3H)_2 \end{matrix} = C_6H_5ClO_6S_2 = 272.$ 1 T. p-Chlorbenzolsulfochlorid und 4 T. Monohydrat auf 160°—180° erhitzen, bis die Salzsäureentwicklung nachläßt, kalt in Wasser gießen, kalken, das Filtrat mit Soda umsetzen und zur Trockne dampfen. — Zur Gewinnung der Brombenzoldisulfosäure muß man die p-Brombenzolmonosulfosäure mit der 8—10-fachen Menge kryst. Pyroschwefelsäure unter Druck 6 St. auf 220°—240° erhitzen (Ber. 24, 3805). o-Chlortoluol-4, 5- und -4, 6- bzw. -3, 5-disulfosäure entsteht aus der Monosulfosäure (im Verhältnis: 1 T. 4, 5- zu 2 T. 4, 6-Säure) auch nur mit Oleum (35%). (C. Bl. 1899, I, 201.)
-----	--------------------------------------	--

b) C—C—C.

CH ₃ —3 CH ₃ —4 CH ₂ Cl	5	CH ₃ —3 CH ₃ —4 CN	59
CH ₃ —2 CH ₃ —4 CHO	28, 31, 740	CH ₃ —2 CH ₃ —4 COOH	741
CH ₃ —1 CH ₃ —4 CHO	28, 31, 740	CH ₃ —3 CH ₃ —4 COOH	59
CH ₃ —4 CH ₃ —2 CHO	28, 31, 33, 740	CH ₃ —4 CH ₃ —2 COOH	741

739 740	DRP. 98 706 und DRP. 99 568 Lit. wie [28 u. 31]	Dimethylbenzaldehyde $C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CHO \end{matrix} = C_9H_{10}O = 134.$ Wie [28 und 31] aus den Xylole mit Kohlenoxyd und Salzsäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupferchlorür oder mit Salzsäure und Blausäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. So erhält man: Aus o-Xylol: 1, 2-Dimethyl-4-benzaldehyd , S.-P. 226°, sein Phenylhydrazon schmilzt bei 90,5°; aus m-Xylol: 1, 3-Dimethyl-4-benzaldehyd , S.-P. 215°—216°; aus p-Xylol: 1, 4-Dimethyl-2-benzaldehyd , S.-P. 220°, sein Phenylhydrazon schmilzt bei 86°.
------------	--	---

741	DRP. 98 706	Dimethylbenzoesäuren $C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ COOH \end{matrix} = C_9H_{10}O_2 = 150.$ Aus den entsprechenden Aldehyden durch Oxydation mit Permanganat. 1, 2-Dimethyl-4-benzoesäure , Sch.-P. 163°; 1, 4-Dimethyl-2-benzoesäure , Sch.-P. 132°.
-----	--------------------	--

e) C—C—N.

CH ₃ —CH ₃ —NO ₂	67	CH ₃ —4 CH: NOH—5 NO ₂	757
CH ₃ —CH ₃ —NH ₂	742—747	CH ₃ —3 CHO—2 NO ₂	758, 759
CH ₃ —4 CH ₃ —2 NH ₂	742	CH ₃ —3 CHO—4 NO ₂	758, 759
CH ₃ —3 CH ₃ —4 NH·CH ₂ ·CN	110, 114	CH ₃ —3 CHO—6 NH ₂	327, 760
CH ₃ —3 CH ₃ —4 NH·CH ₂ ·COOH	107, 748	CH ₃ —3 CHO—6 NHR	762
CH ₃ —3 CH ₃ —4 NH·SO ₃ H	127	CH ₃ —2 CHO—5 NR ₂	763
CH ₃ —4 CH ₂ ·CO·COOH—5 NO ₂	749	CH ₃ —2 COCH ₃ —4 NH ₂	347
CH ₃ —3 CH ₂ NO ₂ —4 NO ₂	254	CH ₃ —CO·COOH—NH ₂	351
CH ₃ —3 CH ₂ NH ₂ —4 NO ₂	755, 756	COOH—2 COOH—3 (4) NH ₂	764
CH ₃ —3 CH ₂ OH—6 NH ₂	761	COOH—2 COOH—3 NH·CH ₂ ·COOH	764
CH ₃ —[3 CH ₂ OH—6 NHH] Anhydrid	750	COOH—3 COOH—4 N(CH ₂ ·COOH)(COCH ₃)	765
CH ₃ —3 CH ₂ OH—4 NR ₂	754		

742	DRP. 34 854 Ber. 18, 2664	Xylidine (Trennung und Reinigung) $C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ NH_2 \end{matrix} = C_8H_{11}N = 121.$ Handelsxylidin als Rohöl mit Oleum (20%) bei 80°—100° behandeln. Gemenge der Monosulfosäuren in Wasser gießen; Schwer lösliche Sulfosäure des m-Xylidins scheidet sich ab, jene des p-Xylidins wird aus dem Filtrat als Natronsalz isoliert. m-Xilidin erhält man aus der Monosulfosäure durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf höhere Temperatur, p-Xilidin durch trockene Destillation seiner Sulfosäure.
-----	-------------------------------------	--

743	DRP. 39 947 E. P. 11 822/86 F. P. 178 616	Handelsxylidin mit Eisessig oder verdünnter Essigsäure behandeln, wobei as-m-Xylidin (1, 3-Dimethyl-4-anilin) ein krystallisiertes, leicht abschleuderbares, essigsäures Salz liefert. Das p-Xylidin der Mutterlauge wird mittels Salzsäure abgeschieden.
-----	--	---

744	DRP. 56 322	In Handelsxyloidin schweflige Säure bis zur Sättigung einleiten; schwache spontane Erwärmung und Aufhellung. Krystallbrei pressen oder zentrifugieren, das abgetrennte Öl allein oder mit Wasser kurz erhitzen: Reines p-Xyloidin. Krystalle mit Wasser erwärmen, mit Salzsäure (molekulare Menge) stehen lassen: Das salzsaure Salz des m-Xyloidins krystallisiert aus, das Isomere bleibt gelöst.
745	DRP. 71 969 Ber. 26, 39	121 T. rohes, jedoch von der m-Verbindung möglichst befreites p-Xyloidin + 106 T. Benzaldehyd. (Selbsterwärmung auf 60°.) Evtl. Wärme zuführen, das gebildete Wasser abcheiden oder verdampfen; die ölige Benzylidenverbindung erstarrt teilweise zum Krystallbrei. Nach 24 St. pressen, abschleudern, mit Sprit waschen. Aus Sprit schwachgelbe Krystalle. Sch.-P. 102°—103°. Mit Mineralsäure zersetzen, mit Dampf den Benzaldehyd abtreiben, Rückstand + Natronlauge oder Kalkmilch, Dampf einleiten. Im Destillat ist reines p-Xyloidin. S.-P. 213,5°, Sch.-P. 15°. Die öligen Benzylidenverbindungen ebenso spalten.
746	DRP. 87 615	100 T. Rohxyloidin (60 T. as-m-Xyloidin und 40 T. p-Xyloidin) in der erforderlichen Menge Salzsäure und 300—400 T. Wasser lösen, 12,4 T. Formalin (40%) zufügen, einige Stunden auf 70°—100° erwärmen, mit Alkali übersättigen und mit Wasserdampf destillieren. Reines as-m-Xyloidin destilliert über, Diamidodi-p-xylylmethan (Sch.-P. 140°—141°) bleibt zurück.
747	DRP. 251 334 Ber. 21, 3150; 82, 1008	Aus 1 T. Rohxyloidin [743] die Hauptmenge des as-m-Xyloidins und p-Xyloidins entfernen, Rest in 0,8 T. konz. Schwefelsäure und 4,15 T. Wasser lösen, 4—6 St. unter Rückfluß erhitzen, die entstandene Trübung durch Dampfeinleiten beseitigen, kalt die erste Krystallisation (25% unreine Xyloidine) entfernen, die Lauge zum Sirup eindampfen, aus den beim Erkalten ausgeschiedenen Krystallen mit Natronlauge das v-m-Xyloidin (1-Amino-2, 6-dimethylbenzol) freimachen (10—20%). Die Lauge wird auf p- und as-m-Xyloidin verarbeitet.
748	DRP. 61 711 Zusatz zu DRP. 54 626 E. P. 8726/90 F. P. 206 567	<div style="text-align: center;"> $\text{1, 3-Dimethylphenyl-4-glycin} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \end{array} = \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N} = 147.$ </div> <p>Wie [241]: 2 T. as-m-Xyloidin + 1 T. Monochloressigsäure + 7 T. Wasser unter Rückfluß 4—5 St. kochen. Sch.-P. 134°.</p>
749	DRP. 92 794 Ber. 30, 1030	<div style="text-align: center;"> $\text{1-Methyl-5-nitrophenyl-4-brenztraubensäure}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH} \end{array} = \text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_5 = 223.$ </div> <p>Wie [253] aus Nitro-p-xytol. Sch.-P. 145°. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 170°.</p>
750	DRP. 95 184	<div style="text-align: center;"> $\text{Anhydro-p-aminotolylalkohol}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} = \text{C}_8\text{H}_9\text{NO} = 135.$ </div> <p>Anhydroformaldehydtoluidin mit der 5-fachen Menge konz. Salz- oder Schwefelsäure umlagern. Die erstarrte Masse in Wasser lösen, mit Natronlauge neutralisieren, filtrieren, waschen, trocknen. Ebenso Anhydro-p-aminobenzylalkohol [261]; geben mit Anilin bzw. Toluidin usw. erwärmt glatt Diphenylmethanderivate. Oder nach</p>
751	Zus. DRP. 95 600	107 T. o-Toluidin mit 75 T. Formaldehyd (40%) und 500 T. Salz- oder Schwefelsäure kalt rühren, bis kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar ist, verdünnen, neutralisieren, den Anhydro-p-amido-m-tolylalkohol abfiltrieren und trocknen. Oder nach
752	Zus. DRP. 96 851	130 T. Anilinsalz in 600 T. Wasser lösen, kühlen und 75 T. Formaldehyd (40%) zusetzen. Den anfangs farblosen, später gelblichen Krystallbrei mit Natronlauge alkalisch stellen, abfiltrieren, waschen und trocknen.

753	DRP. 93 540	p-Tolylhydroxylamin in kalte konz. Schwefelsäure eintragen. In Wasser gießen, neutralisieren. Gelbliches, schwer lösliches Pulver, identisch mit [261].
754	DRP. 268 486	1-Methyl-4-dimethylamino-3-benzylalkohol
	Ber. 35, 359; 45, 2977; 46, 3460	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO} = 165.$
		10 T. Dimethyl-p-toluidin, 10 T. konz. Salzsäure und 40—50 T. Formaldehyd (40%) 24 St. im Wasserbade erwärmen und fraktioniert destillieren. Zwischen 130°—144° geht der reine Alkohol über, der im Vakuum (10 mm) bei 132°—134° siedet, erstarrt, bei 30° schmilzt. Gibt mit Natrium und Sprit reduziert 1, 3-Dimethyl-4-dimethylaminobenzol und erst mit Chlorzink bei höherer Temperatur das Diphenylmethanderivat.
755	DRP. 134 979	Benzylaminbasen
		Die eiskalte Lösung von 137 T. o-Nitrotoluol in 650 T. Schwefelsäure (1,84) rasch mit 177 T. fein gepulvertem, trockenem Oxymethylphthalimid versetzen und schütteln. Die nach 48—72 St. erstarrte Masse in Sprit eintragen, aufkochen und filtrieren. Kalt krystallisiert das Nitrotolymethylphthalimid vom Sch.-P. 155°—156° in 95% Ausbeute aus.
		Ebenso gewinnt man Benzylphthalimid , m-Nitrobenzylphthalimid ferner aus m-Nitrotoluol, p-Nitrotoluol, o-Nitroanisol und Dimethylanilin, die bisher unbekanntem Benzylphthalimidderivate, die bei 196°, 175°, 160° und 104° schmelzen. — Aus 94 T. Phenol, 650 T. Schwefelsäure (1,84) + 130 T. Wasser und 177 T. Oxymethylphthalimid erhält man ebenso 235 T. Kondensationsprodukt, das, mit Sprit ausgekocht, durch Lösen des Rückstandes in siedendem Nitrobenzol ein Oxyxylylendiphthalimid (Sch.-P. 295°) und ein Oxybenzylphthalimid (Sch.-P. 205°) liefert.
		während ein isomeres Oxybenzylphthalimid (Sch.-P. 150°) in der Mutterlauge bleibt. p-Nitrotoluol gibt ein einheitliches Produkt vom Sch.-P. 233°—234°. Diese Benzylphthalimide geben nun mit Säuren gespalten Benzylaminbasen. Z. B.: Nitrotolymethylphthalimid mit 40 T. Wasser 24 St. auf 120° erhitzen, kalt in 1500 T. Wasser gießen, kalt von der Phthalsäure filtrieren, das Filtrat mit überschüssigem Ammoniak versetzen und ausäthern. Im Vakuum bei 12 mm Druck destilliert, geht bei 169°—170° 6-Nitro-m-tolylmethylamin
		$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{NO}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
		als bald erstarrendes Öl über. Aus Dimethylaminbenzylphthalimid resultiert ebenso mit konz. Salzsäure bei 180° gespalten Dimethylaminobenzylamin , aus Sprit farblose Nadeln vom Sch.-P. 212°:
		$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \end{cases}$
		ferner aus Benzylphthalimidsulfosäure: Benzylaminsulfosäure und aus p-Nitrooxybenzylphthalimid das Nitrooxyphenylmethylamin $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}_2 \cdot (\text{CH}_2\text{NH}_2)$. Nach
756	Zus. DRP. 134 980	wird statt des Oxymethylphthalimids Diphthalimiddimethyläther [224] angewendet, und zwar im obigen Phenolbeispiel 168 T., wobei dieselben Körper entstehen.
757	DRP. 107 095	1-Methyl-5-nitro-4-benzaldoxim $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH} : \text{NOH} \end{array} = \text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 = 180.$
	Lit. wie [277]	Wie [277] aus Nitro-p-xylo. Aus Benzol + Ligroin krystallisieren. Sch.-P. 128°.

758	DRP. 21 683 A. P. 276 889 A. P. 276 890 E. P. 3216/82 F. P. 149 935 Ber. 20, 1212	<p style="text-align: center;">Methylnitrobenzaldehyde $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)\text{CHO} = \text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3 = 165.$</p> <p>12 T. Toluylaldehyd in der 6-fachen Menge Schwefelsäure unter Kühlung lösen, unter 15° mit 10 T. Salpetersäure (1,4), gelöst in 20 T. konz. Schwefelsäure nitrieren. In Eiswasser gießen, Öl mit Wasser und verdünnter Sodalösung waschen. Gelbliches Öl, in Wasser schwer, in Sprit, Benzol, Äther, Aceton leicht löslich; mit Wasserdampf flüchtig.</p>
759	DRP. 113 604 A. P. 662 074 A. P. 662 075 E. P. 25 634/98	<p>Das bei der Nitrierung von m-Toluylaldehyd erhaltene Öl enthält drei Nitrotoluylaldehyde. Die ersten zwei Drittel des bei 2 mm Druck erhaltenen Destillates geben beim Abkühlen auf 0° eine Fraktion, die nach dem Umkrystallisieren bei 64° schmilzt, das letzte Drittel bei der gleichen Behandlung eine Fraktion vom Sch.-P. 43°—44°.</p>
760	DRP. 87 255 Zusatz zu DRP. 86 874	<p style="text-align: center;">1-Methyl-6-amino-3-benzaldehyd $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)\text{CHO} = \text{C}_8\text{H}_9\text{NO} = 135.$</p> <p>12 T. Schwefelblumen bis zur vollständigen Lösung mit 20 T. Ätznatron und 80 T. Wasser unter Rückfluß kochen, 20 T. as-Nitro-m-xylyl und 80 Vol.-T. Sprit zufügen, 6—8 St. unter Rückfluß kochen, Alkohol und als Nebenprodukt entstandenes Xylidin mit Wasserdampf abtreiben. Aus der rückständigen Lösung krystallisiert beim Erkalten der Aminotoluylaldehyd aus; dieser wird zur Reinigung in verdünntem Bisulfit gelöst und aus der filtrierten Lösung durch Natronlauge in unlöslicher (polymerer?) Form ausgefällt. Sch.-P. 92°. Gibt mit Mineralsäuren rote Kondensationsprodukte.</p>
761	DRP. 105 105 Zusatz zu DRP. 103 578	<p>22 T. o-Toluidin + 100 T. Salzsäure (20°) bei 10°—5° rühren und den Brei des salzsauren Salzes mit 16 T. Formaldehyd (38%) versetzen. Es entsteht eine Lösung, die bald Krystalle des salzsauren p-Amido-m-toluylalkohols abscheidet. Nach 12 St. 50 T. Salzsäure, 60 T. nitrobenzolsulfosaures Natrium, 800 T. Wasser und 50 T. Gußspäne zugeben. Der Niederschlag bleibt ungelöst, färbt sich jedoch erst gelb, dann orange. Wenn er alkalilöslich ist (nach einigen Stunden), abfiltrieren, waschen, in Soda lösen, vom Eisen abfiltrieren, Benzylidenverbindung mit Natronlauge kochen, Aldehyd separieren.</p>
762	DRP. 103 578 F. P. 280 514 und Zus. Wie [333] aus	<p style="text-align: center;">1-Methyl-6-monoalkylamino-3-benzaldehyd $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NHR})\text{CHO}$</p> <p>Monoalkyl-o-toluidin. Das Methylderivat schmilzt bei 114°, das Äthylderivat bei 70°.</p>
763	DRP. 105 103 Zusatz zu DRP. 103 578	<p style="text-align: center;">1-Methyl-5-dimethylamino-2-benzaldehyd</p> <p style="text-align: center;">$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{N}(\text{CH}_3)_2)\text{CHO} = \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO} = 163.$</p> <p>Wie [705] aus Dimethyl-m-toluidin. Aus verdünntem Sprit weiße Krystallblättchen, Sch.-P. 67°. Die salzsaure Lösung dissoziiert beim Verdünnen mit Wasser nicht.</p>
764	DRP. 73 687	<p style="text-align: center;">1, 2-Dicarboxylphenyl-3-glycin $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2(\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}) = \text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_6 = 239.$</p> <p>12,5 T. 1, 2, 3-aminophthalsäures Natrium + 5,85 T. Soda + 12 T. Monochloressigsäure zur Trockne dampfen. Gelbbrauner, hygroskopisch erstarrender Sirup des Na-Salzes. Färbt Wolle gelb. — 3-Amino-1, 2-phthalsäure u. Derivate sind in J. Am. Chem. Soc. 1909, 483 beschrieben. Vgl.: Science 25, 405, Derivate der 4-Aminophthalsäure.</p>
765	DRP. 113 240 — DRP. 102 893	<p style="text-align: center;">1, 3-Dicarboxylphenyl-4-acetylglycin</p> <p style="text-align: center;">$\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2(\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{COOH})(\text{COCH}_3)) = \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_7 = 281.$</p> <p>As. m-Xylidin in Acetylxylylglycin umwandeln und dieses oxydieren. Sch.-P. über 270°. In organischen Lösungsmitteln, besonders Äther, schwer löslich.</p>

d) C-C-O.

CH ₃ -3 CH ₃ -5 OH	766	CH ₃ -4 COOH-6 OH	775
CH ₃ -4 C ₆ H ₁₁ -2 OH	767	CH ₂ Cl(Br)-3 CHO-4 OH	776, 777
CH ₃ -2 CHO-5 (3) OH	768, 769	CH ₂ Cl-3 COOH-4 OH	778
CH ₃ -3 CHO-4 OH	769	CH ₂ Cl-3 COOR-4 OH	778
CH ₃ -3 CHO-6 OH	768, 769	CH ₂ OH(R)-3 COOH-4 OH	779
CH ₃ -4 CHO-5 OH	768	CH ₂ OH-3 CHO-6 OH	312
CH ₃ -2 COOH-3 OH	438	CH:CH-CH ₃ -COOH-OH	780
CH ₃ -2 COOH-4 OH	774	CHO-COOH-OH	781
CH ₃ -2 COOH-5 OH	771, 772	CHO-3 COOH-4 OH	781
CH ₃ -2 COOH-6 OH	774	CHO-4 COOH-6 OH	781
CH ₃ -3 COOH-2 OH	479, 770	COOH-2 COOH-4 OH(R)	479
CH ₃ -3 COOH-4 OH	479	COOH-3 COOH-2 (4) OH	479, 781
CH ₃ -3 COOH-6 OH	479, 773		

766 **DRP. 254 716**

1,3-Dimethyl-5-oxybenzol  = C₈H₁₀O = 122.

Die zwischen 200°—225° siedenden Anteile des Teerphenols im Vakuum fraktionieren, dabei die unter gewöhnlichem Druck bei 215°—220° destillierenden Anteile gesondert auffangen und diese Fraktion auskristallisieren lassen.

767 **DRP. 61 575**

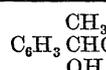
Zusatz zu
DRP. 49 739
E. P. 7026/91
F. P. 203 745

Isoamyl-o-kresol  = C₁₂H₁₈O = 178.

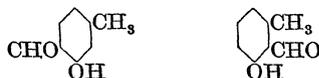
10,8 T. o-Kresol + 8,8 T. Isoamylalkohol + 17 T. Chlorzink rasch auf 180° erhitzen, dann bei niedriger Temperatur mäßig weitersieden, schließlich 1 St. auf 190° erhitzen. Es bilden sich zwei Schichten; mit verdünnter Salzsäure versetzen, die obere, ölige, von der unteren wässrigen Chlorzinkschicht abtrennen, die Ölschicht mit verdünnter Natronlauge extrahieren, Extrakt mit Salzsäure fällen, Öl fraktioniert destillieren, S.-P. 256°—258°. Ebenso erhaltbar: **Methyl-**, **Äthyl-** (220°), **n-Propyl-** (231°), **Isoamyl-m-kresol** (246°—248°).

768 **DRP. 87 255**

Zusatz zu
DRP. 86 874

Methoxybenzaldehyde  = C₈H₈O₂ = 136.

1-Methyl-6-oxy-3-benzaldehyd: 1-Methyl-6-amino-3-benzaldehyd in heißer verdünnter Schwefelsäure lösen, kalt diazotieren (wobei der vor Zugabe des Nitrits vorhandene gelbrote Niederschlag in Lösung geht), bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung kochen, aussalzen, aus Wasser umkristallisieren, in Bisulfit lösen und mit Salzsäure fällen. Sch.-P. 115°. — Über die **m-Homosalicylaldehyde**



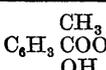
vom Sch.-P. 60°—61° bzw. 32° und die Trennung der nach der Tiemann-Reimerschen Reaktion aus m-Kresol entstehenden Körper über ihre Anile s. Ber. 50, 395.

769 **DRP. 105 798**

F. P. 283 920

Wie [463] u. z.: **1-Methyl-6-oxy-3-benzaldehyd** aus o-Kresol; **1-Methyl-5-oxy-2-benzaldehyd** aus m-Kresol; **1-Methyl-4-oxy-3-benzaldehyd** aus p-Kresol.

770 **DRP. 65 316**

Methoxybenzoesäuren  = C₈H₈O₃ = 152.

1-Methyl-2-oxy-3-benzoesäure: Trockenes o-Kresolkalium mit Kohlendioxyd auf Temperaturen unter 160° erhitzen.

771 **DRP. 81 281**

1-Methyl-5-oxy-2-benzoesäure?: 8 T. Na-Salz der 2-Naphthylaminindisulfosäure G (oder der aus ihr in der Kalischmelze entstehenden Aminonaphtholsulfosäure G) mit 6 T. Wasser und 15 T. Ätznatron 3 St. auf 270°—280° erhitzen, Schmelze in Wasser lösen, ansäuern. In Wasser schwer, in Sprit und Äther sehr leicht löslich, stark sauer, Sch.-P. 180°, sublimiert unzersetzt.

772	DRP. 81 333	Ebenso auch aus Dioxynaphthalinsulfosäure G oder aus 2-Naphtholdisulfosäure.
773	DRP. 87 255 Zusatz zu DRP. 86 874	1-Methyl-6-oxy-3-benzoesäure: p-Oxy-m-toluylaldehyd mit Ätznatron verschmelzen. Sch.-P. 172°.
774	DRP. 91 201 Zusatz zu DRP. 79 028	1-Methyl-6-oxy-2-benzoesäure: 60 T. Naphthalin-1, 3, 5-trisulfosäure (aus der 1, 5-Disulfosäure mit Oleum bei niederer Temperatur) mit 120 T. Natronlauge und 90 T. Wasser im Autoklaven 15 St. auf 250° erhitzen, in Wasser gießen, ansäuern, kochen, bis das Schwefeldioxyd verschwunden ist, kalt die 1-Methyl-6-oxy-2-benzoesäure abfiltrieren, Sch.-P. 142°. Ihr Acetylderivat schmilzt bei 144,5°. — 1-Methyl-4-oxy-2-benzoesäure: Ebenso aus 1, 3, 7-Naphthalintrisulfosäure, Sch.-P. 179°. — Ebenso verwendbar zur Herstellung der o-Verbindungen die Sulfosäuren [2597, 2658, 2586, 2512] für die p-Verbindungen jene der [2578, 2510] und die nach DRP. 58 352 erhaltbare 3-Amino-2-naphthol-6-sulfosäure (aus α -Naphthylamin-disulfosäure B durch Verschmelzen mit Ätznatron).
775	DRP. 138 563 Zusatz zu DRP. 133 500	o- bzw. p-Kresotinsäure: 200 T. o- bzw. p-toluolsulfosaures Natrium mit Ätznatron verschmelzen, kalt pulvern (Gemenge von Kresolnatrium und Natriumsulfit), Kohlensäure überleiten. Oder: Schmelze in wenig Wasser lösen (400 T.), vom größten Teil des Sulfits abfiltrieren, das Filtrat eindampfen und den Rückstand mit Kohlensäure behandeln. — Ebenso 1- und 2-Oxynaphthoesäure.
776	DRP. 114 194 A. P. 675 543	Chlormethyl-oxy-benzaldehyd $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{C}_6\text{H}_3 \text{CHO} = \text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_2. \\ \text{OH} \end{array}$ Wie [778]. 1220 T. Salicylaldehyd in 10 T. konz. Salzsäure suspendieren, mit 665 T. Chlormethylalkohol bei 25°—30° schütteln, die Krystallnadeln abfiltrieren und aus Benzol umkrystallisieren. Sch.-P. 88°. Auch erhaltbar durch langsames Eintragen von 30 T. konz. Schwefelsäure in eine mit 200 T. Eisessig verdünnte Lösung von 122 T. Salicylaldehyd in 67 T. Chlormethylalkohol und mehrtägiges Stehenlassen bei 20°—30°. Der aus Salicylaldehyd, Formaldehyd und Bromwasserstoff erhaltbare Brommethyloxybenzaldehyd schmilzt bei 106°. Nach
777	Zus. DRP. 120 374	verläuft die Reaktion bei Gegenwart von Chlorzink oder Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentoxyd (z. B. 122 T. Salicylaldehyd, 200 T. Eisessig, 111 T. Brommethylalkohol, 50 T. Chlorzink) schneller.
778	DRP. 113 723 A. P. 675 544 E. P. 17 118/99 F. P. 292 568 Ann. 263, 284	Chlormethyl-oxy-benzoesäure $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{C}_6\text{H}_3 \text{COOH} = \text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_3 = 186. \\ \text{OH} \end{array}$ 1,5 T. feingepulverte Salicylsäure in 10 T. stärkster Salzsäure suspendieren und mit 0,75 T. Chlormethylalkohol [DRP. 57 621] versetzen. Nach 48 St. auf 30° erwärmen, kalt das körnige Produkt abfiltrieren, dieses bei niederer Temperatur trocknen, die anhaftende Salzsäure wegblasen und das Produkt aus Benzol umkrystallisieren. Sch.-P. 163°. Wesentlich verschieden von der Salicylsäure. — Auch der daraus mit Methylalkohol und Salzsäure erhaltene Chlormethylsalicylsäuremethylester unterscheidet sich vom flüssigen Salicylsäuremethylester durch den Sch.-P. von 68°. — Ebenso reagieren p-Oxybenzoesäure und Methylal in sehr starker Salzsäure bzw. Brom- oder Jodwasserstoffsäure. Das Halogen ist schon mit kaltem Wasser unter Bildung aromatischer Alkohole austauschbar [779].
779	DRP. 113 512 DRP. 113 723	3-Carboxy-4-oxy-1-benzylalkohol $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_3 \text{COOH} = \text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4 = 168. \\ \text{OH} \end{array}$ 40 T. Chlormethylsalicylsäure [778] in 1000 T. siedendes Wasser eintragen, die stark saure Lösung heiß filtrieren und den in der Kälte auskrystallisierten 3-Carboxy-4-oxy-1-benzylalkohol absaugen. Aus Essigäther umkrystallisieren, Sch.-P. 142°. Identisch mit Ber. 11, 792. — In methylalkoholischer statt in wässriger Lösung entsteht nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen im Wasserbad 3-Carboxy-4-oxy-1-benzylmethylether . Aus Ligroin Nadeln vom Sch.-P. 103°.

780	DRP. 268 982 — DRP. 268 099	<p style="text-align: center;">C-Propenylsalicylsäure</p> $\begin{array}{ccc} \text{COOH} & & \text{COOH} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{OH} & \longrightarrow & \text{C}_6\text{H}_3\text{OH} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2 & & \text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2 \end{array} = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3 = 178.$ <p>1 T. des aus O-Allylsalicylsäureäthylester bei 230° erhaltenen C-Allylsalicylsäureäthylesters (S.-P. unter 12 mm 142°) durch kurzes Erwärmen mit methylalkoholischem Kali verseifen, die gebildete C-Allylsalicylsäure (Sch.-P. 96°) mit 2,5 T. Ätzkali und 1 T. Wasser 1 St. auf 170° erhitzen. Kalt in Wasser gießen, schwefelsauer stellen, das fast reine Produkt aus verdünntem Holzgeist umkrystallisieren. Weiße Nadeln vom Sch.-P. 158°.</p>
781	DRP. 105 798 F. P. 283 920 — Ber. 9, 1274; 10, 1562 DRP. 80 950	<p style="text-align: center;">1-Aldehydo-4-oxy-3-benzoessäure</p> $\begin{array}{ccc} & \text{CHO} & \\ & \text{C}_6\text{H}_3 & \\ & \text{COOH} & \\ & \text{OH} & \end{array} = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4 = 166.$ <p>13,8 T. Salicylsäure und 30 T. nitrobenzolsulfosaures Natron bei 80° in 500 T. Wasser lösen, 25 T. Gußeisenspäne und 8 T. Formalin (38%) und innerhalb 2 St. 75 T. Salzsäure zufügen, Niederschlag abfiltrieren, waschen, in N-Acetat lösen, der filtrierten Lösung essigsäures Anilin zufügen, den Niederschlag (Anilid der Säure) abfiltrieren, waschen, in Soda lösen, die Lösung zur Entfernung des Anilins kochen, durch Ansäuern die Aldehydosalicylsäure fällen. Falls noch mit Anilin verunreinigt, in Alkali lösen und unter Zusatz von wenig Nitrit mit Salzsäure fällen. Sch.-P. 245°, in Natronlauge farblos, in kaltem Wasser sehr schwer, in Sprit und Äther sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung. — Über Oxydations-schmelzen die vom Xylenol und von der o-Kresotinsäure zu 4- bzw. 2-Oxyisophthal-säure führen s. Ber. 39, 794.</p>

e) C—C—S.

CH ₃ —CH ₃ —SH	152	CH ₃ —4 COOH—3 SH	1012
CH ₃ —3 CH ₃ —5 S·CH ₂ ·COOH	782	CH ₃ —4 COOH—3 SCH ₃	786
CH ₃ —CH ₃ —SO·CH ₂ ·COOH	689	CH ₃ —4 COOH—5 S·CH ₂ ·COOH	785
CH ₃ —CH ₃ —SO ₃ H	127, 783	COOH—2 COOH—4 SH	787
CH ₃ —3 CH ₂ Cl—6 SO ₃ H	503	COOH—2 COOH—4 SO ₂ Cl	787
CH ₃ —3 CHO—4 SO ₃ H	784	COOH—2 COOH—SO ₃ H	788

782	DRP. 242 997 Zusatz zu DRP. 237680	<p style="text-align: center;">1, 3-Dimethylphenyl-5-thioglykolsäure</p> $\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} = \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S} = 196.$ <p>Wie [1064] mit symm. Xylidin: Diazotieren, mit Xanthogenat umsetzen, mit Natronlauge zum Mercaptan verseifen, mit Natriumchloracetat in Spritlösung kondensieren und die symm. m-Xylolthioglykolsäure abfiltrieren. — Analog ψ-Cumylthioglykolsäure aus 1, 4, 5-Trimethyl-2-anilin.</p>
783	DRP. 71 556	<p style="text-align: center;">Xylolmonosulfosäure</p> $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S} = 186.$ <p>Wie [163] durch Sulfurieren von Xylol in Gegenwart von Infusorienerde.</p>
784	DRP. 134 978 E. P. 21 365/00 F. P. 311 739 — DRP. 21 683, 94 948	<p style="text-align: center;">1-Methyl-3-benzaldehyd-4-sulfosäure</p> $\begin{array}{ccc} & \text{CH}_3 & \\ & \text{C}_6\text{H}_3 & \\ & \text{CHO} & \\ & \text{SO}_3\text{H} & \end{array} = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{S} = 200.$ <p>1 T. m-Toluyaldehyd langsam zwischen 0°—5° in Oleum (60%) einfließen lassen. Wenn eine Probe in Wasser löslich ist, auf Eis gießen, den Überschuss der Schwefelsäure mit Bariumcarbonat entfernen und das Ba-Salz umkrystallisieren.</p>

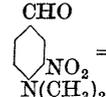
785	DRP. 202 243 — DRP. 69 073 F. P. 366 612 Ber. 31, 1666	1-Methyl-4-carboxyphenyl-3-thioglykolsäure $\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOH} \end{array} = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S} = 226.$ <p>151 T. 1-Methyl-3-amino-4-benzoesäure in 200 T. konz. Salzsäure und 1200 T. Wasser mit 75 T. Nitrit diazotieren, Lösung mit Soda neutralisieren und portionenweise in eine Lösung von 200 T. kryst. Natriumsulfid in 500 T. Wasser bei 50°–60° einlaufen lassen, dann eine Mischung von 100 T. Chloressigsäure, 100 T. Wasser und 114 T. Natronlauge (40°) und schließlich noch 114 T. Natronlauge (40°) zugeben, auf dem Wasserbade erwärmen und die Methylphenylthioglykol-o-carbonsäure durch Ansäuern der Lösung ausfällen. — Analog andere Substitutionsprodukte der Phenylthioglykol-o-carbonsäure.</p>
786	DRP. 204 763 Zus. zu 199 551	15,1 T. 1-Methyl-3-amino-4-benzoesäure mit 20 T. Salzsäure (20°) und 6,9 T. Nitrit diazotieren, die Diazolösung in eine mit 40 T. Soda versetzte Lösung von 20 T. Kaliumxanthogenat eintragen, nach Beendigung der N-Entwicklung 25 T. Natronlauge (40°) und 15 T. Na-Chloracetat zufügen, 5–6 St. auf 100° erhitzen und nach dem Erkalten die Methylphenylthioglykol-o-carbonsäure durch Ansäuern ausfällen. Sch.-P. 194°–195°. — Wird statt des Na-Chloracetates 32 T. methylschwefelsaures Natrium (40%ig) verwendet, so erhält man den 1-Methyl-3-thiophenol-4-carbonsäuremethyläther $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SCH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
787	DRP. 189 943 E. P. 4159/07 F. P. 373 892	4-Thiophenol-1, 2-dicarbonssäure $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{SH} \end{array} = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{S} = 198.$ <p>β-sulfophthalsaures Salz mit Phosphorchloriden behandeln, in Eiswasser gießen, das gebildete 1, 2-Phthalsäure-4-sulfochlorid abfiltrieren und mit Zinkstaub reduzieren. Gelbe Krystallmasse. Sch.-P. 160°–170° (unter Anhydridbildung).</p>
788	DRP. 91 202 E. P. 18 221/96 F. P. 259 766	Sulfophthalsäure $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOH} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOH} \end{array}} \right\} \text{SO}_3\text{H} = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7\text{S} = 246.$ <p>100 T. Naphthalin + 300 T. Oleum (20%) + 1200 T. Schwefelsäure (66°) 10 St. auf 250° erhitzen. Etwas Phthalsäure geht über [s. 228]. Den rotbraunen Rückstand auskalken oder mit Bariumcarbonat das Ba-Salz der Disulfophthalsäure bilden. Bei 220° entsteht Monosulfophthalsäure.</p>

f) C–N–N.

CH_3 –3NO–6NHR	929	CH_3 –2NH·CONH ₂ –4NH·CONH ₂	800
CH_3 –2NO ₂ –3NO ₂	789	CH_3 –2NH·CS·NH ₂ –4NH·CS·NH ₂	801
CH_3 –2NO ₂ –6NO ₂	789	CH_2 ·SO ₂ H–3NO ₂ –5NO ₂	802
CH_3 –2NO ₂ –4NH ₂	536, 539, 790, 791	CH_2 ·SO ₂ H–3NO ₂ –6NH ₂	695, 803
CH_3 –4NO ₂ –6NH ₂	790, 909	CHO–NO ₂ –4NH ₂	804
CH_3 –2NO ₂ –4NR ₂	797	CHO–3NO ₂ –4(6)NR ₂	805, 811
CH_3 –2NH ₂ –4NHR	792	COOH(R)–3NO–6NH·CH ₂ ·COOH(R)	806
CH_3 –4NH ₂ –6NHR	792	COOH–2NO ₂ –4(6)NO ₂	1084
CH_3 –NH ₂ –NH·CHO	799	COOH–2NO ₂ –4NH ₂	808
CH_3 –[2NH–4NH·CO·COOH] Anh.	793	COOH–3NO ₂ –6NH ₂	807
CH_3 –2NH ₂ –4NH·CS·NH ₂	794	COOH–4NO ₂ –6NH ₂	807
CH_3 –2NH ₂ –4NR ₂	797	COOH–3NO ₂ –6NH·COCH ₃	810
CH_3 –2NH ₂ –4NR ₂ ·Cl	564	COOH–2NH ₂ –4NH·COCH ₃	522, 900, 2175
CH_3 –2NH ₂ –4N·CH ₂	795	COOH–2NH ₂ –5NH·COCH ₃	809
CH_3 –2NH·CH ₂ ·CN–5NH·CH ₂ ·CN	798	COOH–3NH ₂ –6NH·COCH ₃	810
CH_3 –2NH·CH ₂ ·COOH–5NH·CH ₂ ·COOH	798	COOH–3NH ₂ –6NR ₂	811
CH_3 –2NH·CHO–4NH·CHO	799		

789	Anm. G. 6139, Kl. 12 7. 12. 96 Griesheim Ch.-Z. 1896, 839	$\text{Dinitrotoluole } \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} = \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4 = 182.$
Aus Summen-Dinitrotoluol. Das auskristallisierte Dinitrotoluol entfernen, den flüssigen Rückstand im Vakuum fraktioniert destillieren. Die erste Fraktion gibt Methyl-2, 6-dinitrobenzol , die letzten Fraktionen geben 1-Methyl-2, 4-dinitrobenzol . Trinitrotoluol bleibt zurück. — Über die fabrikatorische Herstellung des Dinitrotoluols s. Z. f. Farbenind. 1903, 16.		
790	DRP. 72 173	$\text{Nitrotoluidine } \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} = \text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2 = 153.$
Wie [538] durch Nitrierung aus Benzyliden-p-toluidin: 1-Methyl-?-nitro-4-aminobenzol vom Sch.-P. 88°, aus Benzyliden-o-toluidin: 1-Methyl-4-nitro-6-aminobenzol vom Sch.-P. 107°. — Über 1-Methyl-3-nitro-2-toluidin (Imidazolgew.) siehe Ber. 52, 1079.		
791	DRP. 289 454	2, 4-Nitroamino-1-methylbenzol aus Dinitrotoluol mit Eisen und Schwefeldioxyd. Ausbeute 110 T. aus 182 T. Dinitrotoluol.
792	DRP. 92 014	$\text{1-Methyl-4-alkylamino-2-anilin } \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{NHR} \end{array}$
1 Mol. Halogenalkyl mit 1 Mol. 1-Methyl-2, 4-diaminobenzol zur Reaktion bringen oder 1 Mol. Halogenalkyl auf 1 Mol. 1-Methyl-2-nitro-4-anilin einwirken lassen und das Reaktionsprodukt reduzieren.		
793	DRP. 125 586	1-Methylphenylen-2, 4-oxamid
Ann. 268, 313		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{NH} - \text{CO} \\ \\ \text{NH} - \text{CO} \end{array} \quad \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{NHH} \\ \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} \end{array} \right) = \text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 = 176.$		
Durch Kondensation von 1-Methylphenylen-2, 4-diamin mit Oxalsäure.		
794	DRP. 152 027	1-Methyl-2-aminophenyl-4-thioharnstoff
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \\ \\ \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2 \end{array} = \text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S} = 181.$		
122 T. 1, 2, 4-Toluyldiamin in 500 T. Wasser + 100 T. Salzsäure (20°) als einfach salzsaures Salz lösen, eine wässrige Lösung von 97 T. Rhodankalium zugeben, im Wasserbade eindampfen, den Rückstand zur Überführung in den Thioharnstoff 6—8 St. auf 120° erhitzen, pulvern, mit Wasser auslaugen und den Rückstand aus Sprit umkristallisieren, Sch.-P. 170°.		
795	DRP. 136 617	m-Toluyldiamin-Formaldehydverbindung
25 T. m-Toluyldiamin in 300 T. Wasser lösen, bei 30° 15 T. Formaldehyd (40%) zufügen, nach einigen Stunden (nach Zugabe von 20 T. Kochsalz) auf 60° erwärmen. Leicht filtrierbar, nur in mineralischen und organischen Säuren löslich. Absorbiert 1 Mol. Nitrit.		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{N} = \text{CH}_2 \end{array} \quad \text{oder:} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad \text{oder:} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \end{array}$		
Gibt mit verdünnten Säuren erwärmt Acridinfarbstoffe.		

796	DRP. 130 943 Ber. 24, 2130; 33, 913 DRP. 107 517	<p>1. 13 T. m-Toluyldiamin, gelöst in 50 T. Sprit, mit 7,7 T. Formaldehyd (40%) 12 St. bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen oder kurze Zeit erwärmen und das hellgraue Pulver absaugen. Oder 2. statt Sprit Wasser verwenden, wobei die Reaktion unter Selbsterwärmung rascher verläuft. Das harzige Produkt wird bald hart. Oder 3. nach [DRP. 107 517]. — Die Substanz ist nur in Chloroform und Äthylenbromid leicht löslich, die Lösung zersetzt sich beim Erwärmen. In Eisessig und in Mineralsäuren leicht löslich; die Lösungen färben sich bei längerem Erhitzen orange. 4. In alkalischer Lösung (sonst wie 1.) entsteht nach [DRP. 130 721] eine dickflüssige, nicht krystallisierbare Substanz, wahrscheinlich Methyldiaminoditolyimid</p>
		In Sprit oder Benzol leicht löslich, ebenso ohne Fluorescenz in kalter, verdünnter Säure. In Wasser und Ligroin unlöslich.
797	DRP. 69 188 DRP. 86 608	<p>1-Methyl-2-amino-4-dimethylanilin = C₉H₁₄N₂ = 150.</p> <p>1 T. Dimethyl-p-toluidin in 10 T. Monohydrat lösen, mit der berechneten Menge Salpetersäure mischen und mit 2 T. Monohydrat versetzen, das entstandene 1-Methyl-2-nitro-4-dimethylanilin (aus Sprit orangerote Prismen, Sch.-P. 35°, schwach basisch) zur Aminoverbindung reduzieren. Aus Ligroin farblose Prismen, Sch.-P. 54°. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 132°.</p>
798	DRP. 145 062 Lit. wie [569]	<p>Methyl-p-phenyldiglycin</p> <p> = C₁₁H₁₄N₂O₄ = 238.</p> <p>Wie [569] mit äquivalenten Mengen p-Toluyldiamin. Sch.-P. 150°—160°; das p-Toluyldiaminodiazetonitril schmilzt bei 100°—103°.</p>
799	DRP. 138 839	<p>Diformyltoluyldiamin = C₉H₁₀N₂O₂ = 178.</p> <p>m-Toluyldiamin mit 2 Mol. Ameisensäure unter Rückfluß kochen, Diformyl-m-toluyldiamin aus Wasser umkrystallisieren. Sch.-P. 176°—177°. Mit 1 Mol. Ameisensäure entsteht Monoformyl-m-toluyldiamin vom Sch.-P. 113°—114°.</p>
800	DRP. 153 916 Ann. 148, 157	<p>1-Methylphenylen-2, 4-diharnstoff = C₉H₁₂N₄O₂ = 208.</p> <p>Aus 1-Methylphenylen-2, 4-diaminsulfat und Kaliumcyanat. Aus Wasser umkrystallisieren. Sch.-P. 252° unter Zersetzung.</p>
801	DRP. 144 762 DRP. 139 429 Ann. 221, 11 Ber. 18, 3293; 20, 230	<p>1-Methyl-2, 4-phenyldithioharnstoff</p> <p> = C₉H₁₂N₄S₂ = 240.</p> <p>Durch mehrstündiges Erhitzen von m-Toluyldiaminrhodanid im Wasserbade nach Ber. 7, 1265 und 18, 3293.</p>
802	DRP. 131 725 Ann. 221, 225	<p>3, 5-Dinitro-1-benzylsulfosäure = C₇H₆N₂O₇S = 262.</p> <p>Benzylsulfosäure in der Wärme mit Mischsäure nitrieren.</p>

803	DRP. 150 366 	$\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ 3-Nitro-6-amino-1-benzylsulfosäure  = $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5\text{S} = 232$. <p>16,1 T. o-Chlorbenzylchlorid mit einer Lösung von 27 T. Natriumsulfit kochen, bis das Ausgangsmaterial verschwunden ist; Na-Salz der o-Chlorbenzylsulfosäure aussalzen, evtl. aus Sprit umkrystallisieren. 23,8 T. dieses Salzes in 230 T. Monohydrat lösen, bei 10° langsam mit 23,5 T. eines Gemenges von 17,1 T. Schwefelsäure und 6,6 T. Salpetersäure nitrieren, nach 2—3 St. auf Eis gießen, aussalzen, die gelben Nadeln der 1-Chlor-4-nitro-2-benzylsulfosäure abfiltrieren und aus Wasser umkrystallisieren. 280 T. dieser Sulfosäure als Na-Salz mit 2,8 T. konz. Ammoniak (24%) 12 St. im Autoklaven auf 150° erhitzen, Ammoniak abdestillieren, verdünnen, heiß filtrieren und das beim Erkalten ausfallende Ammoniumsalz der Aminonitrobenzylsulfosäure absaugen. — Analog aus 27,3 T. wasserfreiem nitrochlorbenzylsulfosäurem Natrium und 20 T. Anilin und so viel Wasser, daß die Nitrosäure heiß gelöst bleibt, durch 10-stündiges Erhitzen auf 140° (ansäuern, abfiltrieren, alkalisch mit Dampf das überschüssige Anilin abblasen, aussalzen): Salz der 3-Nitro-6-anilido-1-benzylsulfosäure (10-Nitro-12-sulfomethyldiphenylamin). Mit o-Toluidin: 3-Nitro-6-o-toluido-1-benzylsulfosäure (10-Nitro-12-sulfomethyl-6-methyldiphenylamin).</p>
804	DRP. 89 244 — DRP. 72 173	CHO 3 (?) -Nitro-4-amino-1-benzaldehyd  = $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3 = 166$. <p>19,6 T. p-Aminobenzylidenanilin in 200 T. Schwefelsäure (66°) lösen, bei höchstens 5°—6° mit 50,4 T. Mischsäure (25% Salpetersäure) nitrieren. In Eiswasser gießen, gelbe Flocken abfiltrieren, pressen, trocknen. Aus Aceton oder Sprit gelbe Spieße, Sch.-P. 170°. (Nach den Analysenzahlen ein Anhydroprodukt $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.) Nicht basisch.</p>
805	DRP. 92 010 	CHO 3-Nitro-4-dimethylamino-1-benzaldehyd  = $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 = 194$. <p>14,9 T. p-Dimethylaminobenzaldehyd in 90 T. Schwefelsäure (66°) lösen, mit 10 T. Salpetersäure (40,5°) + 20 T. konz. Schwefelsäure bei max. 10° nitrieren, noch 1 St. rühren, in 100 T. Eiswasser gießen, feine gelbe Nadeln abfiltrieren. Aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 102°—103°.</p>
806	DRP. 256 461 A. P. 1 079 246 E. P. 14 341/12 F. P. 446 425 Ber. 19, 2991; 20, 2476; 40, 4740; 42, 2750; 42, 3192; 46, 3984	COOH 1-Carboxyl-3-nitrosophenyl-6-glycin  = $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5 = 224$. <p>1,8 T. Natriumnitritpulver in eine gekühlte Lösung von 5 T. Phenylglycin-o-carbonsäure in rauchender Salzsäure eintragen, den gelben Niederschlag absaugen und mit wenig konz. Salzsäure waschen. Dieses salzsaure Salz der p-Nitrosophenylglycin-o-carbonsäure löst sich in verdünnter Salzsäure rot, zersetzt sich über 100°, ebenso die mit Acetat- oder Sodalösung erhaltene freie p-Nitrosophenylglycin-o-carbonsäure, die nur trocken haltbar ist. Mit p-Nitrobenzylcyanid kondensiert (in Methylalkohol mit Natriummethylat) resultiert ein rotes Azomethin (Sch.-P. 258°), mit Benzylcyanid ein gelbes, mit Malonitril ein blutrotes Azomethin. — Analog werden die Ester der p-Nitrosophenylglycin-o-carbonsäure gewonnen. 1-Carboxyl-3-nitrosophenyl-6-glycindimethylester, Sch.-P. 164°—165°; 1-Carboxyl-3-nitrosophenyl-6-glycin-diäthylester, Sch.-P. 131°; 1-Carboxyl-3-nitrosophenyl-6-glycinesomethylexoäthylester, Sch.-P. 125°; 1-Carboxyl-3-nitrosophenyl-6-glycinmonoexoäthylester, Sch.-P. 115°—116°.</p>
807	DRP. 141 893 A. P. 729 876 F. P. 325 334 Ann. 198, 112	COOH Nitroaminobenzoesäuren $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2 = \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4 = 182$. NH_2 <p>2,67 T. Phthalyl-o-imidobenzoesäure (aus Phthalsäure und Aminobenzoesäure) in 15 T. Schwefelsäure (66°) lösen, unter guter Kühlung mit 2,6 T. Nitriersäure (26% HNO_3) nitrieren, auf Eis gießen, filtrieren, die getrocknete Nitroverbindung mit 2 T. Anilin $\frac{1}{2}$ St. unter Rückfluß auf 180° erhitzen, die Schmelze mit Sodalösung auskochen, wobei Phthalanil ungelöst zurückbleibt,</p>

das Anilin aus der Sodalösung mit Dampf abtreiben und mit Essigsäure die Nitroamino-benzoesäure (wahrscheinlich ein Gemenge von 4-Nitro-2-amino-1-benzoesäure und 5-Nitro-2-amino-1-benzoesäure) ausfällen. Aus verdünntem Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 265°—267°.

808	DRP. 204 884	2-Nitro-4-amino-1-benzoesäure: 21,2 T. 2, 4-Dinitrobenzoesäure mit etwas Wasser verrührt in die 60° warme Lösung von 33 T. Schwefelnatrium in 1320 T. Wasser eintragen, rasch auf 90° erwärmen, 3 St. halten, wenn die Lösung hellweinrot ist, kalt schwach mineralisauer stellen, das gelbe, sandige Krystallpulver aus Wasser umkrystallisieren, Sch.-P. 234°—235°. In Acetat, Alkali und viel kalter Salzsäure löslich.
809	DRP. 104 495 Ber. 18, 2946	Aminoacetylaminobenzoesäure $C_6H_3NH_2 = C_9H_{10}N_2O_3 = 194$. $\begin{matrix} COOH \\ \\ NH \cdot COCH_3 \end{matrix}$ 2-Amino-5-acetylaminobenzoesäure: 10 T. m-Acetylaminobenzoesäure (Ber. 18, 2946) allmählich unter 10° in 40 T. Monohydrat eintragen, zwischen -5° und 0° mit einem Gemisch von 5,6 T. Salpetersäure (40°) und 15 T. Monohydrat nitrieren, Temperatur auf 10° steigen lassen, auf Eis gießen, das erstarrte Produkt absaugen, mit kaltem Wasser breiig anrühren, unter Kühlung 20 T. Eisenspäne zusetzen, allmählich zum Kochen erhitzen, 1 T. Essigsäure (30%) zufließen lassen, mit Kaliumcarbonat alkalisch stellen, heiß filtrieren, Filtrat bei 10°—20° mit Salzsäure ansäuern und den Rest des Produktes mit K-Chlorid aussalzen, filtrieren. Aus heißem Wasser lange, weiße Nadeln. Sch.-P. 240° unter Zersetzung. In Lösungen stark violett fluoreszierend. In Benzol, Äther, Aceton kaum, in Sprit leicht löslich.
810	DRP. 133 679 E. P. 19 202/02	3-Amino-6-acetylaminobenzoesäure: 182 T. 3-Nitro-6-amino-1-benzoesäure in 240 T. Eisessig und 110 T. Essigsäureanhydrid lösen, die Lösung 6 St. auf 125° erhitzen, Essigsäure abdestillieren, die zurückbleibende 3-Nitro-6-acetylaminobenzoesäure (Ann. 228, 240) aus Wasser umkrystallisieren, Sch.-P. 213°. 200 T. dieser Säure in 2000 T. Essigsäure (25%) lösen, kochend allmählich mit 250 T. Zinkstaub reduzieren, mit Schwefelwasserstoff entzinken, heiß vom Schwefelzink abfiltrieren, Essigsäure abdestillieren, Rückstand aus Sprit umkrystallisieren.
811	DRP. 124 907	3-Amino-6-dimethylamino-1-benzoesäure $N(CH_3)_2 \begin{matrix} COOH \\ \\ \text{Benzolring} \\ \\ NH_2 \end{matrix} = C_9H_{12}N_2O_2 = 180$ 20,2 T. 1-Chlor-4-nitro-6-benzoesäure in 70—80 T. Wasser und 3,5 T. Soda lösen, mit einer konz. wässrigen Lösung von 11 T. Dimethylamin im Autoklaven 5 St. auf 130° erhitzen, mit 5,5 T. Soda alkalisch stellen, überschüssiges Dimethylamin abblasen. Aus der zurückbleibenden filtrierten Lösung krystallisiert beim Erkalten das Na-Salz der 3-Nitro-6-dimethylamino-1-benzoesäure aus. Dieses mit Eisen und Essigsäure reduzieren, mit Soda das Eisen fällen, filtrieren, mit Salzsäure ansäuern, eindampfen, vom Kochsalz abfiltrieren, weiter einengen bis zur Abscheidung des sehr leicht löslichen, grauen salzsauren Salzes der 3-Amino-6-dimethylamino-1-benzoesäure. Die freie Aminocarbonsäure aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 178°.

g) C—N—O.

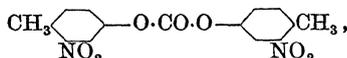
$CH_3-2(3)NO_2-3(2)OH$	577	$CH_2OH-3NH_2-4OH$	821
$CH_3-2(4)NO_2-4(6)OH$	812, 813	$CH_2OH-3NH_2-6OH$	820
$CH_3-2NO_2-4O \cdot COOR$	812	$CH_2OR-3NH_2-6OH$	824
CH_3-4NH_2-2OH	1101	$[CH_2OH-4NH] - 5OR$ Anhydr.	822
$CH_3-2NH \cdot R-4OH$	814	$CH_2 \cdot O \cdot COCH_3-3NH_2-6OH$	824
$CH_3-2NH \cdot COCH_3-4OH(R)$	834	$CH_2 \cdot SO_3H-3NO_2-6OH$	695, 825
$CH_3-2NR_2-4(5)OH$	815, 816, 1090	$CH_2 \cdot SO_3H-3NH_2-6OH$	825
$CH_3-4N:CH_2-2OH$	1340	$CHO-3NO_2-4OH$	826
$CH_2Cl-3NO_2-4(6)OH$	817	$CHO-3NO_2-4OR$	827
$CH_2Cl-4NO_2-5OH$	817	$CHO-4NH_2-5OR$	327, 828
$CH_2 \cdot CO \cdot COOH-4NO_2-5OR$	818	$CHO-4NR_2-6OH$	829
$CH_2NH_2-4NO_2-OH$	755	$COCH_3-2NH_2-5OH$	347
$CH_2NR_2-4NH \cdot COCH_3-5OH$	819	$COOH-4NO-6OH$	830
$CH_2OH-3NO_2-4(6)OH$	820	$COOH-3NO_2-2OH$	479
$CH_2OR-3NO_2-4(6)OH$	823	$COOH-3NO_2-6OH$	1174

COOH—2 NH ₂ —4 OH	831	COOH—2 NH·COCH ₃ —5 OH	893
COOH—3 NH ₂ —6 OH	588	COOH—2 NH·COCH ₃ —4 OR	834
COOH—4 NH ₂ —6 OH	832	COOH—3 NH·COCH ₃ —6 OH	1093
COOH—2 NH ₂ —4 OR	522, 2167	COOH—2 NR ₂ —4 OH	835
COOH(R)—4 NH ₂ —5 OH	833		

812 **DRP. 206 638**Ann. 215, 87
Ber. 15, 299;
15, 2980

Methyl-nitro-oxybenzole $C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \\ OH_j \end{matrix} = C_7H_7NO_3 = 153.$

1-Methyl-2-nitro-4-oxybenzol: 12,1 T. p-Kresolcarbonat (aus p-Kresolalkali und Phosgen, aus Sprit Nadeln vom Sch.-P. 115°, durch Säure schwer, mit Alkali leicht verseifbar) in 120 T. Monohydrat gelöst bei 10°—15° mit 24,5 T. Mischsäure (27% Salpetersäure) nitrieren, bei 20° weitererrühren, auf Eis gießen, den ausgeschiedenen **1-Methyl-2-nitro-4-oxybenzolkohlensäureester**



der sich im Verhältnis zur 1:3:4-Verbindung wie 96:4 bildet (Rec. trav. chim. 1917, 271) aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 143°—144°. 16,5 T. dieser Substanz mit einer Lösung von 15 T. Soda oder 9 T. Ätznatron unter Rückfluß kochen, bis eine klare, gelbrote Lösung resultiert, filtrieren, das Filtrat kalt mit Salzsäure ansäuern, das ausgefallene 1-Methyl-2-nitro-4-oxybenzol aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 77°.

813 Anm. D. 19 486,

Kl. 22 q
22. 10. 08
van Dorp

1-Methyl-4-nitro-6-oxybenzol: 1-Methyl-2-amino-4-nitrobenzol in saurer Lösung diazotieren (6 Vol.-T. Schwefelsäure [94%], 17 Vol.-T. Wasser) und die Diazolösung so weit erwärmen, als zu ihrer Zerlegung nötig ist.

814 **DRP. 69 074**DRP. 69 596
44 792
48 151

1-Methyl-2-monoalkylamino-4-oxybenzol $C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ NHR \\ OH \end{matrix}$

Monoalkyl-o-toluidin mit Oleum (40%) zwischen 40° und 70° sulfurieren, in Eiswasser gießen, die abgeschiedene **1-Methyl-2-monoalkylaminobenzol-4-sulfosäure** ins Na-Salz überführen, dieses mit der 2—3-fachen Menge Ätzkali bei 220°—260° verschmelzen, die Schmelze in Wasser lösen, mit Salzsäure ansäuern, filtrieren, Filtrat mit Soda übersättigen und ausäthern. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt 1-Methyl-2-monoalkylamino-4-oxybenzol als rasch erstarrendes Öl zurück. Aus Benzol + Ligroin umkrystallisieren. Die Methylverbindung schmilzt bei 108°, die Äthylverbindung bei 87°.

815 **DRP. 62 367**und
Zus. DRP. 63 238

1-Methyl-2-dialkylamino-4-oxybenzol $C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ NR_2 \\ OH \end{matrix}$

Dialkyl-o-toluidin in schwefelsaurer Lösung nitrieren, die Nitroverbindung reduzieren, die Aminoverbindung diazotieren, die Diazoverbindung mit Wasser zersetzen. Seine Formaldehydverbindung erhält man nach

816 **DRP. 103 645**

E. P. 28 604/97

30 T. Dimethyl-m-aminokresol in 300 T. Wasser + 24 T. Natronlauge (40°) lösen, mit 7,6 T. Formaldehyd (40%) kochen, bis der Formaldehydgeruch verschwunden ist, evtl. filtrieren, bei 30° mit Essigsäure neutralisieren und den weißen Niederschlag filtrieren. S. a. Diphenylmethanreihe.

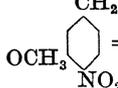
817 **DRP. 132 475**A. P. 696 020
F. P. 311 778

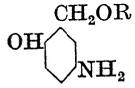
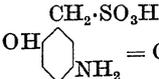
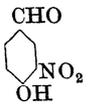
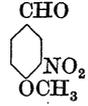
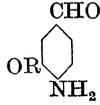
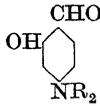
Chlormethyl-nitro-oxybenzole $C_6H_3 \begin{matrix} CH_2Cl \\ NO_2 \\ OH \end{matrix} = C_7H_6ClNO_3 = 187.$

Ber. 34, 2459;
39, 3174

1-Chlormethyl-3-nitro-6-oxybenzol: 10 T. p-Nitrophenol in 8 T. Chlormethylalkohol lösen, mit 5 T. Chlorzink versetzen (Selbsterwärmung) und nach 24 St. absaugen. Aus Benzol farblose Nadeln vom Sch.-P. 132°. Das Cl-Atom ist leicht gegen OH, OCH₃ usw. austauschbar.

1-Chlormethyl-3-nitro-4-oxybenzol: Chlorwasserstoffgas mehrere Stunden in eine warme Lösung von 40 T. o-Nitrophenol und 72 T. Formalin (40%) in 360 T. stärkster Salzsäure einleiten, das Öl noch warm abtrennen und kalt erstarrt aus Benzol oder Ligroin umkrystallisieren, Sch.-P. 75°.

818	DRP. 94 630 Zusatz zu DRP. 92 794	<p style="text-align: center;">4-Nitro-5-methoxyphenyl-1-brenztraubensäure</p> $\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{COOH}$  $\text{OCH}_3 \quad \text{NO}_2$ $= \text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_6 = 239.$ <p>Wie [253]: 10 T. 4-Nitro-5-methoxy-1-toluol in abs. Alkohol gelöst zu einer Lösung von 9,2 T. Natrium und 29,2 T. Oxalsäureäthylester in 148 T. abs. Sprit zugeben, Mischung 3 Tage im verschlossenen Gefäß bei 35°—40° stehenlassen, mit Salzsäure genau neutralisieren, Sprit abtreiben, Rückstand mit Äther extrahieren, ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge schütteln, aus der alkalischen Flüssigkeit durch Ansäuern die Nitro-methoxyphenylbrenztraubensäure ausfällen. Aus Eisessig hellgelbe Krystalle, 1 Mol. Krystallwassig enthaltend, Sch.-P. 161°. Die Lösung in Natronlauge ist tiefrot gefärbt. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 107°—108°.</p>
819	DRP. 92 309 E. P. 14 488/95 F. P. 250 440	<p style="text-align: center;">Acetaminooxydimethylbenzylamin</p> $\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{COCH}_3 = \text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 = 208.$ OH <p>Wie [456] aus p-Acetaminophenol. Sch.-P. 110°.</p>
820	DRP. 136 680 — DRP. 113 512, 132 475	<p style="text-align: center;">Nitro-oxy-benzylalkohole</p> $\text{C}_6\text{H}_5 \quad \begin{matrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{matrix} = \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_4 = 169.$ <p>3-Nitro-4-oxy-1-benzylalkohol: 100 T. 1-Chlormethyl-3-nitro-4-oxybenzol [817] in 1000 T. Wasser suspendieren, durch Erhitzen in Lösung bringen und die saure Lösung filtrieren. Es krystallisiert 3-Nitro-4-oxy-1-benzylalkohol vom Sch.-P. 97° aus. Oder: 200 T. o-Nitrophenol in ein Gemisch von 500 T. Formalin (40%) und 1000 T. höchstkonz. Salzsäure eintragen, 6 St. unter Rückfluß kochen, kalt das braune Öl abtrennen, mit Wasser übergießen, durch Dampf das unveränderte o-Nitrophenol abtreiben. Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit krystallisiert der 3-Nitro-4-oxy-1-benzylalkohol aus. — Analog: 3-Nitro-6-oxy-1-benzylalkohol aus 1-Chlormethyl-3-nitro-6-oxybenzol [817] bzw. aus p-Nitrophenol. Sch.-P. 128°.</p>
821	DRP. 148 977	<p style="text-align: center;">3-Amino-6-oxy-1-benzylalkohol</p> $\text{OH} \quad \begin{matrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix} = \text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2 = 139.$ <p>1 T. 3-Nitro-6-oxy-1-benzylalkohol [820] mit 10 T. konz. Salzsäure und 2 T. Zinn (evtl. unter Erwärmung) reduzieren, das Zinndoppelsalz in Wasser lösen, mit Soda zerlegen, den Aminooxybenzylalkohol ausäthern, ätherische Lösung im Vakuum oder Kohlendioxidstrom eindunsten. Farblose Blätter, die bei 135°—142° unter Bräunung schmelzen und an der Luft unbeständig sind. Die Salze sind beständig.</p>
822	DRP. 96 852 Zusatz zu DRP. 95 184 — DRP. 70 402	<p style="text-align: center;">Anhydro-4-amino-5-methoxy-1-benzylalkohol</p> $\left(\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{OCH}_3 \\ \text{NH} \end{matrix} \right)_x = (\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})_x = 135 x.$ <p>160 T. salzsaures o-Anisidin in 500 T. Wasser lösen und 75 T. Formaldehyd (40%) zugeben. (Temperaturerhöhung!) Nach einiger Zeit mit Alkali fällen und abfiltrieren. Ebenso mit Methylal, dann jedoch auf dem Wasserbade arbeiten. Sch.-P. rein 205°. In organischen Solventien kaum löslich. Eine Lösung in verdünnter Säure zeigt gelbe Färbung. Gibt mit Nitrit ein Nitrosamin. — Analog homologe Äther.</p>
823	DRP. 136 680 — DRP. 113 512, 132 475	<p style="text-align: center;">Nitro-oxy-benzylalkyläther</p> $\text{C}_6\text{H}_5 \quad \begin{matrix} \text{CH}_2\text{OR} \\ \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$ <p>3-Nitro-4-oxy-1-benzyläthyläther: 100 T. 1-Chlormethyl-3-nitro-4-oxybenzol [817] mit Sprit 4 St. unter Rückfluß stark sieden (zur Bindung der Salzsäure etwas Soda zusetzen), Sprit abdestillieren. Gelbes, bei starker Kälte erstarrendes Öl. Sch.-P. 26°. — Analog: 3-Nitro-6-oxy-1-benzyläthyläther aus 1-Chlormethyl-3-nitro-6-oxybenzol [817].</p>

824	DRP. 148 977	<p style="text-align: center;">3-Amino-6-oxy-1-benzylalkyläther</p> <div style="text-align: right;">  </div> <p>Wie [821] durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen in 4 T. Wasser und 2½ T. Sprit mit 2 T. Zinkstaub. Wenn entfärbt, heiß absaugen, Filtrat ansäuern und bis zur Krystallisation eindampfen, das abgeschiedene salzsaure Salz in Wasser lösen und die Base mit Soda abscheiden. 3-Amino-6-oxy-1-benzylmethyläther, Sch.-P. 124° bis 126°; 3-Amino-6-oxy-1-benzyläthyläther, Sch.-P. 76°—78°. — Analog: 3-Amino-6-oxy-1-benzylessigsäureester, Sch.-P. 136°—137°.</p>
825	DRP. 150 313 F. P. 311 778	<p style="text-align: center;">3-Amino-6-oxy-1-benzylsulfosäure</p> <div style="text-align: right;">  </div> <p>= C₇H₉NO₄S = 203.</p> <p>10 T. m-Nitro-o-oxybenzylchlorid [S17] in einer Lösung von 13,4 T. Natriumsulfit in 100 T. Wasser gelöst mehrere Tage stehenlassen, filtrieren, ansäuern und aussalzen. 10 T. der erhaltenen 3-Nitro-6-oxybenzylsulfosäure in 20 T. Wasser gelöst mit Zinkstaub kochen, die entfärbte Lösung filtrieren, das Filtrat ansäuern und die farblosen Nadeln abfiltrieren. Verbrennt ohne zu schmelzen.</p>
826	DRP. 60 077 Ber. 13, 310	<p style="text-align: center;">3-Nitro-4-oxy-1-benzaldehyd</p> <div style="text-align: right;">  </div> <p>= C₇H₅NO₄ = 167.</p> <p>3-Nitro-4-chlor-1-benzaldehyd mit dem doppelten Gewicht K-Acetat verreiben, im Ölbad auf 150° erwärmen; wenn flüssig herausnehmen, kalte Schmelze in heißem Wasser lösen, mit Salzsäure fällen, Reinigung über die Na-Verbindung. Ebenso erfolgt Ersatz des Cl gegen OH durch Erhitzen des p-Chlor-m-nitrobenzaldehyds mit einer wässrigen Sodalösung auf 140°—150° im Autoklaven oder durch Kochen mit Natronlauge.</p>
827	DRP. 60 077	<p style="text-align: center;">3-Nitro-4-methoxy-1-benzaldehyd</p> <div style="text-align: right;">  </div> <p>= C₈H₇NO₄ = 181.</p> <p>10 T. 3-Nitro-4-chlor-1-benzaldehyd in Methylalkohol lösen, mit der Lösung von 3 T. Ätzkali in 15 T. Methylalkohol auf dem Wasserbad erwärmen, Methylalkohol abdestillieren, Rückstand mit Wasser versetzen, auskrystallisieren, Aldehyd über die Bisulfitverbindung reinigen. Aus Chloroform + Ligroin Nadeln, Sch.-P. 85°.</p>
828	DRP. 103 578 F. P. 280 514 und Zus.	<p style="text-align: center;">4-Amino-5-alkyloxy-1-benzaldehyd</p> <div style="text-align: right;">  </div> <p>Wie [323] mit o-Alkyloxyanilin. — 4-Amino-5-methoxy-1-benzaldehyd, Sch.-P. 98°; 4-Amino-5-äthoxy-1-benzaldehyd, Sch.-P. 67°. Mit anorganischen Säuren färbt sich die Methoxyverbindung wie der p-Aminobenzaldehyd selbst schwarzbraun.</p>
829	DRP. 105 103 Zusatz zu DRP. 103 578	<p style="text-align: center;">4-Dialkylamino-6-oxy-1-benzaldehyd</p> <div style="text-align: right;">  </div> <p>Wie [324] aus m-Dialkylaminophenol. — 4-Dimethylamino-6-oxy-1-benzaldehyd, bräunliche Prismen, Sch.-P. 79°—80°; 4-Diäthylamino-6-oxy-1-benzaldehyd, farblose bis rötliche Krystalle, Sch.-P. 67°.</p>
830	DRP. 48 491	<p style="text-align: center;">Nitroso-3-oxy-2-benzoesäure</p> <div style="text-align: right;">  </div> <p>= C₇H₅NO₄ = 167.</p> <p>10 T. Salicylsäure in 500 T. Wasser mit der berechneten Menge Alkali lösen, 5 T. festes Na-Nitrit zugeben, bis zur stark sauren Reaktion Essigsäure zutropfen lassen. Nach 12-stündigem Stehen kann die gelbe Lösung der Nitrosoverbindung direkt weiter auf Farbstoffe verarbeitet werden.</p>

831	DRP. 50 835 A. P. 427 564	<p style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2 = \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3 = 153. \\ \\ \text{OH} \end{array}$ </p> <p style="text-align: center;">Aminooxybenzoesäuren</p>
<p>2-Amino-4-oxybenzoesäure: 10 T. m-Aminophenol + 40 T. kohlen-saures Ammon + 50 T. Wasser im Autoklaven 12 St. auf 110° erhitzen. Inhalt auf 30 T. eindampfen, wobei das Ammonsalz zum größten Teil entweicht, vorsichtig mit Salzsäure fraktioniert fällen, filtrieren, das Chlorhydrat im Filtrat mit 7 T. Salzsäure völlig ausfällen, durch Umlösen mit Soda reinigen. Flache Nadeln. Sulfat sehr schwer löslich. Freie Säure aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit der berechneten Menge Acetat oder Soda fällen, ausäthern, Sch.-P. 148°, dabei Zersetzung in Kohlensäure und m-Aminophenol. In Benzol, Chloroform schwer, in Sprit, Äther leicht löslich.</p>		
832	DRP. 96 853 — Lit. wie [588]	<p>3-Amino-6-oxy-1-benzoesäure: 30 T. m-Nitrobenzoesäure in 250 T. Schwefelsäure (66°) lösen, bei 50°—80° innerhalb 4 St. 45—50 T. Zinkstaub eintragen, nach 10 St. auf Eis gießen, Niederschlag absaugen, aus Wasser umkrystallisieren: Sulfat der 3-Amino-6-oxy-1-benzoesäure vom Sch.-P. 334°.</p>
833	DRP. 97 335 A. P. 610 348 E. P. 12 179/97 F. P. 268 557	<p>4-Amino-5-oxy-1-benzoesäure: 1, 2, 5-Oxynitrobenzoesäure mit konz. Salzsäure und der 1½-fachen Menge Zinn im Wasserbade reduzieren, kalt das Zinndoppelsalz abfiltrieren, entzinnen, Filtrat konzentrieren, das auskrystallisierte salzsaure Salz abfiltrieren, in Wasser lösen, mit Acetat die 4-Amino-5-oxy-1-benzoesäure fällen. (Aus Sprit Sch.-P. 216°.) Das salzsaure Salz mit konz. Schwefelsäure und Methylalkohol mehrere Stunden im Wasserbade erwärmen, Methylalkohol abdestillieren, wässrige Lösung mit Acetat fällen: 4-Amino-5-oxy-1-benzoesäuremethylester, Sch.-P. 120°. — Analog der 4-Amino-5-oxy-1-benzoesäureäthylester, Sch.-P. 98° (J. pr. 43, 462).</p>
834	DRP. 232 277 Zusatz zu DRP. 192 275	<p style="text-align: center;">2-Acetamino-4-methoxy-1-benzoesäure</p> $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}\cdot\text{COCH}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4 = 209. \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$
<p>12,3 T. 1-Methyl-2-amino-4-phenol mit 50 T. Eisessig 10 St. kochen, die Hälfte der Essigsäure abdestillieren und das in der Kälte abgeschiedene 1-Methyl-2-acetamino-4-phenol abfiltrieren. 16,5 T. hiervon in 100 T. Wasser + 20 T. Natronlauge (40°) lösen, kalt mit 15—20 T. Dimethylsulfat rühren, dabei stets alkalisch halten, das abgeschiedene 2-Acetamino-4-methoxy-1-toluol aus verdünntem Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 96°. 18 T. hiervon in warmem Wasser lösen, bei 70°—80° allmählich 33 T. Kaliumpermanganat zugeben, Mangansuperoxyd abfiltrieren, 2-Acetamino-4-methoxy-1-benzoesäure mit Salzsäure fällen, aus Holzgeist umkrystallisieren, Sch.-P. 197°—199°.</p>		
835	DRP. 50 835 A. P. 427 565 F. P. 199 942	<p style="text-align: center;">Dimethylaminooxybenzoesäure</p> $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3 = 181. \\ \\ \text{OH} \end{array}$
<p>5 T. m-Dimethylaminophenol mit der berechneten Menge Natronlauge staubtrocken eindampfen. Im Autoklaven mehrere Stunden bei 120°—140° mit gespannter Kohlensäure behandeln. Na-Salz der Carbonsäure mit Wasser extrahieren, Lösung mit Essigsäure fällen, abgeschiedene Krystalle aus siedendem Toluol umkrystallisieren. Sch.-P. 145°. In neutraler oder schwach saurer Lösung leicht zersetzlich.</p>		

h) C—N—S.

CH ₃ —2 NO ₂ —4 SO ₂ Cl	612, 836	CH ₂ ·COOH—2 (4) NO ₂ (NH ₂)—4 (2) SO ₃ H	2109
CH ₃ —4 NO ₂ —2 (6) SO ₂ Cl	612, 836	CHO—3 NO ₂ —4 SO ₃ H	842, 1481
CH ₃ —2 NO ₂ —4 SO ₃ H	230, 576, 579, 838	CHO—3 NO ₂ —5 SO ₃ H	846, 1481—1483
CH ₃ —4 NO ₂ —6 SO ₃ H	837	CHO—3 NO ₂ —6 SO ₃ H	180, 843, 844, 1481
CH ₃ —2 NH ₂ —SO ₃ H	237	CHO—4 NO ₂ —6 SO ₃ H	845, 1481—1483
CH ₃ —4 NH ₂ —6 SO ₃ H	839	CHO—3 NH ₂ —4 SO ₃ H	847
CH ₃ —4 NH ₂ —5 SO ₃ H	127, 840	CHO—3 NH ₂ —SO ₃ H	850
CH ₃ —2 NH·R—4 SO ₃ H	814	CHO—4 NH ₂ —6 SO ₃ H	848, 849
CH ₃ —2 NH·NH ₂ —4 SO ₃ H	841	CHO—4 N(CH ₃) ₂ —SO ₃ H	851
CH ₃ —4 NH·NH ₂ —6 SO ₃ H	841	CHO—4 N(CH ₃) ₂ —6 SO ₃ H	852
CH ₃ —4 NHOH—2 SO ₃ H	323	COOH—3 NO ₂ —6 S·CH ₂ ·COOH	916

COOH—2 NO ₂ —4 SO ₃ H	853	COOH—2 NH ₂ ·CH ₂ ·COOH—4 SO ₃ H	857
COOH—2 NH ₂ —4 SR	522	COOH—4 NH ₂ ·COCH ₃ —2 SR	893
COOH—2 NH ₂ —4 SO ₃ H	855	COOH—4 (5) NH ₂ ·COCH ₃ —2 S·CH ₂ ·COOH	522, 900, 1042, 2166, 2175
COOH—2 NH ₂ —5 SO ₃ H	856, 857		
COOH—3 NH ₂ —SO ₃ H	854		

836	DRP. 89 997 — Ber. 4, 356 Z. f. Ch. 1871,321	Methylnitrobenzolsulfochloride $C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \\ SO_2Cl \end{matrix} = C_7H_6ClNO_4S = 235.$ Wie [612]: 1-Methyl-2-nitrobenzol-4-sulfochlorid aus o-Nitrotoluol und 1-Methyl-4-nitrobenzol-6-sulfochlorid aus p-Nitrotoluol.
837	DRP. 68 708	Methylnitrobenzolsulfosäuren $C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \\ SO_3H \end{matrix} = C_7H_7NO_5S = 217.$ 1-Methyl-4-nitrobenzol-6-sulfosäure durch Sulfurieren von p-Nitrotoluol. — Vgl. die Angaben in A. Chem. J. 1910, 483 und Norw. Pat. 30 325.
838	DRP. 80 165	1-Methyl-2-nitrobenzol-4-sulfosäure: 1 T. o-Nitrotoluol mit 2 T. Oleum (40%) bei Temperaturen über 100° sulfurieren.
839	DRP. 68 708	Methylaminobenzolsulfosäuren $C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \\ SO_3H \end{matrix} = C_7H_9NO_3S = 187.$ 1-Methyl-4-aminobenzol-2-sulfosäure durch Reduktion der 1-Methyl-4-nitrobenzol-2-sulfosäure.
840	DRP. 151 134	1-Methyl-4-aminobenzol-5-sulfosäure: Neben p-Tolylsulfaminsäure [246] aus dessen Mutterlauge durch Sieden mit überschüssiger Mineralsäure. Mit Soda übersättigen, evtl. vorhandenes Toluidin mit Dampf abtreiben und das Filtrat krystallisieren lassen.
841	DRP. 40 745 F. P. 183 805	Methylsulfophenylhydrazine $C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ NH \cdot NH_2 \\ SO_3H \end{matrix} = C_7H_{10}N_2O_2 = 170.$ Wie [629]: 1-Methyl-4-sulfophenyl-2-hydrazin und 1-Methyl-2-sulfophenyl-4-hydrazin durch Reduktion von 1-Methyl-2-diazobenzol-4-sulfosäure bzw. 1-Methyl-4-diazobenzol-2-sulfosäure.
842	DRP. 61 843	Nitrosulfobenzaldehyde $C_6H_3 \begin{matrix} CHO \\ NO_2 \\ SO_3H \end{matrix} = C_7H_5NO_6S = 231.$ 3-Nitro-4-sulfo-1-benzaldehyd: 185 T. 4-Chlor-3-nitro-1-benzaldehyd + 300 T. Wasser + 300 T. Na-sulfit $\frac{1}{2}$ St. unter Rückfluß kochen. Die orangerote Flüssigkeit erstarrt kalt zum Krystallbrei des Na-Salzes. Aus Wasser umkrystallisieren; weiche, gelbe Blätter.
843	DRP. 94 504 Zusatz zu DRP. 93 701 DRP. 88 952	3-Nitro-6-sulfo-1-benzaldehyd: 10 T. 3-Nitro-6-chlor-1-benzaldehyd + 20 T. mit Soda neutralisierte Natriumbisulfitlösung (40%) 10 bis 20 Min. kochen, bis der Aldehyd gelöst ist. Die gelbe Lösung wird un-mittelbar verwendet. — Oder nach
844	DRP. 165 613	104 T. Bisulfit in 40%iger Lösung mit Natronlauge eben neutralisieren, in das doppelte Volumen Sprit einlaufen lassen (wobei sich Na-Sulfit ausscheidet), 185 T. 3-Nitro-6-chlor-1-benzaldehyd zugeben, 24 St. unter Rückfluß kochen, filtrieren, Sprit abdestillieren. Kalt krystallisiert das Na-Salz aus.
845	DRP. 115 410 — Ber. 30, 3101 DRP. 106 961 E. P. 21 825/97 F. P. 275 967	4-Nitro-6-sulfo-1-benzaldehyd: 12 T. dinitrostilbendisulfosaures Natrium [1453] und in 250 T. Wasser lösen und bei 5°—10° mit einer Lösung von 5 T. Permanganat in 100 T. Wasser langsam oxydieren. Beim Eindampfen des Braunsteinfiltrates im Kohlensäurestrom erhält man das Na-Salz des Aldehydes als gelbliches, sehr leicht lösliches Pulver technisch rein. Oder: Mit 70 T. einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium (150 g aktives Chlor im Liter) bei 80° oxydieren und den Aldehyd aussalzen. — Ebenso kann man Mikadogelb [1454] oxydieren.

846	Anm. Sch. 19 523, Kl. 12 o. 23. 11. 03 Schwalbe	Nitrobenzaldehyd-m-sulfosäure: Benzyliden-m-nitranilin sulfurieren, dann nitrieren, auf Eis gießen und die entstandene Nitrobenzaldehyd-m-sulfosäure vom m-Nitranilin trennen.
847	DRP. 61 843	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_4\text{S} = 211.$ $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ <p>3-Amino-4-sulfo-1-benzaldehyd: Die nach [842] aus 185 T. 3-Nitro-4-chlor-1-benzaldehyd gewonnene Lösung des 3-nitro-1-benzaldehyd-4-sulfosauren Natriums mit 675 T. Zinnchlorür und 800 Vol.-T. Salzsäure (27%) erwärmen, kalt nach 24 St. den ausgeschiedenen Amidosulfo-benzaldehyd abfiltrieren. In Wasser schwer löslich.</p>
848	DRP. 86 874	4-Amino-6-sulfo-1-benzaldehyd: 20 T. p-Nitrotoluol mit 60 T. Oleum bei 120° sulfurieren, das Gemisch mit Sodalösung neutralisieren, mit einer aus 12 T. Schwefelblumen, 20 T. Ätznatron und 160 T. Wasser bereiteten Schwefelnatriumlösung 1 St. kochen, mit Schwefelsäure ansäuern, bis zur Schwefelabscheidung kochen, auskalken, filtrieren, Filtrat mit Salzsäure schwach ansäuern, durch Zugabe einer Lösung von salzsaurem Benzidin das orangefarbene Kondensationsprodukt der Aldehydsulfosäure fällen. Produkt waschen, zur Spaltung in kochender verdünnter Schwefelsäure lösen, kochend mit Kalkmilch neutralisieren, filtrieren, Filtrat stark einengen, vom auskristallisierten Benzidin abfiltrieren, letzten Rest im Filtrat noch mit Essigsäure ausfällen, filtrieren, Filtrat zur Trockne dampfen. Das zurückbleibende Ca-Salz des Amidosulfo-benzaldehyds ist ein braunrotes, in warmem Wasser fast farblos lösliches Pulver, dessen essigsäure Lösung mit Anilin eine Gelbfärbung, mit p-Phenyldiamin eine Orangefärbung und einen braunroten Niederschlag, mit salzsaurem Benzidin eine rote Fällung gibt. — Oder nach
849	DRP. 119 878 Zusatz zu DRP. 115 410 — DRP. 119 163	Wie [845]. 55,5 T. p-Diamino-stilben-o-disulfosäure in 300 T. Wasser und der theoretischen Sodamenge lösen und mit 31,6 T. Permanganat in 500 T. Wasser oxydieren.
850	DRP. 99 223 F. P. 268 172 und Zus. — DRP. 62 950	3-Amino-?-sulfo-1-benzaldehyd: 15 T. m-Nitrobenzaldehyd in eine heiße Lösung von 150 T. neutralem Na-Sulfit in 650 T. Wasser eintragen und erhitzen, bis der Aldehyd verschwunden, was je nach der Temperatur (50°—102°) einige Stunden oder Minuten dauert; mit Chlorcalcium das überschüssige Sulfit zerstören, Ca-Sulfit abfiltrieren, Filtrat mit 25 T. Schwefelsäure ansäuern, eindampfen, ausgeschiedene Mineralsalze abfiltrieren, Rest durch Alkohol fällen, Alkohol abdestillieren, den Rückstand, der das Na-Salz des 3-Amino-?-sulfo-1-benzaldehyds enthält, trocknen.
851	DRP. 95 829	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S} = 213.$ $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ <p>4-Dimethylamino-?-sulfo-1-benzaldehyd: 1 T. p-Dimethylaminobenzaldehyd + 5 T. Oleum (30%) auf 170° oder mit 6 T. Oleum (43%) auf 100° erwärmen, bis eine Probe mit überschüssigem Ammoniak klare Lösung gibt, Eiswasser zugeben, auskalken, filtrieren, Filtrat zur Trockne dampfen. Rückstand ist das Ca-Salz des Dimethylaminosulfo-benzaldehyds.</p>
852	DRP. 107 918 — DRP. 88 952	4-Dimethylamino-6-sulfo-1-benzaldehyd: 10 T. p-Dimethylamino-o-chlorbenzaldehyd + 60 T. Wasser + 30 T. Bisulfitlauge (30°), die mit 3,8 T. Natronlauge neutralisiert wurde, 8 St. im Autoklaven auf 190°—200° erhitzen, kalt filtrieren, Filtrat mit 6,5 T. konz. Schwefelsäure bis zur Entfernung der schwefeligen Säure kochen, mit Soda alkalisch stellen, zur Trockne dampfen, dem Rückstand mit kochendem Sprit das Na-Salz des 4-Dimethylamino-2-sulfo-1-benzaldehyds entziehen, Sprit abdestillieren. Gibt eine charakteristische gelbe Benzylidenverbindung und ein schwach gelbliches Hydrazon, mit p-Phenyldiamin entsteht eine orangefarbige Verbindung.
853	DRP. 80 165	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_7\text{S} = 247.$ $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NO}_2 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ <p>2-Nitro-4-sulfo-1-benzoesäure</p> <p>3 T. rohe o-Nitrotoluol-p-sulfosäure + 8 T. Wasser + 5 T. Ammoniumpersulfat 8 bis 10 St. auf dem Wasserbade erwärmen, bis das Persulfat verschwunden und nur noch schwefelsaures Ammonium vorhanden ist; kalt feine weiße Nadeln abfiltrieren.</p>

854	DRP. 109 487 Ann. 78, 31 Ber. 21, 182; 29, 2448 DRP. 62 932, 86 097, 92 082	<p style="text-align: center;"> COOH Aminosulfobenzoensäuren $\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2 = \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_6\text{S} = 217.$ SO_3H </p> <p>3-Amino-?-sulfo-1-benzoensäure: In eine kochende Lösung von 25 T. m-nitrobenzoensäurem Natrium in 50 T. Wasser langsam 40 T. Natriumbisulfidlösung (30% SO_2-Gehalt) einfließen lassen, während die Flüssigkeit ruhig weiterkocht. Nach 6 St. 50 T. Wasser + 50 T. Salzsäure zugeben, Schwefeldioxyd durch Kochen verjagen, die in der Kälte ausgeschiedene Aminosulfobenzoensäure abfiltrieren und abpressen. Im Filtrat findet sich etwas 3-Amino-?-disulfo-1-benzoensäure. Diese entsteht in vorwiegender Menge wie folgt: 25 T. m-nitrobenzoensäures Natrium in 250 T. Wasser lösen, kochend eine sodaalkalisch gestellte Lösung von 50 T. Natriumbisulfid in 150 T. Wasser zugeben, 12 St. kochen, dabei die Hälfte der Flüssigkeit verdunsten, 65 T. Salzsäure zusetzen, Schwefeldioxyd wegkochen, kalt von etwas entstandener Monosulfosäure abfiltrieren, Lösung der Disulfosäure direkt zur Farbstoffgewinnung verwenden.</p>
855	DRP. 138 188 DRP. 114 839	<p>2-Amino-4-sulfo-1-benzoensäure: 250 T. o-nitrotoluol-p-sulfosaures Natrium in 500 T. heißem Wasser lösen und 360 T. $90^\circ\text{--}95^\circ$ heiße Natronlauge (40°) zugeben. Der anfangs entstehende Niederschlag löst sich wieder unter heftigem Schäumen. Einige Zeit kochen, kalt mit 500 T. Salzsäure ansäuern und die abgeschiedene p-Sulfoanthranilsäure abfiltrieren. Die wässrige Lösung fluoresciert blau.</p>
856	DRP. 296 941 Ber. 24, 3804; 29, 386 Zus. DRP. 307 284	<p>2-Amino-5-sulfo-1-benzoensäure: 137 T. Anthranilsäure mit 800 T. Nitrobenzol verrühren, 116,5 T. Schwefelsäurechlorhydrin einlaufen lassen (Temperatur steigt bis 60°), weiter auf $90^\circ\text{--}100^\circ$ erwärmen, bis die Salzsäure größtenteils entfernt ist, dann 2—3 St. auf $140^\circ\text{--}150^\circ$ erhitzen, warm absaugen, mit Äther waschen und über das Na-Salz reinigen. Bei 280° noch ungeschmolzen. Nach verwendet man statt des indifferenten Lösungsmittels auf 137 T. Anthranilsäure 350 T. Monohydrat, arbeitet zunächst bei 50°, läßt dann 116,5 T. Schwefelsäurechlorhydrin zufließen, erwärmt bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung auf $90^\circ\text{--}100^\circ$, dann 3—4 St. auf $130^\circ\text{--}140^\circ$, gießt kalt in Eiswasser und reinigt die Sulfoanthranilsäure durch Umfällen über das Na-Salz.</p>
857	DRP. 143 141	<p style="text-align: center;"> 1-Carboxyl-4-sulfophenyl-2-glycin $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} = \text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_7\text{S} = 275.$ </p> <p>21,7 T. 2-Amino-4-sulfo-1-benzoensäure + 11 T. Monochloressigsäure in 300 T. Wasser + 17 T. Soda lösen, zum Sieden erhitzen, eine konz. Lösung von weiteren 6 T. Soda zufließen lassen, mehrere Stunden sieden, kalt mit 30 T. Salzsäure ansäuern, die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrieren. Die Säure fluoresciert in wässriger Lösung grünstichig blau. Oder: 18,9 T. 2-Amino-4-sulfo-1-benzoensäure in 100 T. Wasser + 5,5 T. Soda warm lösen, 12 T. Salzsäure zugeben, bei $20^\circ\text{--}30^\circ$ zuerst eine konz. wässrige Lösung von 6,7 T. Cyanalkali, dann 7,5 T. Formaldehyd (40%) zufließen lassen, nach mehrstündigem Rühren mit 30 T. Natronlauge (40°) versetzen, bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung kochen und das 1-Carboxyl-4-sulfophenyl-2-glycin durch Ansäuern fällen.</p>

i) C—O—O.

$\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3) - 3 \text{ OH} - 4 \text{ OH} \dots$	861	$\text{CHO} - 2 \text{ OH} - 4 \text{ OR} \dots$	880
$\text{CH}_3 - 2 \text{ OH} - 3 \text{ OH} \dots$	859, 860, 861	$\text{CHO} - 3 \text{ OH} - 4 \text{ OH} \dots$	866—872
$\text{CH}_3 - 2 \text{ OH} - 5 \text{ OH} \dots$	635, 860	$\text{CHO} - 3 \text{ OH} - 5 \text{ OH} \dots$	462
$\text{CH}_3 - 3 \text{ OH} - 4 \text{ OH} \dots$	858	$\text{CHO} - 2 \text{ OH} - 4 \text{ OR} \dots$	879
$\text{CH}_3 - 3 \text{ OH} - 5 \text{ OH} \dots$	862—864	$\text{CHO} - 4 \text{ OH} - 5 \text{ OR} \dots$	877, 878, 462
$\text{CH}_3 - 3 \text{ OH} - 4 \text{ OR} \dots$	862—864	$\text{CHO} - 4 \text{ OH} - 6 \text{ OR} \dots$	876
$\text{CH}_3 - 3 \text{ OR} - 4 \text{ OH} \dots$	862	$\text{COCH}_3 - 2 \text{ OH} - 4 \text{ OH} \dots$	655
$\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2 - \text{OH} - \text{OH} \dots$	454, 862	$\text{COOH} - 2 \text{ OH} - 3 \text{ OH} \dots$	885
$\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3) - 3 \text{ OH} - 4 \text{ OH} \dots$	862	$\text{COOH} - 2 \text{ OH} - 4 (6) \text{ OH} \dots$	883
$\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}_2 - 2 \text{ OH} - 3 \text{ OR} \dots$	865, 2302	$\text{COOH} - 2 \text{ OH} - 5 \text{ OH} \dots$	479, 884
$\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOR} - \text{OH} - \text{OH} \dots$	17	$\text{COOH} - 3 \text{ OH} - 4 \text{ OH} \dots$	882
$\text{CH}:\text{NOH} - 2 \text{ OH} - 4 \text{ OH} \dots$	18	$\text{COOH} - 3 \text{ OH} - 5 \text{ OH} \dots$	881, 886
$\text{CHO} - 2 \text{ OH} - 3 \text{ OH} \dots$	875	$\text{COOH} - 2 \text{ OH} - 3 \text{ OR} \dots$	887
$\text{CHO} - 2 \text{ OH} - 4 \text{ OH} \dots$	462, 873, 874	$\text{COOH} - 4 \text{ OH} - 3 \text{ OR} \dots$	479

858	DRP. 20 713 E. P. 4389/81 Ann. 165, 366	Methyldioxybenzole $\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} = \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 = 124.$
	Ann. 165, 366	1-Methyl-3, 5-dioxybenzol (Orcin) aus 1-Toluol-3, 5-disubstitutionsprodukten durch Austausch der Substituenten (NH_2 durch Diazotieren, Halogene und die Sulfo-Gruppe durch Alkalischnmelze) gegen Hydroxyl.
859	DRP. 81 068	1-Methyl-2, 5-dioxybenzol wie [644] aus o- oder m-Kresol.
860	DRP. 249 939 F. P. 437 281	Wie [641]. 1-Methyl-3, 4-dioxybenzol (Homobrenzcatechin, S.-P. 250°—253°) aus 3-Chlor-4-oxy-1-methylbenzol. — Analog 1-Methyl-2, 5-dioxybenzol (Toluhydrochinon, S.-P. bei 11 mm 163°) aus 1-Oxy-4-brom-2-methylbenzol.
861	DRP. 256 345 Ber. 24, 4137; 49, 1482	1-Methyl-2, 3-dioxybenzol (Isohomobrenzcatechin, Sch.-P. 62° bis 65°, S.-P. 241° unkorrr.): 1 T. o-Kresol mit 1 T. konz. Schwefelsäure und 0,1 T. Oleum (20%) auf dem Wasserbade erwärmen, die entstandene 1-Methyl-2-oxybenzol-5-sulfosäure durch Einleiten von 0,67 T. Chlor in die abgekühlte, stark verdünnte Lösung in die 1-Methyl-2-oxy-3-chlorbenzol-5-sulfosäure überführen. Filtrierte Lösung mit Kalk von der Schwefelsäure befreien, Kaliumsalz der Sulfosäure herstellen, dieses mit Ätzkali bei 160°—168° 8—10 St. verschmelzen, Schmelze mit der 5-fachen Wassermenge verdünnen, mit Salzsäure ansäuern, einige Stunden im Autoklaven auf 200° erhitzen, Lösung filtrieren und ausäthern.
862	DRP. 78 882 Ber. 14, 1842	Brenzcatechinomologe Z. B.: 11 T. Brenzcatechin + 8 T. Isobutylalkohol + 8—10 T. wasserfreies Chlorzink 8—10 St. am Rückflußkühler oder im geschlossenen Gefäß auf 180°—220° erhitzen, Schmelze in Wasser gießen, das abgeschiedene Produkt in 4 T. Natronlauge lösen, Wasserdampf einleiten, kalt filtrieren, mit Salzsäure ansäuern und ausäthern. Das gebildete Isobutylbrenzcatechin bildet einen zähen Sirup vom S.-P. 270°—280°. Ferner wurden erhalten: o-Oxyäthylphenol (mit Äthylalkohol), o-Oxypropylphenol und o-Oxyamylphenol . — In ähnlicher Weise erfolgt die Bildung höherer Oxybenzolhomologer nach
863	Anm. B. 14 689, 17. 6. 93 Baum	durch Einwirkung fetter Alkohole auf Halogenphenole bei 150°—200° mit Kondensationsmitteln.
864	DRP. 103 146 Zusatz zu DRP. 95 339 DRP. 97 012	1-Methyl-3, 4-dioxybenzolmonoalkyläther $\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{OR} \end{matrix}$ $\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OR} \\ \text{OH} \end{matrix}$
		151 T. 1-Methyl-4-äthoxy-3-anilin in schwefelsaurer Lösung diazotieren, die Diazolösung in ein 135°—140° heißes Gemisch von 1100 T. Schwefelsäure und 450 T. Wasser einfließen lassen. Das 1-Methyl-4-äthoxy-3-phenol destilliert mit dem Wasserdampf über und wird dem Destillat mit Äther entzogen. Sch.-P. 58°. — Analog: 1-Methyl-3-äthoxy-4-phenol aus 1-Methyl-3-äthoxy-4-anilin.
865	DRP. 268 099 Ber. 45, 3157 Ann. 401, 21	1-Allyl-2-oxy-3-methoxybenzol $\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \end{matrix} = \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2 = 164.$
		Guajacolallyläther (gelbliches Öl aus Guajacolkalium und Allylbromid, S.-P. 116°) im Ölbad erhitzen. Bei 230° erfolgt plötzlich Aufsieden und Umlagerung des O-Äthers zur Kern-C-Allylverbindung. 1 St. bei 230° halten, destillieren, die Fraktion 245°—255° in Alkali lösen, mit Salzsäure fällen und unter 12 mm bei 122° überdestillieren [2302], Eugenol . Diese Umlagerung tritt auch bei Nitroderivaten der Phenolallyläther ein.
866	DRP. 82 078 F. P. 240 956 Ber. 10, 2199	3, 4-Dioxy-1-benzaldehyd $\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 = 138.$
		20 T. Brom-p- oder -m-oxybenzaldehyd mit 9—12 T. Ätznatron und 20 T. Wasser im Autoklaven auf 150°—200° (mit Kalk, Baryt usw. anstatt Ätznatron über 200°) er-

		hitzen. Inhalt in Wasser lösen, ansäuern, filtrieren, Filtrat ausäthern, Protocatechualdehyd evtl. über die Bisulfitverbindung reinigen. Die Lösung zeigt mit Eisenchlorid tiefgrüne Färbung, + ammoniakalische Silberlösung: Silberspiegel. Sch.-P. 150°. Ein anderer Dioxylbenzaldehyd entsteht als gelber Sirup aus Bromsalicylaldehyd.
867	DRP. 105 798 F. P. 283 920	Eine Lösung von 11 T. Brenzcatechin und 30 T. nitrobenzölsulfosaurem Natrium in 600 T. Wasser (Kühlung) mit Gemenge von 75 T. konz. Salzsäure + 8 T. Formaldehyd (38%) + 25 T. Gußspäne verrühren, nach 24-stündigem Stehen vom Eisen abfiltrieren, Filtrat mit Kochsalz sättigen, ausäthern; Ätherauszüge mit Bisulfit schütteln, Bisulfitlösung mit Säure zerlegen. Aus siedendem Toluol umkrystallisieren. Die in den Mutterlaugen noch vorhandene Benzylidenverbindung des Aldehydes nach [873] aufarbeiten.
868	DRP. 155 731	12,2 T. p-Oxybenzaldehyd in kaltem Wasser lösen, + 1 T. Eisentrioxyl, gelöst in 30 T. Wasser, langsam + 115 T. Wasserstoffsperoxyd (3%) 1 St. auf 50° erwärmen, Eisen mit Ätzbaryt ausfällen und im Filtrat den Aldehyd mit Bleizucker fällen. Niederschlag gut waschen, mit warmer, verdünnter Schwefelsäure zerlegen, vom Bleisulfat filtrieren und das Filtrat ausäthern oder mit Ätzbaryt neutralisieren.
869	DRP. 165 727 E. P. 18 992/05 F. P. 357 633 Ann. 159, 148, 168, 97	15,4 T. Piperonal mit 26,8 T. Einfachchlorschwefel auf 130° erhitzen, nach Beendigung der Reaktion die Masse längere Zeit mit Wasser kochen, Schwefel abfiltrieren, Protocatechualdehyd ausäthern. — An Stelle von Einfachchlorschwefel kann auch Zweifachchlorschwefel oder Sulfurylchlorid oder Schwefel + Chlor und an Stelle von Piperonal auch Piperonalchlorid angewendet werden.
870	DRP. 269 544	Wie [646] aus Brom-p-oxybenzaldehyd und wässrigen Alkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten (5- oder 10-fach n.-KOH) bei Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen in der Silberbombe unter Druck (9—12 St. 180°—190°).
871	DRP. 278 778 F. P. 471 986 Ann. 159, 148 Ber. 43, 2605	15 T. Piperonal in 150 T. Toluol lösen, 21 T. Phosphorpentachlorid zugeben, bis zur Auflösung rühren, eine Lösung von 14 T. Chlor in 250 T. Toluol zugeben, bis zur Farblosigkeit erwärmen, Toluol abdestillieren, Rückstand mit 60 T. Wasser zersetzen, Protocatechualdehyd ausäthern. Nach
872	Zus. DRP. 295 337	wird das aus Piperonal erhaltbare Piperonaldiäacetat trocken mit einer Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff behandelt, worauf man das in der Methylengruppe substituierte Dichlorpiperonaldiäacetat durch Kochen mit Wasser zum reinen Aldehyd verseift.
873	DRP. 105 798 F. P. 283 920	<div style="text-align: center;"> $\text{2, 4-Dioxy-1-benzaldehyd} \quad \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 = 138.$ </div> <p>Eine gekühlte Lösung von 60 T. nitrobenzölsulfosaurem Natrium und 22 T. Resorcin in 800 T. Wasser mit 50 T. Gußspänen versetzen und langsam 150 T. Salzsäure (20°), gemischt mit 16 T. Formaldehyd (38%), einfließen lassen. Die Lösung wird neutral. Nach 24 St. die Benzylidenverbindung mit dem Eisen abfiltrieren, in sehr verdünnter heißer Natronlauge lösen, schnell filtrieren und mit einer Bleizuckerlösung die Bleiverbindung des Aldehydes fällen, den grauen Niederschlag abfiltrieren, gut waschen, mit verdünnten Säuren zerlegen, den abgeschiedenen Resorecyaldehyd über die Bisulfitverbindung reinigen. Sch.-P. 134°.</p>
874	DRP. 106 508 Zusatz zu DRP. 101 333 Lit. wie [462]	In 10 T. Resorcin + 30 T. wasserfreiem Äther 3 T. wasserfreie Blausäure zugeben und unter Kühlung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung einleiten; den amorphen, weißen Niederschlag des salzsauren Aldimides abfiltrieren und mit Wasser, evtl. mit Na-Acetat aufkochen. Kalt scheidet sich der Aldehyd quantitativ ab. Sch.-P. 135°.
875	DRP. 155 731 Ber. 14, 2021	<div style="text-align: center;"> $\text{2, 3-Dioxy-1-benzaldehyd} \quad \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 = 138.$ </div> <p>Wie [868]. 12,2 T. Salicylaldehyd in 400 T. Wasser suspendieren, 115 T. Wasserstoffsperoxyd und 1,2 T. Eisenammonalaun in 30 T. Wasser gelöst langsam unter Eiskühlung</p>

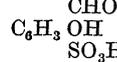
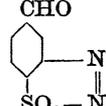
und Röhren zufließen lassen, 1 St. auf 50°—60° erwärmen, mit Schwefelsäure ansäuern, ausäthern, Ätherrückstand fraktioniert destillieren. Bei 160°—170° und 22 mm Druck geht 2, 3-Dioxy-1-benzaldehyd als Hauptprodukt über, bei 220°—228° geringe Mengen 2, 4-Dioxy-1-benzaldehyd.

876	DRP. 101 333 Zusatz zu DRP. 99 568	Oxyalkyloxybenzaldehyde C_6H_3 $\begin{matrix} CHO \\ OH \\ OR \end{matrix}$
		4-Oxy-6-methoxy-1-benzaldehyd (Sch.-P. 153°) wie [461] aus Resorcinmonomethyläther.
877	DRP. 105 798 F. P. 283 920	4-Oxy-5-methoxy-1-benzaldehyd: 15 T. Nitrobenzol mit 45 T. Oleum bei 120°—130° sulfurieren, in 600 T. Wasser eintragen, bei 15° 10 T. Guajacol, 8 T. Formaldehyd (38%) und 25 T. Gußspäne zusetzen. Nach 24 St. filtrieren, Filtrat aussalzen, Vanillin ausäthern. Aufarbeitung wie [873]. Aus Ligroin umkrystallisieren, Sch.-P. 80°. Über Homovanillin aldehyd aus Eugenol mit Ozon s. Ber. 48, 32.
878	DRP. 193 958 F. P. 378 856	Durch unvollständige Verseifung von Dialkyloxybenzaldehyden mit Aluminiumchlorid.
879	DRP. 209 910 — Ber. 41, 1035 M. f. Ch. 1908, 123 1909, 49	2-Oxy-4-methoxy-1-benzaldehyd (Sch.-P. 41°) durch alkalische Spaltung des aus Resorcinmonomethyläther und α -Isatinanilid herstellbaren indigoiden Farbstoffes.
880	DRP. 214 153	p-Methoxysalicylaldehyd: Resorcinaldehyd in wässriger Sodalösung bei 70°—80° mit Dimethylsulfat verrühren, wenn keine weitere Ölvermehrung mehr erfolgt ansäuern, und den gebildeten Aldehyd mit Wasserdampf übertreiben. Bei Vermeidung fixen Alkalis kann man auch mit Halogenalkyl alkyliren.
881	DRP. 57 938 — Ann. 159, 222	Dioxybenzoesäuren C_6H_3 $\begin{matrix} COOH \\ OH \\ OH \end{matrix}$ = $C_7H_6O_4$ = 154. 3, 5-Dioxy-1-benzoesäure durch Alkalischemelze aus m-Disulfobenzoesäure.
882	DRP. 71 260 DRP. 80 747 DRP. 81 298	3, 4-Dioxy-1-benzoesäure (Protocatechusäure) aus 4-Brom-3-oxy-1-benzoesäure [720] durch Alkalischemelze bei 180°—200°. Oder nach Durch Alkalischemelze aus Eugenoxacetsäure. Oder nach Durch Oxydation von p-Oxybenzoesäure mit K-persulfat in alkalischer Lösung [884]. Oder
883	DRP. 278 778 F. P. 471 986	15 T. Piperonal in 300 T. Tetrachlorkohlenstoff lösen, im Sonnenlichte 22 T. Chlor einleiten, wenn die Mischung entfärbt ist, den Tetrachlorkohlenstoff abdestillieren, zurückbleibendes Öl mit 100 T. Wasser versetzen, kochen, bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten krystallisiert die Protocatechusäure aus. Umkrystallisieren aus Wasser, Sch.-P. 199°—200°. Über Bildung von 2, 4- und 2, 6-Dioxybenzoesäure aus Resorcin und Kaliumbicarbonat unter Druck bei völligem Wasserausschluß s. Monatsh. 1917, 77.
884	DRP. 81 297	2, 5-Dioxybenzoesäure (Hydrochinoncarbonsäure): 180 T. Salicylsäure in 3750 T. Wasser + 250 T. Ätznatron lösen, kühlen, + Lösung von 350 T. Kaliumpersulfat in 3500 T. Wasser. Nach 2—3 Tagen (evtl. auf 40° erwärmen) kalt sauer stellen, Salicylsäurereste mit Äther entfernen, aufkochen, kalt ausäthern. Sch.-P. 196°—197°.
885	DRP. 281 214	2, 3-Dioxy-1-benzoesäure: Guajacol-o-carbonsäure mit dem dreifachen Gewicht konz. Salzsäure unter Druck auf 140° erhitzen. Sch.-P. der Säure 204°, ihres Diacetates 148°—150°, des Methyl esters 76°—79°, des Amids 175°.

886	DRP. 286 266	1, 3-Dioxybenzol-5-carbonsäure: 12 T. 3, 5-Dibrombenzoesäure und 20 T. Calciumhydroxyd mit 120 T. Wasser 7 St. im Kupferkessel auf 160°—170° erhitzen, ansäuern, ausäthern, im Ätherrückstand die Säure mit Benzol abscheiden.
887	DRP. 51 381 F. P. 197 214	2-Oxy-3-methoxy-1-benzoesäure  = C ₈ H ₈ O ₄ = 168. Guajacolnatrium kalt unter Druck mit Kohlensäure sättigen, dann im Autoklaven auf über 100° erhitzen. In Wasser lösen, mit Salzsäure fällen, abgeschiedene Krystalle der Guajacolcarbonsäure abfiltrieren (kryst. mit 2 aq). Sch.-P. wasserfrei 148°—150°. Oder: Kohlensäure über 100° warmes Guajacolsalz leiten oder in das Salz eindrücken.

k) C—O—S.

CH ₃ —4 OH—3 SH	892	COOH—3 OH—6 SR	893
CH ₃ —4 OH—3 SO ₂ H	892	COOH—3 OR—6 SR	893
CH ₃ —2 OH—5 SO ₃ H	1019	COOH(R)—3 (4) OR—2 S·CH ₂ ·CCl ₂	523
CH ₃ —3 OH—6 SO ₃ H	443	COOH—3 OR—6 S·CH ₂ ·COOH	522, 894
CH ₃ —4 OH—5 SO ₃ H	442	COOH—4 OH(R)—6 S·CH ₂ ·COOH	522, 895, 2167—2174
CHO—3 OH—4 SO ₃ H	888	COOH(R)—2 OH—5 SO ₂ Cl	896
CHO—3 OH—6 SO ₃ H	889, 890	COOH—2 OH—5 SO ₂ NH ₂	897
CHO—4 OH—3 SO ₃ H	891	COOH—2 OH—5 SO ₂ N(CH ₃) ₂	897
CHO—4 OH—6 SO ₃ H	891	COOH—2 OH—5 SO ₃ H	476, 896, 898
COCH ₃ —4 OR—6 SH	892		
COCH ₃ —4 OR—6 S·COCH ₃	892		

888	DRP. 64 736	Oxysulfobenzaldehyde  = C ₇ H ₆ O ₅ S = 202. 3-Oxy-4-sulfo-1-benzaldehyd: 1100 T. m-Aminobenzaldehyd-p-sulfosäure in der 10-fachen Menge Wasser mit etwas weniger als der berechneten Sodamenge lösen, bei 30° in das gleiche Volumen Salzsäure (13%) gleichzeitig mit einer Lösung von 350 T. Nitrit (10%) einfließen lassen. Kleine, hellgelbe Prismen der Diazoverbindung  abkolieren, mit kaltem Wasser waschen und in ein kochendes Gemisch von 1 Vol.-T. konz. Schwefelsäure + 8 Vol.-T. Wasser eintragen. Wenn die Stickstoffentwicklung beendet ist, die klare Lösung auskalken, Filtrat mit Soda eindampfen, den Aldehyd mit konz. über-schüssiger Salzsäure als schwer lösliches, sauer reagierendes Salz fällen.
889	DRP. 105 006	3-Oxy-6-sulfo-1-benzaldehyd: 5 T. scharf getrocknetes, fein gepulvertes m-Oxybenzylidenanilin (erhalten durch Erhitzen der Komponenten; aus Chloroform + Ligroin umkrystallisiert, Sch.-P. 92°—93°) unter Kühlung in 30 T. Oleum (65%) langsam eintragen, auf 40°—50° erwärmen, bis in einer auf Eis gegossenen Probe durch Ausäthern kein m-Oxybenzaldehyd mehr nachweisbar ist. Sulfurierungsgemisch auf Eis gießen, den ausgeschiedenen Teil der Sulfanilsäure abfiltrieren, Filtrat auskalken, Ca- in Na-Salze überführen, deren Lösung direkt verwendet werden kann. Zur Trennung des Oxysulfobenzaldehydes von dem gelösten Teil der Sulfanilsäure und Disulfanilsäure krystallisiert man das zur Trockne gedampfte Gemenge der Na-Salze fraktioniert aus Spirit von 80%. Derselbe Aldehyd kann in gleicher Weise auch aus anderen m-Oxybenzylidenverbindungen wie m-Oxybenzyliden-p-toluidin (Sch.-P. 129°) und m-Oxybenzyliden-1-naphthylamin (hergestellt durch Erwärmen von 6 T. m-Oxybenzaldehyd mit 7 T. 1-Naphthylamin im Wasserbade, solange Wasser entweicht) erhalten werden.
890	Anm. F. 10 358, Kl. 12. 17. 3. 98 Höchst E. P. 28 707/97 F. P. 272 726	3-Oxy-6-sulfo-1-benzaldehyd: 3-Amino-6-sulfo-1-benzaldehyd diazotieren und die Diazolösung bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung kochen.

891	DRP. 228 838 Weise entsteht aus 4-Amino-6-sulfo-1-benzaldehyd der 4-Oxy-6-sulfo-1-benzaldehyd . Dieser gibt mit salzsaurem Benzidin einen feuerroten Niederschlag.	4-Oxy-3-sulfo-1-benzaldehyd : 4-Amino-3-sulfo-1-benzaldehyd diazotieren und die Diazolösung auf 70°—95° erwärmen. Auf die gleiche Weise entsteht aus 4-Amino-6-sulfo-1-benzaldehyd der 4-Oxy-6-sulfo-1-benzaldehyd .
892	DRP. 202 632 Ber. 23, 3394 DRP. 198 509	<p style="text-align: center;">1-Acetyl-4-alkyloxy-6-thiophenol</p> <div style="text-align: right;"> $\text{SH} \begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OR} \end{array}$ </div> <p>60 T. Aluminiumchloridpulver mit trockenem Schwefelkohlenstoff überschichten, 35 T. Acetylchlorid einrühren, unter Kühlung 30 T. 3-Methoxy-1-thiophenol [661] einfließen lassen, wenn die Salzsäureentwicklung beendet ist, die obere Schwefelkohlenstoffschicht entfernen, die untere Schicht auf Eis gießen, das abgeschiedene ölige 1-Acetyl-4-methoxy-6-acetylthiophenol $\text{S} \cdot \text{COCH}_3 \begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ zur Verseifung mit verdünnter Salzsäure unter Rückfluß kochen, das Öl in verdünnter Natronlauge lösen, filtrieren, das Filtrat ansäuern, das ausgeschiedene 1-Acetyl-4-methoxy-6-thiophenol im Vakuum destillieren und aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 94°—96°. — Analog die anderen Alkyloxyverbindungen. Die Äthoxyverbindung schmilzt bei 64°—65°. — Über die Herstellung des 1, 4-Kresol-3-mercaptans und weiterer Derivate des Carbäthoxymercaptans und die Gewinnung der 1, 4-Kresol-3-sulfinsäure s. Ber. 50, 116.</p>
893	DRP. 212 434 Zusatz zu DRP. 203 882 Ann. 263, 234 Ber. 27, 1933	<p style="text-align: center;">3-Alkyloxy-6-alkylthio-1-benzoesäure</p> <div style="text-align: right;"> $\text{SR}_1 \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OR} \end{array}$ </div> <p>2-Amino-5-oxy-1-benzoesäure mit 500 T. Eisessig 12 St. unter Rückfluß kochen, Eisessig teilweise abdestillieren, durch Wasserezusatz die 2-Acetamino-5-oxy-1-benzoesäure fällen, 195 T. davon in 200 T. Natronlauge (40°) und 2000 T. Wasser lösen, 180 T. Diäthylsulfat zusetzen, mehrere Stunden bei stets alkalischer Reaktion rühren, 150 T. Natronlauge zusetzen, 1 St. am Rückflußkühler kochen, kalt ansäuern, 200 T. Salzsäure (20°) zusetzen und mit 69 T. Nitrit diazotieren; die filtrierte Diazolösung bei 20°—25° in eine Lösung von 180 T. Kaliumxanthogenat und 300 T. Soda einlaufen lassen, bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung rühren, 300 T. Natronlauge (27°) und 300 T. methylschwefelsaures Natrium (46%) zusetzen und 2—3 St. kochen, nach dem Erkalten durch Ansäuern 5-Äthoxy-2-methylthio-1-benzoesäure (Sch.-P. 135°) abscheiden. — Analog andere Äther</p> <p>z. B. 4-Chlor-2-methylthiobenzoesäure $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{S} \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$, aus Sprit Sch.-P. 210°—211°</p> <p>und 4-Acetamino-2-methylthiobenzoesäure. Letztere weiter durch Kochen mit der doppelten Menge Natronlauge (40°) und wenig Wasser verseifen, die freie Aminogruppe wieder diazotieren, die Diazolösung mit Xanthogenat umsetzen und mit methylschwefelsaurem Natrium in alkalischer Lösung kochen. Es entsteht 4-Methylthio-2-methylthiobenzoesäure $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{S} \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \text{S} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$, Sch.-P. 194°. — Ebenso mit anderen Alkylierungsmitteln und Schwefelsäureestern.</p>
894	DRP. 204 763 Zusatz zu DRP. 199 551	<p style="text-align: center;">1-Carboxyl-3-methoxyphenyl-6-thioglykolsäure</p> <div style="text-align: center;"> $\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S} = 242.$ </div> <p>15,3 T. 2-Amino-5-phenol-1-carbonsäure acetylieren (kochen mit Eisessig), 19,5 T. der Acetylverbindung in 20 T. Natronlauge (40°) und 200 T. Wasser lösen, 20 T. Dimethylsulfat zusetzen, rühren, stets alkalisch halten. Produkt mit 30 T. Natronlauge (40°) kochend verseifen, wenn eine Probe mit überschüssiger Salzsäure keine bleibende Fällung</p>

mehr gibt, kalt neutralisieren, diazotieren (20 T. Salzsäure von -20° und 6,9 T. Nitrit), die filtrierte Diazolösung bei 20° — 25° in eine Lösung von 18 T. Kaliumxanthogenat und 30 T. Soda einlaufen lassen, wenn die Stickstoffentwicklung beendet ist, mit 16 T. Natriumchloracetat und 25 T. Natronlauge (40°) kochen und kalt mit Salzsäure fällen. Gelbes Pulver vom Sch.-P. 197° — 199° . Die Überführung der Säure in **5-Methoxy-3-oxy (1) thionaphten** (über seine Carbonsäure) erfolgt wie [786].

895	DRP. 232 277 Zusatz zu DRP. 192 075	1-Carboxyl-4-methoxyphenyl-6-thioglykolsäure $\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S} = 242.$ 21 T. 2-Acetamino-4-methoxy-1-benzoesäure [834] zur Abspaltung der Acetylgruppe mit 35 T. Natronlauge (40°) und 70 T. Wasser verseifen, ansäuern, mit 20 T. Salzsäure (20°) und 7 T. Nitrit diazotieren, die Diazolösung bei 25° — 30° in eine Lösung von 18 T. Kaliumxanthogenat und 25 T. Soda einfließen lassen, wenn die Stickstoffentwicklung beendet ist, mit 15 T. chloressigsaurem Natrium und 25 T. Natronlauge (40°) 1—2 St. kochen und kalt mit Salzsäure fällen. Aus Wasser Nadeln vom Sch.-P. 224° — 225° (unter Zersetzung).
-----	--	---

896	DRP. 264 786 E. P. 18 430/13 F. P. 461 320 Ber. 27, 1206; 42, 1802; 42, 2057 DRP. 74 602, 77 596, 89 997, 98 030, 278 091, 276 331	1-Carboxyl-2-oxybenzol-5-sulfochlorid $\text{SO}_2\text{Cl} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} = \text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_5\text{S} = 236.$ 138 T. Salicylsäure unter 30° in 552 T. Schwefelsäurechlorhydrin eintragen, wenn die Salzsäureentwicklung beendet ist, auf 40° erwärmen, dann auf Eis gießen, das abgeschiedene Salicylsäuresulfochlorid aus Benzol umkristallisieren. Sch.-P. 171° — 172° . Gibt bei der Verseifung 1-Carboxyl-2-oxybenzol-5-sulfosäure . — Analog werden erhalten: 1-Carboxymethyl-2-oxybenzol-5-sulfochlorid $\text{SO}_2\text{Cl} \begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ (Sch.-P. 82° — 83°) aus Salicylsäuremethylester; 1-Carboxyl-2-oxy-3-methylbenzol-5-sulfochlorid (Sch.-P. 179° — 180°) aus o-Kresotinsäure; 1-Carboxyl-2-oxy-4-methylbenzol-5-sulfochlorid (Sch.-P. 172° — 173°) aus m-Kresotinsäure; 1-Carboxyl-2-oxy-5-methylbenzol-3-sulfochlorid (Sch.-P. 189° — 190°) aus p-Kresotinsäure; 1, 5-Dicarboxyl-2-oxybenzol-3-sulfochlorid (Sch.-P. 251°) aus o-Oxyisophthalsäure; 1-Carboxyl-2-oxy-3-chlorbenzol-5-sulfochlorid (Sch.-P. 163° — 164°) aus o-Chlorsalicylsäure; 1-Carboxyl-2-oxy-5-chlorbenzol-3-sulfochlorid (Sch.-P. 206° — 207°) aus p-Chlorsalicylsäure. Reagieren nach DRP. 276 331 [897, 1798, 2470, 2920] leicht mit Ammoniak, Aminen, Phenolen usw. [2433].
-----	--	--

897	DRP. 276 331	1-Carboxyl-2-oxybenzol-5-sulfamid $\text{SO}_2\text{NH}_2 \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} = \text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_5\text{S} = 218.$ 236,5 T. feingepulvertes 1-Carboxyl-2-oxybenzol-5-sulfochlorid [896] unter Kühlung allmählich in 1200 T. Ammoniak (20%) eintragen, eindampfen, mit Salzsäure bis zur mineralischen Reaktion versetzen, zur Trockne dampfen, Salicylsulfamid mit Alkohol ausziehen. Sch.-P. 253° — 255° . — Analog werden gewonnen: 1-Carboxyl-2-oxybenzol-5-sulfodimethylamid (Sch.-P. 192° — 193°), 1-Carboxyl-2-oxybenzol-5-sulfanilid (Sch.-P. 218° — 220°), ferner die Kondensationsprodukte aus Salicylsulfochlorid mit 2-Amino-7-oxynaphthalin, 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure usw.
-----	---------------------	---

898	DRP. 15 889 Ber. 33, 3228	Sulfo-o-oxybenzoesäure $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}} \right\} \text{SO}_3\text{H} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S} = 218.$ Durch Sulfurieren von Salicylsäure bei 160° erhält man die Sulfosalicylsäure ; die sulfurierte p-Oxybenzoesäure $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} \text{SO}_3\text{H} \quad \text{neben wenig} \quad \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} \text{NO}_2 \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} \text{NO}_2$ nach Ber. 48, 1314 aus p-Oxybenzoesäure und Nitrosylschwefelsäure.
-----	-------------------------------------	--

l) C—S—S.

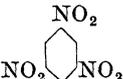
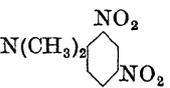
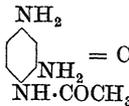
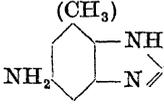
CH ₃ —2 SO ₃ H—4 SO ₃ H	899	COOH—3 SR—6 S·CH ₂ ·COOH	2175
CHO—2 SO ₃ H—4 SO ₃ H	899	COOH—4 (5) SR—2 S·CH ₂ ·COOH	522, 900
CHO—2 SO ₃ H—5 SO ₃ H	899	COOH—2 S·CH ₂ ·COOH—4 S·C:(SO)C ₂ H ₅	900
CHO—2 SO ₃ H—6 SO ₃ H	899	COOH—2 S·CH ₂ ·COOH—5 S·C:(SO)C ₂ H ₅	900
COOH—2 SR—4 SR	893, 903	COOH—2 S·CH ₂ ·COOH—4 SO ₃ H	2174

<p>899</p> <p>DRP. 91 315 Zusatz zu DRP. 89 397</p> <p>—</p> <p>DRP. 88 952, 90 486</p>	<p>Benzaldehyddisulfosäuren $C_6H_5 \begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{SO}_3\text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix} = C_7H_6O_7S_2 = 266.$</p> <p>2, 5-Disulfo-1-benzaldehyd: Wie [504]. In 20 T. o-Chlorbenzaldehyd langsam bei höchstens 120° 50 T. Oleum (25%) einfließen lassen. Wenn eine Probe mit Wasser keine Öltropfen mehr zeigt, die Lösung des 2-Chlor-5-sulfobenzaldehyds in 250 T. Wasser gießen, mit Soda genau neutralisieren, mit 50 Vol.-T. Natriumbisulfitleösung (40%) im Autoklaven 8 St. auf 190°—200° erhitzen, den Inhalt mit 13 T. Schwefelsäure aufkochen, Schwefeldioxyd verjagen und vom Glaubersalz abfiltrieren. Die Lösung ist direkt verwendbar. — Ferner:</p> <p>DRP. 98 321. 2, 4-Disulfo-1-benzaldehyd: 100 T. 2, 4-Dichlor-1-benzaldehyd mit einer genau neutralisierten Mischung von 70 T. Bisulfitleauge (40%) und 100 T. Wasser im Autoklaven 9—10 St. auf 190°—200° erhitzen, Lösung mit 10 T. Schwefelsäure kochen, bis das Schwefeldioxyd verschwunden ist. Die Lösung wird unmittelbar zur Farbstoffgewinnung verwendet. — Oder:</p> <p>DRP. 154 528 E. P. 18 255/02 F. P. 320 621</p> <p>2, 4-Disulfo-1-benzaldehyd: 10 T. Toluol mit Oleum zur 1, 2, 4-Toluoldisulfosäure (Hauptprodukt) sulfurieren und das Sulfurierungsgemisch bei 15°—20° in ein Gemisch von 50 T. feinstgemahlenem Braunstein und 500 T. Oleum (25%) eintragen. Es tritt Selbsterwärmung auf 30°—35° ein. Temperatur 48 St. halten, zuweilen stärkeres Oleum zur Erhaltung der ursprünglichen SO₃-Konzentration zugeben, auf Eis + Bisulfitleauge gießen, wenn der Braunsteinüberschuß gelöst ist, auskalken, vom Gips und Manganoxyd abfiltrieren und die eingeeengte Aldehyddisulfosäurelösung direkt verwenden oder zur Reindarstellung die konz. wässrige Na-Salzlösung mit dem gleichen Volumen Methylalkohol fällen, von den Mineralsalzen abfiltrieren, bis zur Kristallhautbildung eindampfen und mit Sprit das Di-Na-Salz der 1, 2, 4-Benzaldehyddisulfosäure (+ 2 aq) ausfällen. Sehr leicht lösliches, mit Sprit ölig fällbares, gelbes Hydrazon. — Schließlich:</p> <p>DRP. 199 943 A. P. 877 054 F. P. 384 979</p> <p>2, 6-Disulfo-1-benzaldehyd: Aus 2, 6-Dichlor-1-benzaldehyd durch Erhitzen mit 2 Mol. Natriumsulfit unter Druck. Nicht aussalzbar.</p>
---	--

<p>900</p> <p>DRP. 232 277 Zusatz zu DRP. 192 075</p>	<p>Carboxylalkylthiophenylthioglykolsäuren $C_6H_5 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{SR} \\ \text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \end{matrix}$</p> <p>2-Nitro-4-acetamino-1-toluol zuerst oxydiert, dann reduziert gibt 4-Acetamino-2-amino-1-benzoesäure (Sch.-P. 193°—194°), von der 19,4 T. diazotiert werden. Diese Diazolösung mit einer Lösung von 18 T. Kaliumxanthogenat und 40 T. Soda umsetzen, mit 15 T. chloressigsäurem Natrium und 30 T. Natronlauge (40°) 3 St. auf 100° erwärmen, filtrieren und kalt mit Salzsäure die 1-Carboxyl-4-acetaminophenyl-2-thioglykolsäure (Sch.-P. 249°) fällen. 26 T. dieser Säure mit 40 T. Natronlauge (40°) und 80 T. Wasser kochend verseifen, ansäuern, kalt diazotieren, mit Xanthogenat umsetzen,</p> <p>mit Salzsäure die 1-Carboxyl-4-xanthogenphenyl-2-thioglykolsäure $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \\ \text{S}\cdot\text{CSOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$</p> <p>als rotgelbes Pulver fällen, dieses durch mehrstündiges Kochen mit 45 T. Natronlauge (40°) und einer Lösung von 26 T. äthylschwefelsaurem Natrium in 200 T. Wasser unter Rückfluß äthylieren und die 1-Carboxyl-4-äthylthiophenyl-2-thioglykolsäure (Sch.-P. 188°) mit Salzsäure fällen. — Analog aus 5-Acetamino-2-amino-1-benzoesäure über die 1-Carboxyl-5-acetaminophenyl-2-thioglykolsäure (Sch.-P. 249°—250°) und 1-Carboxyl-5-xanthogenphenyl-2-thioglykolsäure die 1-Carboxyl-5-methylthiophenyl-2-thioglykolsäure (Sch.-P. 195°).</p>
---	--

m) N—N—N.

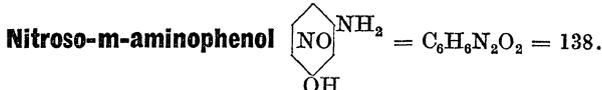
NO—2 NH ₂ —4 NH ₂	901	NO ₂ —2 NH ₂ —4 NH ₂	539, 1806, 902
NO ₂ —3 NO ₂ —5 NO ₂	902	NH ₂ —3 NH ₂ —4 NH·COCH ₃	904
NO ₂ —3 NO ₂ —6 N(CH ₃) ₂	903		

901	DRP. 123 375 Ber. 33, 2116; 37, 2276 DRP. 82 635	Nitroso-m-phenylendiamin  = C ₆ H ₇ N ₃ O = 137.
<p>324 T. destilliertes m-Phenylendiamin in 2500 T. Wasser + 444 T. Salzsäure (33%) lösen und 3000 T. Eis zugeben. Unter 0° auf einmal eine kalte Lösung von 156 T. Nitrit in 660 T. Wasser einstürzen, 5 Min. rühren, einige Stunden stehen lassen, auf 50° erwärmen, bei dieser Temperatur das Bismarckbraun mit 800 T. Kochsalz aussalzen, bei 30° abfiltrieren und mit 1000 T. Salzwasser (10%) nachwaschen. Zur Reinigung das Filtrat mit 2000 Vol.-T. Äther überschichten, 800 T. Sodapulver zugeben, schütteln, nach 12 St. (öfters rühren bzw. schütteln) die an der Grenzfläche gebildeten Krystalle absaugen und mit Äther waschen. Granatrote, in Sprit leicht lösliche Blätter vom Sch.-P. 210°, bläht sich geschmolzen auf. Das salzsaure Salz des Nitroso-m-phenylendiamins bildet leicht lösliche, rotbraune Nadeln.</p>		
902	DRP. 77 353 Ann. 215, 344 Ber. 1, 402; 15, 1597 M. f. Ch. 18, 755 DRP. 234 726 kräftig sieden, heiß filtrieren, erkalten lassen und die abgeschiedenen Krystalle abfiltrieren. Das Produkt ist rein. — Ebenso aus 2, 4, 6-Trinitro-1-brom- oder -jodbenzol. DRP. 130 433 F. P. 314 468 Ber. 7, 1257; 17, 150 DRP. 80 973	1, 3, 5-Trinitrobenzol  = C ₆ H ₃ N ₃ O ₆ = 213.
<p>2, 4, 6-Trinitro-1-benzoesäure [1082] oder deren Salze mit Wasser kochen, bis die Kohlendioxydabspaltung beendet ist. — Oder:</p>		
<p>25 T. 2, 4, 6-Trinitro-1-chlorbenzol + 8 T. Kupferpulver + 250 Vol.-T. Sprit (95%) + 25 T. Wasser unter Rückfluß 2 St. im Wasserbade</p>		
903	DRP. 194 951 E. P. 20 367/07 F. P. 392 006 Ber. 41, 1870	1, 3-Dinitro-6-dimethylaminobenzol  = C ₈ H ₉ N ₃ O ₄ = 211.
<p>10 T. Dimethylaminlösung (33%) mit 10 T. Benzolsulfosäure-2, 4-dinitrophenolester [1869] mischen. Selbsterwärmung! Kühlen und schließlich das erstarrte 2, 4-Dinitro-dimethylanilin in Salzsäure lösen und mit Wasser fällen. Sch.-P. 87°. — Andere Ester, auch der Naphthalinreihe aus p-Toluolsulfochlorid und Nitrophenolen, verhalten sich ähnlich.</p>		
904	DRP. 151 204 F. P. 334 140 DRP. 183 843 A. P. 742 845 Ber. 5, 923; 30, 1911 DRP. 100 880	1, 3-Diamino-4-acetaminobenzol  = C ₈ H ₁₁ N ₃ O = 165.
<p>o, p-Dinitroacetanilid mit Eisen und verdünnter Essigsäure reduzieren. Sch.-P. der Base 158° bis 159°. — Oder:</p>		
<p>22,5 T. 2, 4-Dinitroacetanilid heiß mit 60 T. Eisen, 250 T. Wasser, 1,5 T. Essigsäure (30%) ohne weitere Wärmezufuhr reduzieren, sodaalkalisch filtrieren, heiß waschen, Filtrat einengen, kalt Acetyltri-aminobenzol absaugen und aus 23 T. Sprit (80%) umkrystallisieren, Sch.-P. 158°—159°. Höher erhitzt oder mit Eisessig gekocht entsteht Amino-</p>		
<p>methylbenzimidazol  — Ebenso wird 3, 5-Dinitro-2-acetoluid</p>		
<p>(aus Nitro-o-acetoluid zu Acettri-aminotoluol reduziert.</p>		

n) N—N—O.

NO—2 NH ₂ —4 OH	905	NO ₂ —3 NH ₂ —4 (6) OR	911, 925
NO—2 NR ₂ —4 OH	906	NO ₂ —4 NH ₂ —5 (6) OR	909, 910, 911
NO ₂ —3 NO ₂ —4 (5) OH	907	NO ₂ —3 (4) NH ₂ ·COCH ₃ —4 (5) OR	910
NO ₂ —3 NH ₂ —4 OH	909	NH ₂ —3 NH ₂ —4 (6) OH	551, 577, 910, 912, 927, 1701
NO ₂ —3 NH ₂ —6 OH	908	NH ₂ —5 NH ₂ —6 OH	912
NO ₂ —4 NH ₂ —5 OH	908	NH ₂ —3 NH ₂ —4 OR	913
NO ₂ —4 NH ₂ —6 OH	909	NH ₂ —3 NH ₂ ·COCH ₃ —6 OH	914
NO ₂ —2 NH ₂ —3 (5) OR	910, 911	NH ₂ —2 NR ₂ —4 OH	915
NO ₂ —3 NH ₂ —4 OR	923, 024	NH ₂ —2 NR ₂ —4 OH	915
NO ₂ —3 NH ₂ —5 OR	926	NH ₂ —2 NR ₂ —4 OH	915
		NH·COCH ₃ —3 NH·COCH ₃ —4 OH	1124

905 **DRP. 82 635**
Zusatz zu
DRP. 78 924



1 T. m-Aminophenol in 0,9 T. Natronlauge (30%) und 3 Vol.-T. Sprit lösen, unter Eiskühlung mit 1,4 T. Amylnitrit versetzen. Nach längerem Stehen erstarrt die rotgelbe Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Nitrosoaminophenolnatrium. Dieses wird abgesaugt und mit Sprit gewaschen. — Oder:

DRP. 86 068 | 5 T. Acetyl-m-aminophenol in 3 T. Wasser heiß lösen, auf 30 T. Eis + 30 T. konz. Salzsäure gießen, Lösung von 25 T. Nitrit in 3 T. Wasser zufließen lassen, Nitrosoverbindung absaugen, mit kaltem Wasser waschen, in 20 T. Wasser + 8 Vol.-T. Natronlauge (40°) lösen, 1 St. auf 70° erwärmen, kalt verdünnen, mit Salzsäure ansäuern, filtrieren, Filtrat mit Acetat und Kochsalz fällen, die roten Krystalle absaugen und über das schwer lösliche salzsaure Salz reinigen. Siehe auch [1086].

906 **DRP. 45 268**
A. P. 431 541
E. P. 4476/88
F. P. 189 359

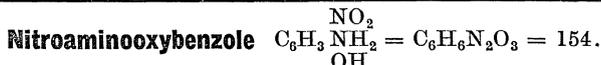


10 T. m-Dimethylaminophenol in 30 T. Salzsäure (32%) lösen, Eisstückchen zugeben, bei 0° die kalte Lösung von 5,3 T. Nitrit (96%) in 9 T. Wasser zufließen lassen. 0° nicht überschreiten! Gelbe Krystalle des salzsauren **Nitroso-m-dimethylaminophenols** abfiltrieren, abpressen, bei gewöhnlicher Temperatur trocknen. — Ebenso **Nitroso-m-diäthylaminophenol**, mit 4,4 T. Nitrit.

907 **DRP. 214 045**
Vgl. Z. Bl. 1919,
III, 993

Dinitrophenol: In die Mischung von 120 T. Benzol und 20 T. Quecksilber 270 T. Stickstoffdioxyd einleiten, einige Tage stehen lassen und die erstarrte Masse des reinen Produktes absaugen. — Über 3,5-Dinitrophenol und Derivate s. Ber. 42, 2191.

908 **DRP. 165 650**
E. P. 7910/05
DRP. 167 143

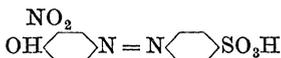


1-Nitro-4-amino-5-oxybenzol: 42 T. Äthenyl-o-aminophenol in 100 T. Monohydrat lösen, zwischen 0° und 5° mit Mischsäure aus 35 T. Salpetersäure (40°) und 35 T. Monohydrat nitrieren, nach 2 St. auf Eis gießen, das abgeschiedene **Nitroäthenylaminophenol** abfiltrieren, abpressen, mit dem gleichen Gewicht Salzsäure (20°) im Wasserbade erwärmen und durch Neutralisieren der Lösung mit Soda oder Kreide das 1-Nitro-4-amino-5-oxybenzol fällen. — Ferner:

DRP. 184 689 | **1-Nitro-4-amino-5-oxybenzol:** Phosgen auf o-Aminophenol einwirken lassen, die entstandene Carbonylverbindung nitrieren und das Nitrierungsprodukt mit Kalkhydrat, Soda od. dgl. in der Hitze verseifen. — Analog auch Derivate des 1-Nitro-4-amino-5-oxybenzols, wie **1-Nitro-2-methyl-4-amino-5-oxybenzol**, **1-Nitro-2-chlor-4-amino-5-oxybenzol**, **1-Nitro-4-amino-5-oxy-2-benzoesäure**. — Weiter:

DRP. 258 059
Ann. 85, 328
Ber. 21, 3471;
36, 168;
37, 4452;
39, 3929

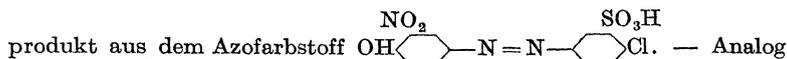
1-Nitro-3-amino-6-oxybenzol: 32½ T. Azofarbstoffj



in 150 T. Wasser verteilen; 30 T. Jod in 150 T. Wasser mit Schwefeldioxyd zur Lösung bringen, beide Lösungen mischen und im Wasser-

J. pr. 76, 124;
76, 133
Z. f. physiol. Ch.
60, 71
C.Bl.1908,II,1270

bade 3 St. unter Einleiten von Schwefeldioxyd erwärmen, warm filtrieren, kalt von der Sulfanilsäure abfiltrieren, das Filtrat mit Natriumbicarbonat neutralisieren und die Krystalle des 1-Nitro-3-amino-6-oxybenzols abscheiden. Aus Wasser rote Nadeln vom Sch.-P. 127°. Ebenso auch gemeinsam mit **1-Chlor-4-aminobenzol-6-sulfosäure** als Neben-



auch andere Substitutionsprodukte des m- und p-Nitranilins, jedoch nicht solche des o-Nitranilins.

909 **DRP. 285 638**

Ann. 205, 72;
210, 382

1-Nitro-4-amino-6-oxybenzol: 26 T. 1-Nitro-4-acetylamino-6-sulfosäure mit 60 T. Methylalkohol und 40 T. Natronlauge (40°) 1 St. unter Druck auf 135° erhitzen, kalte Masse in 50 T. Wasser eintragen, das abgeschiedene, leicht sublimierbare **1-Nitro-4-amino-6-methoxybenzol** aus Spirit umkrystallisieren. Gelbe Nadeln vom Sch.-P. 161°.

Die alkalische Mutterlauge gibt neutralisiert 1-Nitro-4-amino-6-oxybenzol vom Sch.-P. 162°. (Vgl. Ber. 12, 763). — Ferner:

DRP. 289 454

1-Nitro-3-amino-4-oxybenzol: 184 T. 1, 3-Dinitro-4-oxybenzol und 200 T. Eisenspäne mit 1000 T. Wasser übergießen, auf 80°—90° erwärmen und bei dieser Temperatur so lange Schwefeldioxyd einleiten, bis das Eisen fast ganz gelöst ist. Durch die vom Eisen abgeessene Flüssigkeit einen Luftstrom durchblasen, bis keine Ausscheidung mehr stattfindet, das ausgefallene 1-Nitro-3-amino-4-oxybenzol aus Wasser umkrystallisieren. — Analog **1-Methyl-4-nitro-6-aminobenzol** aus 2, 4-Dinitro-1-methylbenzol. (Zahlreiche Literaturangaben im Original).

910 **DRP. 64 510**

Nitroaminooxyalkylbenzole $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{OR} \end{matrix}$

1-Nitro-2-amino-5-äthoxybenzol: Phenacetin mit verdünnter Salpetersäure erwärmen oder in Eisessiglösung nitrieren. Sch.-P. 103°—104°. — Oder nach:

DRP. 72 173

Wie [588]: 12,3 T. Benzyliden-p-anisidin in 50 T. konz. Schwefelsäure lösen, unter 15° allmählich 10,1 T. feingepulverten Kalisalpeter eintragen, nach kurzem Stehen mit dem gleichen Volumen Wasser mischen, mit Wasserdampf den abgespaltenen Benzaldehyd abtreiben. Die rückständige Lösung erstarrt zum Krystallbrei des Sulfates der Nitrobase, aus welchem das **Nitro-2-amino-5-methoxybenzol** vom Sch.-P. 60° isoliert wird. — Analog aus Benzyliden-o-anisidin das **Nitro-2-amino-3-methoxybenzol** vom Sch.-P. 117°. — Ferner:

DRP. 98 637

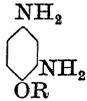
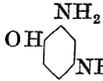
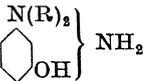
F. P. 271 908

Ann. 74, 301;
207, 242

1-Nitro-4-amino-5-methoxybenzol und **1-Nitro-3-amino-4-methoxybenzol**: 20 T. o-Acetanisidid in einem auf 10° abgekühlten Gemisch von 120 T. Salpetersäure (38°) und 100 T. Eisessig lösen, nach einigen Minuten, wenn die Nitrierung beendet ist, mit Wasser fällen, das Produkt, ein Gemenge von 66% **1-Nitro-4-acetamino-5-methoxybenzol** und 33% **1-Nitro-3-acetamino-4-methoxybenzol** abfiltrieren und auswaschen. [Werden 12 T. o-Acetanisidid mit 200 T. Salpetersäure (41°) bei 25° bis 40° ohne Eisessig nitriert, so entstehen 75% des erstgenannten und 25% des zweitgenannten Nitroacetanisidids; werden 15 T. o-Acetanisidid mit 50 T. Salpetersäure (46,5°) bei 10°—40° nitriert, so entstehen 71% des erstgenannten und 23% des zweitgenannten Nitroacetanisidids und 6% **Dinitro-o-acetanisidid**.] Das Gemenge der Nitroacetanisidide mit Schwefelsäure (40—60%) verseifen, das Gemenge der Nitroanisidine in warmer Schwefelsäure (25%) lösen, aus der Lösung durch Verdünnung mit Wasser das reine 1-Nitro-4-amino-5-methoxybenzol (Sch.-P. 139°—140°) ausfällen. Das Filtrat scheidet beim Neutralisieren das 1-Nitro-3-amino-4-methoxybenzol (Sch.-P. 117°—118°) ab.

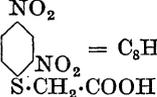
911 **DRP. 228 357**

1-Nitro-4-amino-5-methoxybenzol und **1-Nitro-3-amino-4-methoxybenzol**: Das beim Nitrieren des o-Acetanisidids erhaltene Gemenge der Nitro-o-acetanisidide mit warmer Schwefelsäure (70%) verseifen, warm auf eine Konzentration von 40%iger Schwefelsäure verdünnen, erkalten lassen und das abgeschiedene Sulfat des 1-Nitro-4-amino-5-methoxybenzols abfiltrieren, mit Schwefelsäure (40%) waschen, in Wasser lösen und mit Natronlauge das freie 1-Nitro-4-amino-5-methoxybenzol fällen. Sch.-P. 139°. Aus der Schwefelsäuremutterlauge das 1-Nitro-3-amino-4-methoxybenzol mittels Alkalien fällen.

	DRP. 101 778 — DRP. 99 338	1-Nitro-3-amino-6-methoxybenzol: 16 T. p-Acetanisidin in 80 T. Schwefelsäure (66°) lösen, mit einem Gemisch aus 12 T. Salpetersäure (36°) und 12 T. Schwefelsäure (66°) bei 5° nitrieren, auf Eis gießen, den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure einige Stunden auf 80° bis 90° erwärmen, das beim Erkalten ausgeschiedene Sulfat des 1-Nitro-3-amino-6-methoxybenzols aus Wasser umkrystallisieren, aus seiner wässrigen Lösung mit Alkali die Base als dunkelrotes Öl fällen, das nach kurzer Zeit erstarrt. Sch.-P. gegen 50°; — Analog: 1-Nitro-3-amino-6-äthoxybenzol aus Phenacetin. Sch.-P. 170°. — Ferner:
	DRP. 222 062	1-Nitro-3-amino-5-methoxybenzol: Durch partielle Reduktion des 3,5-Dinitro-1-anisols vom Sch.-P. 105°. Das Produkt krystallisiert in orangefelben Nadeln vom Sch.-P. 120°.
912	DRP. 95 755 — Lit. wie [587]	Diaminoxybenzole $C_6H_3 \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \\ OH \end{matrix} = C_6H_3N_2O = 124$. 1, 3-Diamino-6-oxxybenzol und 1, 5-Diamino-6-oxxybenzol durch Reduktion von 1, 3-Dinitro-6-oxxybenzol bzw. 1, 5-Dinitro-6-oxxybenzol mit Schwefelnatrium in Gegenwart von Ätzalkali wie [587]. — Oder: DRP. 269 542 Reduktion von 100 T. 2, 4-Dinitrophenol mit 1100 Vol.-T. HCl (19°) und 225 T. Eisen wie [551]. Ausbeute quantitativ.
913	DRP. 258 653 — Ber. 12, 763	1, 3-Diamino-4-alkyloxybenzole  Durch Reduktion der 1,3-Dinitro-4-alkyloxybenzole mit Eisen und Essigsäure. Bräunen sich an der Luft.
914	DRP. 164 295 — DRP. 163 185 DRP. 156 564 DRP. 162 069 — Ber. 31, 2599	1-Amino-3-acetylaminophenol  = $C_8H_{10}N_2O_2 = 166$. Die wässrige Lösung von 197 T. 2, 4-Diaminophenoldichlorhydrat bei 50° mit der Lösung von 280 T. Na-Acetat (kryst.) und sofort weiter mit 102 T. Essigsäureanhydrid versetzen. Produkt krystallisiert aus den evtl. einzuzengenden Lösungen aus. Sch.-P. 248°.
915	DRP. 47 375	Amino-m-dialkylaminophenole  Amino-m-diäthylaminophenol: 20 T. 1-Azonaphthalin-m-diäthylaminophenol in 60 bis 80 T. starker Essigsäure lösen, 10 T. Salzsäure zugeben, mit 12—14 T. Zinkstaub reduzieren. Wenn die braunrote Lösung entfärbt ist, mit 80 T. Wasser und 20 T. Salzsäure auf 100° erwärmen, vom überschüssigen Zinkstaub abfiltrieren. Nur neben abgespaltenem 1-Naphthylamin in Lösung erhaltbar; Isolierung der Base ist schwierig. — Analog: Amino-m-dimethylaminophenol .

o) N—N—S.

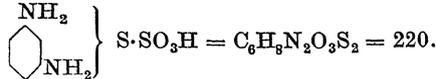
$NO_2-3 NO_2-4 S \cdot CH_2 \cdot COOH$	916	$NH_2-3 NH_2-5 S \cdot SO_3H$	930
$NO_2-3 NO_2-4 SO_3H$	917	$NH_2-3 NH \cdot CH_2 \cdot COOH-6 SO_3H$	926
$NO_2-2 NH_2-4 SO_3H$	919	$NH_2-3 (4) NH \cdot COCH_3-5 SO_3H$	925
$NO_2-3 NH_2-SO_3H$	541, 918	$NH_2-4 NR_2-6 SH$	927
$NO_2-4 NH \cdot COCH_3-6 SO_3H$	945	$NH_2-4 NR_2-5 SO_3H$	928
$NO_2-4 NR_2-SO_3H$	928	$NH_2-4 NR_2-6? SO_3H$	929
$NH_2-3 NH_2-4 SO_3H$	921	$NH_2-4 NR_2-6 S \cdot SO_3H$	931
$NH_2-3 NH_2-5 SO_3H$	1148	$NH_2-3 N_2Cl-4 SO_3H$	1098
$NH_2-4 NH_2-5 SO_3H$	920, 922—924	$NH \cdot COCH_3-3 (4) NH \cdot COCH_3-5 SO_3H$	925

916	DRP. 199 619 M. f. Ch. 28, 247	1, 3-Dinitrophenyl-4-thioglykolsäure  $= C_8H_6N_2O_6S = 258.$
<p>Wie [154]. 20,2 T. 2, 4-Dinitro-1-chlorbenzol mit 9,2 T. Thioglykolsäure in Sprit (80%) unter Zusatz von 13,6 T. Na-Acetat lösen. Die Flüssigkeit erstarrt schon in der Hitze zu einem Krystallbrei. Abfiltrieren, waschen, trocknen. Sch.-P: 167°—168°. — Analog: 1-Carboxyl-3-nitrophenyl-6-thioglykolsäure aus 1-Chlor-4-nitro-2-benzoesäure; 1-Nitro-5-sulfo-phenyl-4-thioglykolsäure aus 1-Chlor-4-nitrobenzol-6-sulfosäure und 1-Nitro-5-sulfo-phenyl-2-thioglykolsäure aus 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosäure.</p>		
917	DRP. 65 240	1, 3-Dinitrobenzol-4-sulfosäure  $= C_6H_7N_2O_7S = 251.$
<p>2 T. 2, 4-Dinitro-1-chlorbenzol in 4 T. Sprit heiß lösen; mit einer Lösung von 2,3 T. neutralem schwefligsaurem Kali in der 1½-fachen Menge Wasser unter Rückfluß kochen, aus der gelben Lösung Sprit abdestillieren, gelben Krystallbrei aus Wasser umkrystallisieren: gelbe Blättchen.</p>		
918	DRP. 86 097 Ber. 18, 294; 21, 2579; 29, 2448 Ann. 205, 102	Nitroaminobenzolsulfosäuren  $C_6H_3NH_2 = C_6H_6N_2O_5S = 218.$ <p>1-Nitro-3-aminobenzol-?-sulfosäure: 1,68 T. m-Dinitrobenzol portionenweise eintragen in eine erwärmte Lösung von 5 T. Na-Sulfit in 20—25 T. Wasser, die gelbbraune Lösung heiß mit 2,5—3 T. roher Salzsäure fällen. Rein, fast farblose, nicht unzerstzt schmelzende Krystallnadeln.</p>
919	DRP. 294 547 Ann. 205, 102	<p>1-Nitro-3-aminobenzol-4-sulfosäure: 138 T. m-Nitranilin in 276 T. Monohydrat bei Zimmertemperatur eintragen (Temperatur steigt bis 80°), 138 T. Oleum (63%) langsam zugeben, 3—4 St. auf 130°—140° erwärmen, auf Zimmertemperatur abkühlen, in 850 T. Wasser gießen, den Niederschlag abfiltrieren, waschen, über das schwerlösliche Na-Salz reinigen.</p>
920	DRP. 64 908 Ber. 8, 290	Diaminobenzolsulfosäuren  $C_6H_3NH_2 = C_6H_8N_2O_3S = 188.$ <p>1, 4-Diaminobenzol-5-sulfosäure: 1,5 T. salzsaures p-Phenylendiamin in 12 T. Wasser und 1,8 T. Eisessig lösen, kühlen, mit der Lösung von 0,825 T. Kaliumbichromat in 9 T. Wasser versetzen und sofort die Lösung von 3,45 T. neutralem Natriumsulfit in 5 T. Wasser einstürzen. Die grüne Flüssigkeit wird entfärbt. Wenn die Krystallabscheidung beendet ist, abfiltrieren, aus heißem Wasser umkrystallisieren. Oder: 1,6 T. Chinondichloridimid mit wenig Wasser anrühren, 10 T. Bisulfitlauge (50%) zugeben, im Wasserbade erwärmen, Sulfosäure abfiltrieren; aus heißem Wasser krystallisiert die freie Säure mit 2 Mol. aq.</p>
921	DRP. 65 240	<p>1, 3-Diaminobenzol-4-sulfosäure: 400 T. des trockenen K-Salzes der 1, 3-Dinitrobenzol-4-sulfosäure mit 3 Vol.-T. starker Salzsäure und 2½ T. Zinnchlorür im Wasserbad erwärmen, bis klare Lösung eintritt. Das beim Erkalten auskrystallisierte Chlorzinn doppelsalz abfiltrieren, mit Schwefelwasserstoff entzinnen, Lösung zur Krystallisation eindampfen.</p>
922	DRP. 202 564	<p>1, 4-Diaminobenzol-5-sulfosäure: Wie [618] durch 12-stündiges Erhitzen von 75 T. p-Dichlorbenzolsulfosäure + 400 T. Ammoniak (25%) + 5 T. Kupferchlorid auf 170°. Die Sulfosäure wird durch Ansäuern gefällt. Nach</p>
923	[Zus. DRP. 202 565	<p>auch durch 20-stündiges Erhitzen von 100 T. 1-Chlor-4-aminobenzol-5-sulfosäure [734] + 600 T. Ammoniak (25%) + 8 T. Kupfersulfat auf 165°—170° und nach</p>
924	Zus. DRP. 204 972	<p>ebenso aus 1-Chlor-4-aminobenzol-6-sulfosäure [Ann. 265, 92] erhaltbar. Siehe Ber. 21, 2581 und 22, 849.</p>

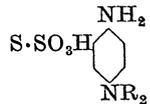
925	DRP. 129 000	<p>Acetyl-p-phenylendiaminsulfosäure: 18,8 T. p-Phenylendiamin-sulfosäure mit 5 T. Soda in kalter wässriger Lösung mit 12 T. Essigsäureanhydrid zur Trockne dampfen. Mit Salzsäure die freie Monoacetylverbindung abscheiden. Diacetyl-p-phenylendiaminsulfosäure gewinnt man mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 90°. — Ebenso die Mono- und Diacetylderivate der m-Phenyl- und Tolylendiaminsulfosäure.</p>
926	DRP. 113 941 F. P. 290 205	<p>1-Aminophenyl-3-glycin-6-sulfosäure</p> $\text{SO}_3\text{H} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \end{array} = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{S} = 246.$ <p>60 T. 1, 3-diaminobenzol-4-sulfosaures Natrium in 300 T. Wasser lösen und mit 40 T. kryst. Acetat und 30 T. Monochloressigsäure 3 St. auf 80°—100° erwärmen. Die so erhaltene Lösung der Glycinsulfosäure direkt zur Farbstoffbildung verwenden oder zur Isolierung Produkt mit Salzsäure und Kochsalz in kleinen Nadeln fällen. Aus Wasser in weißen Blättern umkrystallisieren. Die neutralen Salze sind sehr leicht, die freie Säure kalt schwer wasserlöslich. — Analog: 1-Methyl-4-aminophenyl-2-glycin-5-sulfosäure.</p>
927	DRP. 45 839 E. P. 10 314/88 Ber. 16, 2235	<p>1-Amino-4-dialkylamino-6-thiophenol</p> $\text{SH} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{NR}_2 \end{array}$ <p>10 T. 1-Amino-4-dimethylaminobenzol-6-thiosulfosäure [931] in 200 T. Wasser + 90 T. Salzsäure (1,18) lösen, kühlen, allmählich mit so viel Zinkstaub (etwa 18 T.) versetzen, daß nach der Schwefelwasserstoffentwicklung eine lebhaftere Wasserstoffentwicklung eintritt. Das Filtrat durch kurzes Aufkochen vom Schwefelwasserstoff befreien, kühlen, mit Natronlauge nahezu neutralisieren und Na-Acetat so lange zufügen, als noch Fällung eintritt, das abgeschiedene Zinksalz des 1-Amino-4-dimethylamino-6-thiophenols abfiltrieren, waschen, abpressen, trocknen. Nach</p>
	Zus. DRP. 47 374	analog das Zinksalz des 1-Amino-4-diäthylamino-6-thiophenols .
928	DRP. 124 907	<p>Aminodialkylaminobenzolsulfosäuren $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{NR}_2 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$</p> <p>1-Amino-4-dimethylaminobenzol-5-sulfosäure: 26 T. 1-chlor-4-nitrobenzol-6-sulfosaures Natrium in 100 T. Wasser gelöst mit einer konz. wässrigen Lösung von 11 T. Dimethylamin im Autoklaven mehrere Stunden auf 120°—130° erhitzen, die grünlichgelbe Masse kalt sodaalkalisch stellen, mit Dampf vom überschüssigen Dimethylamin befreien, kalt das rückbleibende Na-Salz der 1-Nitro-4-dimethylaminobenzol-5-sulfosäure (gelbe Nadelchen) abfiltrieren, in wässriger Lösung mit Eisen und Essigsäure reduzieren, mit Soda das Eisen ausfällen, filtrieren und im Filtrat mit Essigsäure die glänzenden Krystalle der 1-Amino-4-dimethylaminobenzol-5-sulfosäure fällen. Gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung, mit Dimethylanilin und thioschwefelsaurem Natrium zusammenoxydiert einen blauen Farbstoff.</p>
929	DRP. 264 927 DRP. 14 014, 65 236, 77 536	<p>1-Amino-4-dimethylaminobenzol-6 (?) -sulfosäure: 10 T. salzsaures p-Nitrosodimethylanilin in 100 T. Wasser lösen, eine Lösung von 28 T. Soda und dann eine konz. Lösung von 30 T. neutralem Natriumsulfid zufügen und die klare Lösung mit 90 T. konz. Salzsäure aufkochen. Die Lösung der Sulfosäure ist direkt verarbeitbar. Zur Abscheidung neutralisieren, 6 T. Salicylaldehyd zusetzen, die auskrystallisierte Benzylidenverbindung abfiltrieren, mit Salzsäure heiß spalten, den Aldehyd mit Wasserdampf abtreiben, die Lösung zur Trockne dampfen und aus dem Rückstand die 1-Amino-4-dimethylaminobenzol-6 (?) -sulfosäure mit Alkohol extrahieren. — Analog aus p-Nitrosodiäthylanilin 1-Amino-4-diäthylaminobenzol-6 (?) -sulfosäure, aus p-Nitrosoäthylbenzylanilin 1-Amino-4-äthylbenzylaminobenzol-6 (?) -sulfosäure, aus 1-Methyl-3-nitroso-6-äthylanilin (gewonnen aus Äthyl-o-toluidin durch Behandlung mit Salzsäure und Nitrit und darauffolgende Umlagerung des entstandenen Nitrosamins mittels absolut alkoholischer Salzsäure) 1-Methyl-3-amino-6-äthylaminobenzolsulfosäure.</p>

930 **DRP. 120 504**

Lit. wie [621]

1, 3-Diaminobenzolthiosulfosäuren

2 Mol. m-Phenylendiamin bei 60°—120° gelinde mit (3—6 Mol.) Schwefel verschmelzen. Es entsteht ein Gemenge, dem mit verdünnten Säuren ein unter 100° schmelzender (bei 100°—120° sich zersetzender) Körper entzogen wird (A). In Pyridinlösung erhält man der Hauptmenge nach den, auch in geringer Menge beim Arbeiten ohne Lösungsmittel erhaltbaren, in Säuren unlöslichen Körper (B), der bei 250° noch nicht schmilzt. Aus beiden gewinnt man mit Schwefeldioxyd nach [621] die Thiosulfosäuren (wahrscheinlich **1, 3-Diaminobenzol-5-mono-** bzw. **2, 5-dithiosulfosäuren**). A ist in Wasser schwer, B leicht löslich. Ganz analog verhalten sich die **m-Toluylendiaminthiosulfosäuren**, doch muß die zur Lösung dienende Salzsäure nachträglich mit Natronlauge abgestumpft werden, da die Monothiosulfosäure in Säuren löslich ist. Die **m-Toluylendiamindithiosulfosäure** wurde kristallinisch nicht erhalten.

931 **DRP. 45 839**E. P. 10314/88
Ber. 16, 2235**1-Amino-4-dialkylaminobenzol-6-thiosulfosäure**

10 T. p-Aminodimethylanilinsulfat (neutral, frei von Dimethylanilin) in 100 T. Wasser lösen, Lösung auf 0° abkühlen und eine kalte (0°—10°) Lösung von 5,5 T. K-Bichromat in 60 T. Wasser + 18 Vol.-T. Essigsäure (50%) in feinem Strahl schnell unter Rühren zufließen lassen, den bronzeglänzenden Krystallbrei (in Wasser rein rot löslich) sofort in eine Lösung von 22 T. Na-Thiosulfat und 27 T. kryst. Tonerdesulfat in 70 T. Wasser einströmen und die Mischung bei 10°—20° rühren. Es tritt Lösung ein, beim Abkühlen auf 0° scheidet sich die **1-Amino-4-dimethylaminobenzol-6-thiosulfosäure** nach mehreren Stunden in glänzenden Krystallen ab. Abfiltrieren, in kalter verdünnter Sodalösung lösen, filtrieren und mit Essigsäure fällen. Nach

932 **Zus. DRP. 47 374**

gewinnt man ähnlich die **1-Amino-4-diäthylaminobenzol-6-thiosulfosäure** aus 12 T. p-Aminodiäthylanilinchlorzinkdoppelsalz in 90 T. Wasser gelöst mit einer Lösung von 25 T. Tonerdesulfat und 20 T. Na-Thiosulfat in 70 T. Wasser; schließlich wird mit 3 T. K-Bichromat in 30 T. Wasser oxydiert. Temperatur und Aufarbeitung wie [931].

p) N—O—O.

? NO ₂ —2 OH—4 OH	936	NO ₂ —2 OH—3 OCH ₃	938
NO ₂ —2 OH—5 OH	933	NH ₂ —2 OH—3 OCH ₃	938
NO ₂ —2 OH—6 OH	937	NO ₂ —3 OH—4 O·COONa	935
NO ₂ —3 OH—4 OH	934, 935		

933 **DRP. 81 068****Nitrodioxybenzole** $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_4 = 155.$

1-Nitro-2, 5-dioxybenzol: Nach J. pr. 48, 179 durch Oxydation des o-Nitrophenols mit Persulfat in alkalischer Lösung. Nach dem Ansäuern wird das **Nitrohydrochinon** mit Wasserdampf destilliert [644].

934 **DRP. 81 298**

1-Nitro-3, 4-dioxybenzol: 18 T. p-Nitrophenol in 750 T. Wasser und 25 T. Ätznatron lösen, die Lösung mit 35 T. feingepulvertem Kaliumpersulfat unter Kühlung schütteln. Nach 2 Tagen in der Kälte sauer stellen, mit Äther das unveränderte p-Nitrophenol entfernen, zum Kochen erhitzen, ausäthern, den Ätherrückstand in Wasser lösen, mit essigsäurem Blei das Bleisalz fällen, dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzen. Sch.-P. 168°.

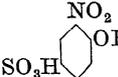
935 **DRP. 264 012**

1-Nitro-3, 4-dioxybenzol: 2 T. Brenzcatechincarbonat unter Kühlung allmählich in 32 T. rauchende Salpetersäure eintragen, auf Eis gießen, ausgefallenes **1-Nitro-3, 4-dioxybenzolcarbonat** absaugen, waschen, aus Benzol umkristallisieren. Sch.-P. 104°. Durch Erhitzen mit Wasser wird es zu 1-Nitro-3, 4-dioxybenzol (Zersetzungspunkt 176°) verseift.

936	DRP. 127 283	Nitro-m-dioxybenzol: Die aus 120 T. Acetylmetanilsäure erhaltene Nitroacetylmetanilsäure in 350 T. Wasser und Soda lösen, mit 500 T. Natronlauge (40°) 30 Min. im Autoklaven auf 135° erhitzen und kalt mit Salzsäure neutralisieren. Das Na-Salz des Nitroresorcins scheidet sich in gelben, blättrigen Krystallen ab.
937	DRP. 145 190 Ber. 36, 660; 37, 874 M. f. Ch. 1, 887	1-Nitro-2, 6-dioxybenzol: 44 T. gepulvertes Resorcin in 440 T. konz. Schwefelsäure unter Erwärmen eintragen, nach beendeter Sulfurierung unter Kühlung eine Mischung von 28 T. Salpetersäure (1,52) und 80 T. Schwefelsäure (1,875) einfließen lassen. Der dünne Brei wird nach mehreren Stunden zur Lösung. Mit 400 T. Wasser verdünnen und mit überhitztem Dampf das 1-Nitro-2, 6-dioxybenzol übertreiben. Sch.-P. 85°. In der sauren Flüssigkeit sind als Nebenprodukte ein Dinitroresorcin und eine Nitroresorcinsulfosäure enthalten.
938	DRP. 76 771 Ann. 255, 184 Ber. 30, 2444 M. f. Ch. 3, 827	Amino-o-oxymethoxybenzol  } NH ₂ = C ₇ H ₉ NO ₂ = 139. 40 T. Nitro-o-acetanisidin (Ann. 207, 239; aus o-Acetanisidin) und 400 T. Natronlauge (7%) 10 St. unter Rückfluß kochen, bis die Ammoniakentwicklung aufhört. Mit starker Natronlauge das Na-Salz abscheiden, dieses mit Salzsäure zersetzen, Nitroguajacol absaugen, Mutterlauge zur Gewinnung weiterer erheblicher Mengen ausäthern. Zur Reduktion unter Kühlung abwechselnd in kleinen Anteilen 115 T. Zinn und 46 T. Nitrokörper in 410 T. konz. Salzsäure eintragen, kurze Zeit auf 70°—80° erwärmen, das abgeschiedene Zinndoppelsalz mit Schwefelwasserstoff zerlegen, die wässrige Lösung des salzsauren Salzes im Vakuum eindampfen, seine konz. wässrige Lösung mit Na-Bisulfidlösung im Vakuum bis zur Krystallisation eindampfen, die Base (Aminogujacol) in Freiheit setzen. Sch.-P. 140°. In Wasser schwer löslich. Das salzsaure Salz zersetzt sich bei 242°.

q) N—O—S.

NO ₂ —2 OH—5 SO ₃ H	939	NH ₂ —4 OH—5 SO ₃ H	949
NO ₂ —2 OR—5 SO ₃ H	939, 950	NH ₂ —4 OH—6 SO ₃ H	945, 946, 947
NH ₂ —2 OH—4 SO ₃ H	948	NH ₂ —OR—SO ₃ H	950, 951
NH ₂ —2 OH—SO ₃ H	944	NHR—3 OH—6 SO ₃ H	605
NH ₂ —3 OH—4 SO ₃ H	940	NH·NH ₂ —2 OH—5 SO ₃ H	954
NH ₂ —3 OH—5 SO ₃ H	943	N:CO—CH—SO ₃ H	1134
NH ₂ —3 OH—6 SO ₃ H	942	Pyrazolonderiv.—2 OH—5 SO ₃ H	956
NH ₂ —4 OH—SO ₃ H	944		

939	Anm. B. 15 933 18. 6. 94 — DRP. 77 192	1-Nitro-2-oxybenzol-5-sulfosäure  = C ₆ H ₅ NO ₆ S = 219. 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosäure mit wässrigen Ätzalkalilösungen behandeln. — Analog die 1-Nitro-2-alkyloxybenzol-5-sulfosäuren durch Einwirkung von Lösungen der Ätzalkalien in den entsprechenden Alkoholen auf 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosäure.
-----	---	--

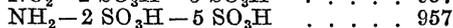
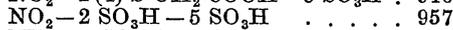
940	DRP. 70 788	Aminoxybenzolsulfosäuren  = C ₆ H ₇ NO ₄ S = 189. 1-Amino-3-oxybenzol-4-sulfosäure (Aminophenolsulfosäure IV): 1-Amino-3-oxybenzol 1-sulfosäure? (Aminophenolsulfosäure III) [942] mit Schwefelsäure (66°) 5 St. im Wasserbad erwärmen, in Wasser gießen, Rückstand abfiltrieren, in Soda lösen, mit Salzsäure fällen. Oder: 1 T. m-Aminophenol mit 3 T. Schwefelsäure (66°) einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmen. Aufarbeitung wie oben. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv weinrote Färbung. Das Na-Salz krystallisiert in Nadeln oder dünnen Prismen mit 1 aq. Oder 941 DRP. 84 143 10 T. m-aminophenoldisulfosaures Natrium [1152] in 50 T. Schwefelsäure (66°) kalt lösen, auf dem Wasserbad 6—8 St. erwärmen, auf Eis gießen, Rückstand abfiltrieren, die Säure IV aus heißem Wasser umkrystallisieren.
-----	--------------------	--

942	DRP. 74 111 — DRP. 71 229 Ber. 3347	1-Amino-3-oxybenzol-6-sulfosäure (Aminophenolsulfosäure III): 100 T. anilindisulfosaures Natrium [957] + 100 T. Ätznatron + 100 T. Wasser im Autoklaven 6 St. auf 200° erhitzen, kalt mit Salzsäure die Sulfosäure fällen, abfiltrieren, abpressen, in das Na-Salz überführen, mit Säure fällen, aus Wasser umkrystallisieren. Farblose Krystalle; gibt mit Salzsäure auf 170° erhitzt p-Aminophenol. Das Na-Salz sowie das Ba-Salz krystallisiert mit 3 Mol. Krystallwasser.
943	DRP. 79 120 Zusatz zu DRP. 74 111	1-Amino-3-oxybenzol-5-sulfosäure (Aminophenolsulfosäure V): 12 T. 1-Aminobenzol-3, 5-disulfosäure als saures K-Salz (aus m-Benzoldisulfosäure) mit 36 T. Natronlauge (50%) 7 St. auf 220° erhitzen, Schmelze in Wasser lösen, mit Salzsäure ansäuern, kalt die ausgeschiedene Sulfosäure abfiltrieren, abpressen. Krystallisiert aus Wasser in Nadeln. Im Gegensatz zu den Säuren III und IV ist die Säure V mit Salzsäure bei 200° noch beständig. Mit Eisenchlorid zeigt sich sehr schwache Färbung, die jedoch stärker bräunlichrot ist als bei Säure III. Na-Salz + 2 aq, Ba-Salz schwer löslich ohne aq.
944	Anm. T. 6642 Kl. 12. 25. 4. 01 Turner	1-Amino-2-oxybenzol-?-sulfosäure durch Kochen von o-Nitrophenol mit dem mehrfachen Gewicht Bisulfit. — Analog: 1-Amino-4-oxybenzol-?-sulfosäure aus p-Nitrophenol.
945	DRP. 150 982 — Ber. 7, 77	1-Amino-4-oxybenzol-6-sulfosäure: 240 T. acetylmetanilsaures Natrium in 1500 T. Schwefelsäure (66°) bei 0° lösen, kalt mit 160 T. Mischsäure (38,5% HNO ₃) nitrieren, 12 St. bei 15°—20° stehenlassen, auf 1750 T. Eis gießen, Nitroacetylmetanilsäure abfiltrieren, mittels Soda in 700 T. Wasser lösen, mit 250 T. Natronlauge (40°) im Autoklaven 3 St. auf 125° erhitzen, ansäuern (Schwefeldioxyd entweicht) und ausäthern. Der Ätherrückstand ist Nitroresorcin (aus Wasser umkrystallisiert, Sch.-P. 115°), die wässerige saure Lösung wird nach dem Neutralisieren mit Soda mittels Eisen und Essigsäure reduziert, sodaalkalisch filtriert, angesäuert und die Aminophenolsulfosäure abfiltriert. Nach
946	Zus. DRP. 153 123	löst man die aus 240 T. Acetylmetanilsäure erhaltene Nitroacetmetanilsäure mit Soda und Wasser auf ein Volum von 1000 Vol.-T. und kocht mit 250 T. Natronlauge (40°) 4—5 St. unter Rückfluß, bis durch Auftreten von Schwefeldioxyd in einer Probe die beginnende Sulfogruppenabspaltung bemerkbar wird. Dann reduziert man die Nitrophenolsulfosäurelösung wie oben.
947	DRP. 160 170 E. P. 27 498/04 F. P. 350 415	1-Amino-4-oxybenzol-6-sulfosäure: 21 T. Na-Salz der p-Phenylendiaminsulfosäure [920] und 21 T. Schwefelsäure (66°) in 250 T. Wasser lösen, Eis und 7 T. Nitrit, hierauf 80 T. Schwefelsäure (66°) zugeben, unter Rückfluß erhitzen und kalt die Krystalle abfiltrieren.
948	DRP. 197 496 — Ann. 205, 51	1-Amino-2-oxybenzol-4-sulfosäure: 135 T. Carbonyl-o-aminophenol in 300 T. Monohydrat lösen, bei 5°—10° 140 T. Oleum (63%) eintragen, auf Eis gießen, kalken, filtrieren, das Filtrat auf 1000 Vol.-T. eindampfen, das Ca-Salz in das Na-Salz überführen und dieses aussalzen. 237 T. dieses Na-Salzes der Carbonyl-o-aminophenolsulfosäure in 750 T. Wasser lösen, mit 250 T. Natronlauge (40°) unter Rückfluß kochend verseifen, bis der Diazotiter nicht mehr zunimmt, filtrieren, mit Salzsäure die freie 1-Amino-2-oxybenzol-4-sulfosäure ausfällen.
949	DRP. 202 566 F. P. 397 524 — Ann. 205, 49; 309, 236	1-Amino-4-oxybenzol-5-sulfosäure: 100 T. 1-Chlor-4-oxybenzol-5-sulfosäure [737] mit 600 Vol.-T. Ammoniak und 6 T. Kupferchlorid 12 St. auf 165° erhitzen, ansäuern und die 1-Amino-4-oxybenzol-5-sulfosäure abscheiden.
950	DRP. 12 451 A. P. 213 563 A. P. 213 564 E. P. 4726/78 F. P. 128 564	<p style="text-align: center;"> NH_2 Aminoalkoxybenzolsulfosäuren $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{OR} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$ </p> <p> Aminomethoxybenzolsulfosäure: 1 T. Anisidin + 4 T. Schwefelsäure (1,84) mehrere Stunden im Wasserbad erwärmen, bis eine Probe klar wasserlöslich ist. Masse in Wasser lösen, Schwefelsäure als Gips entfernen, mit Soda das Natriumsalz der Aminoanisolsulfosäure abscheiden. Oder: 1 T. anisolsulfosaures Na vorsichtig unter Kühlung in 2 T. Salpetersäure (1,48) eintragen, die Krystalle der Nitromethoxybenzolsulfosäure von der Salpetersäure trennen, aus Wasser umkrystallisieren, mit Zinn und Salzsäure zur Aminomethoxybenzolsulfosäure reduzieren. </p>

951	DRP. 98 839 A. P. 602 690 E. P. 14 375/97 DRP. 146 655	Aminoäthoxybenzolsulfosäure: Phenetidin in 2—3-fache Menge Schwefelsäure oder Oleum (10%) eintragen, die Sulfurierung durch längeres Erhitzen auf 100°—120° beenden, Masse mit Wasser mischen, Rückstand abfiltrieren, waschen, über das Na-Salz reinigen.
952	DRP. 98 839	<p style="text-align: center;">p-Acetaminoäthoxybenzolsulfosäure</p> $\begin{array}{c} \text{NH}\cdot\text{COCH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{NH}\cdot\text{COCH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}} \right\} \text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{S} = 259.$ <p>Gleiche Teile p-phenetidinsulfosaures Natrium und Eisessig (oder entsprechende Menge Essigsäureanhydrid) mehrere Stunden unter Rückfluß kochen, Essigsäure möglichst weit abdestillieren, Rückstand in sehr wenig Wasser lösen, filtrieren und mit starkem Sprit fällen. Rötlichweiße, hygroskopische Krystallmasse. Durch Kochen mit Mineralsäuren verseifbar.</p>
953	DRP. 101 777	Wie [627] aus Bromphenacetin (durch Bromierung des Phenacetins in Essiglösung erhaltbar) und Bisulfit.
954	DRP. 258 017	<p style="text-align: center;">2-Oxyphenyl-1-hydrazin-5-sulfosäure</p> $\begin{array}{c} \text{NH}\cdot\text{NH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} = \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{S} = 204.$ <p>18,9 T. 1-Amino-2-oxybenzol-5-sulfosäure in 40 T. Wasser und 1 Mol. Ätznatron (in Form 40-gradiger Lauge) lösen, mit 3½ Mol. Salzsäure (20°) in feiner Form ausfällen, mit 6,9 T. Nitrit in 16 T. Wasser diazotieren, Mischung in eine Lösung von 70 T. kryst. Natriumsulfat in 150 T. Wasser eingießen, den entstandenen Diazosulfonat-Krystallbrei mit 35 T. Essigsäure und 20 T. Zinkstaub auf einmal versetzen, wenn die warm gewordene Lösung entfärbt ist, filtrieren, sofort 175 T. Salzsäure (20°) zugießen. Aus der Lösung (die auch unmittelbar zur Farbstoffbildung verwendet wird) scheidet sich binnen 24 St. die 2-Oxyphenyl-1-hydrazin-5-sulfosäure ab. — Ebenso: 1-Hydrazino-3-methyl-6-oxybenzol-5-sulfosäure und 1-Hydrazino-3-nitro-6-oxybenzol-5-sulfosäure.</p>
955	DRP. 138 268	<p style="text-align: center;">1-Diazo-2-oxybenzol-4-sulfosäure</p> $\begin{array}{c} \text{N}_2\text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} = \text{C}_6\text{H}_5\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S} = 236.$ <p>113 T. o-Nitrophenylnitrosamin-p-sulfosäure als Na-Salz (aus 117,5 T. Ammonsalz der o-Nitroanilinsulfosäure [DRP. 81 202] erhalten) in 2000 T. Wasser lösen, eine Lösung von 68 T. Acetat in 200 T. Wasser, dann 30 T. Eisessig zugeben, 15 Min. bei 40° digerieren, bis die Gasentwicklung beendet ist, und die gelbbraune Diazolösung (NO₂ ist gegen OH ersetzt) direkt zum Kuppeln verwenden.</p>
956	DRP. 249 626 DRP. 131 537 Ann. 221, 314	<p style="text-align: center;">1, (2'-Oxy)-5'-sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon</p> $\begin{array}{c} \text{C}\cdot\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}^2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{N}^1 \quad \quad \text{CO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{S} = 270.$ <p>189 T. 1-Amino-2-oxybenzol-4-sulfosäure [948] mit 69 T. Nitrit diazotieren und die Diazoverbindung allmählich in eine unter 0° abgekühlte Lösung von 470 T. Zinnchlorür in Salzsäure einrühren, das abgeschiedene 2-Oxy-5-sulfophenyl-1-hydrazin mit wenig Wasser anrühren, mit 130 T. Acetessigester versetzen, langsam auf 60° erwärmen und das gebildete 1, 2'-Oxy-5'-sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon abfiltrieren. Es gibt leicht lösliche Alkalisalze und färbt sich mit Eisenchlorid kräftig rot. — Analog: 1, 3', 5'-Dichlor-</p>

2'-oxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon aus 1, 3-Dichlor-5-amino-6-oxybenzol, **1, 5'-Chlor-2'-oxy-3'-sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon** aus 1-Chlor-3-amino-4-oxybenzol-5-sulfosäure. Aus 1-Chlor-4-oxy-5-sulfophenyl-3-hydrazin und Oxalessigester wird auf ähnliche Weise **1, 5'-Chlor-2'-oxy-3'-sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure** erhalten.

r) N—S—S.

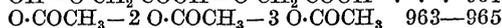
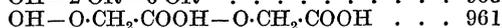
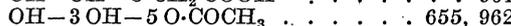
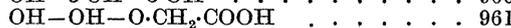
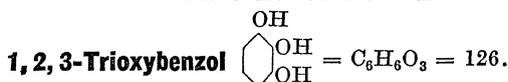
957 **DRP. 77 192**Zusatz zu
DRP. 61 843

DRP. 65 240;
74 111
Ber. 24, 3186
Ann. 100, 164;
188, 167;
198, 17



26 T. 1-chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosaures Natrium in 50 T. Wasser lösen, mit 30 T. kryst. Na-Sulfit 1—2 St. unter Rückfluß kochen, kalt das Na-Salz der **1-Nitrobenzol-2, 5-disulfosäure** aussalzen, abpressen, trocknen. Aus verdünntem Sprit fast farblose Nadeln. In absolutem Sprit fast unlöslich. 32 T. des rohen 1-nitrobenzol-2, 5-disulfosauren Natriums in 200 T. Wasser lösen, mit 10 Vol.-T. Essigsäure (30%) und 30 T. Eisenpulver auf dem Wasserbade reduzieren, sodaalkalisch filtrieren, Filtrat etwas einengen, die 1-Aminobenzol-2, 5-disulfosäure als saures Na-Salz fällen.

s) O—O—O.

958 **DRP. 69 116**

Dibrom- oder Dichlor-p-oxybenzoesäure [718] mit Ätzalkalien verschmelzen, Schmelze auf **Pyrogallol** aufarbeiten.

959 **DRP. 207 374**

F. P. 387 170

Ann. 157, 136
DRP. 80 817

20 T. 1, 3-dichlor-2-oxybenzol-5-sulfosaures Kalium mit konz. Kalilauge (40 T. Ätzkali enthaltend) auf 150°—160° erhitzen, bis Reaktion eintritt. Die dunkle Masse in die doppelte Menge kaltes Wasser gießen, mit Schwefelsäure (50%) ansäuern, kalt das Kaliumsulfat abfiltrieren, das Filtrat eindampfen und aus dem Salzurückstand mit Sprit (75%) das K-Salz der **1, 2, 3-Trioxybenzol-5-sulfosäure** extrahieren. Aus Wasser Krystalle; wässrige Lösung + Chlorlalk = gelbbraun, + Eisenchlorid = blau. Die freie Säure ist sehr leicht löslich. — Lösung des K-Salzes schwach ansäuern, unter Druck 8 St. auf 200° erhitzen, kalt das Kaliumsulfat abfiltrieren, aus dem Filtrat mit Äther das **Pyrogallol** ausziehen.

960 **DRP. 102 358**

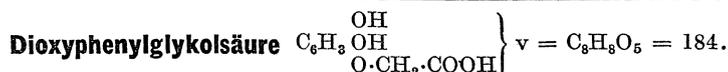
E. P. 445/98

F. P. 273 830

u. Zus.

M. f. Ch. 18, 755;
19, 223

1, 3, 5-Trioxybenzol: 10 T. 1, 3, 5-Triaminobenzol oder die äquivalente Menge 2, 4, 6-Triamino-1-benzoesäure [1082] in 150 T. Wasser lösen, bei Gegenwart eines indifferenten Gases 8 St. unter Rückfluß kochen, auf 30 Vol.-T. konzentrieren, das in der Kälte ausgefallene **Phloroglucin** abfiltrieren und umkrystallisieren.

961 **DRP. 155 568**

1 Mol. **Pyrogallol** + 1 Mol. Monochloressigsäure + 2 Mol. Ätznatron in wässriger Lösung 3 St. unter Rückfluß erhitzen, mit Salzsäure ansäuern, die auskrystallisierte **Pyrogallolmonoglykolsäure** abfiltrieren, aus Wasser umkrystallisieren. Sch.-P. 153°—154°. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft braun. Aus 1 Mol. **Pyrogallol** + 2 Mol. Monochloressigsäure und 4 Mol. Ätznatron entsteht auf analoge Weise **Oxyphenyldiglykolsäure**; deren alkalische Lösung bleibt unverändert.

962	DRP. 104 663	<p>1, 3, 5-Trioxybenzolmonoacetat $\left. \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{O-COCH}_3 \end{array} \right\} \nu = \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4 = 168.$</p> <p>Wie [654]: 10 T. Pyrogallol + 10 Vol.-T. Eisessig + 10 Vol.-T. Essigsäureanhydrid 1 St. auf 100° erwärmen, Essigsäure unter vermindertem Druck abdestillieren. Rückstand ist fast reines Pyrogallolmonoacetat.</p>
963	DRP. 162 658 DRP. 78 910 Ber. 9, 125; 11, 329; 11, 333; 11, 798; 36, 216	<p>1-Oxy-2, 6-dialkyloxybenzole $\text{OR} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OR} \end{array}$</p> <p>11,3 T. Trimethylgallussäuremethylester + 7,5 T. Ätznatron + 40 T. Wasser mehrere Stunden auf 195°—200° erhitzen (oder 10,5 T. Trimethylpyrogallol + 40 Vol.-T. Sprit + 5 T. Ätznatron + 5 T. Wasser 8 St. auf 190°—195° erhitzen), das in der Kälte ausgeschiedene N-Salz des Dimethylpyrogalloläthers absaugen, wenig waschen, mit Salzsäure verreiben, das 1-Oxy-2, 6-dimethoxybenzol ausäthern und destillieren. S.-P. 258°; Sch.-P. 55°—56°. — Analog 1-Oxy-2, 6-diäthoxybenzol, Sch.-P. 79°—80°.</p>
964	DRP. 101 607 E. P. 10 590/98 F. P. 277 771 Ber. 14, 1327; 31, 1147 Ann. 209, 127 Zus. DRP. 107 509	<p>Triacetyloxyhydrochinon $\begin{array}{c} \text{O-COCH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \\ \text{O-COCH}_3 \\ \\ \text{O-COCH}_3 \end{array} = \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6 = 252.$</p> <p>15 T. Benzochinon in Gemenge von 40—45 T. Essigsäureanhydrid und 1 Vol.-T. konz. Schwefelsäure oder Phosphorsäure eintragen. Wärmeentwicklung, Lösung bei 40°—50° halten, in Wasser gießen, als bald erstarrendes Öl ausgeschiedenes Oxyhydrochinontriacetat $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O-COCH}_3)_3$ Krustenkrystalle, Sch.-P. 97°; S.-P. über 300°) mit Salzsäure verseifen. — Nach</p> <p>läßt man 10 T. Chinon, 30—40 T. Essigsäureanhydrid und 0,5 T. kryst. Phosphorsäure einige Tage stehen und kristallisiert das erstarrende Öl aus Sprit um. — Ebenso Diacetyloluchinon und Diacetyl-α- oder -β-naphthochinon.</p>
965	DRP. 124 408 Ann. 107, 244	<p>1, 2, 3-Triacetyltrioxybenzol: 200 T. Pyrogallol mit 500 T. Essigsäureanhydrid und 1 T. konz. Schwefelsäure versetzen. Unter Wärmeentwicklung tritt Lösung und dann Krystallauscheidung ein. In Wasser gießen, das 1, 2, 3-Triacetyltrioxybenzol abfiltrieren, waschen.</p>

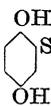
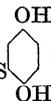
t) 0—0—S, (0—S—S).

OH—4 OH—5 SH	966, 968	OH—2 OH—4 SO ₃ H	969—974
OH—4 OH—5 S-CN	966	OH—4 OH—5 SO ₃ H	969, 973
OH—4 OH—5 S-COCH ₃	967	OH—4 OH—5 S-SO ₃ H	975
OH—4 OH—5 S-CO ₂ H	966	:O—4:O—5 S-SO ₃ H	975
OH—4 OH—5 S-CSO ₂ H ₂	968	OH—OCH ₃ —SO ₃ H	976
OH—OH—SO ₃ H	637	OH—2 SO ₃ H—4 SO ₃ H	660, 1156

966 **DRP. 175 070**

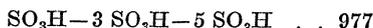
1, 4-Dioxy-5-thiophenol $\text{SH} \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array} = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{S} = 142.$

216 T. Benzochinon in 200 T. Eisessig lösen, 29 T. Salzsäure (23°) zufügen, eine wässrige Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Rhodankalium einstürzen, 1½ St. bei 0°—5° rühren, 1000 T. Eis zugeben, mit Natronlauge fast neutralisieren, ausgefallenes Produkt (**1, 4-Dioxyphenyl-5?-rhodanid**) absaugen, mit kaltem Wasser waschen, trocknen. Sch.-P. 152°. Dieses längere Zeit mit Salzsäure kochen, wobei über ein Zwischenprodukt vom Sch.-P. 167°—170° (**1, 4-Dioxyphenyl-5?-thiocarbinat**) das **Hydrochinonmercaptan** entsteht. Dieses ist auch durch Reduktion der 1, 4-Dioxybenzol-5-thiosulfosäure [975] mit Zinkstaub und Säure erhältlich. Sch.-P. 119°—120°.

967	DRP. 175 070	<p style="text-align: center;">Acetylhydrochinonmercaptan</p> <div style="text-align: center;">  $\text{S-COCH}_3 = \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{S} = 184.$ </div> <p>Wie [975], durch Acetylierung der Hydrochinonmercaptane. — Ebenso Diacetylhydrochinondimercaptan.</p>
968	DRP. 175 070	<p style="text-align: center;">1, 4-Dioxyphenyl-5-xanthogenat</p> <div style="text-align: center;">  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{S}_2 = 230.$ </div> <p>5,4 T. Benzochinon in 40 T. Äther lösen, unter Kühlung 24 T. Essigsäure (25%) und die berechnete Menge Kaliumxanthogenat (8 T. in 50 T. Wasser) zugeben, die Essigsäure mit Bicarbonat neutralisieren, ätherische Lösung eindampfen. Grünliche Krystallmasse (Sch.-P. 75°—79°), gibt mit Salzsäure (1 : 1) anhaltend gekocht, über eine bei 148°—149° schmelzende Verbindung, Hydrochinonmercaptan [966]. — Analog das 1, 3-Dichlor-2, 5-dioxyphenyl-6-xanthogenat.</p>
969	<p>Anm. M. 10 372 20. 12. 94 Merck</p> <p style="text-align: center;">—</p> <p>Ber. 12, 1260 DRP. 81 210</p>	<p style="text-align: center;">Dioxybenzolsulfosäuren $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_5\text{S} = 190.$</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>1, 2-Dioxybenzol-4-sulfosäure: α-Phenoldisulfosäure (Sulfierungsprodukt des Phenols mit Oleum) mit der gleichen oder 1½-fachen Menge Ätzalkali im Autoklaven (bei Gegenwart eines indifferenten Gases) 8—10 St. auf 280°—300° erhitzen. Die Lösung zeigt mit Eisenchlorid nach Sodazugabe zunächst violette, dann rote Färbung. — Zur direkten Sulfierung des Hydrochinons und Gewinnung der 1, 4-Dioxybenzolmonosulfosäure soll man nach Elektrochem. Z. 1915, 380 mit geringem H_2SO_4-Überschuß im Vakuum arbeiten.</p>
970	<p>DRP. 97 099</p> <p>A. P. 604 066 E. P. 14 931/96 F. P. 266 488</p> <p style="text-align: center;">—</p> <p>Ann. 156, 105; 157, 151</p>	<p>1, 2-Dioxybenzol-4-sulfosäure: 1 T. 1-phenol-2-chlor-4-sulfosaures Natrium [736] mit ½—1 T. Ätznatron und wenig Wasser offen oder unter Druck 8—10 St. über 250° erhitzen; Schmelze in Wasser lösen, mit Schwefelsäure (30%) schwach ansäuern, die violette Lösung zum Sirup eindampfen, kalt vom Glaubersalz abfiltrieren, dieses farblos waschen. Die Filtrate geben als konz. Lösungen der Brenzcatechin-p-sulfosäure, mit Mineralsäuren erhitzt, reines Brenzcatechin.</p>
971	DRP. 137 119	<p>1, 2-Dioxybenzol-4-sulfosäure: Rohes Dichlorbenzol sulfieren, das ausgeschiedene p-Dichlorbenzol abscheiden und 1, 2-Dichlorbenzol-4-sulfosäure aus dem Sulfierungsgemisch aussalzen. 100 T. trockenes Na-Salz dieser Sulfosäure bei 220°—230° in 200 T. mit 30 T. Wasser geschmolzenes Ätznatron eintragen, nach einigen Stunden (der NaCl-Gehalt der Schmelze bestimmt den Stand der Reaktion) in Wasser lösen, mit Schwefelsäure neutralisieren, eindampfen, das Glaubersalz entfernen und das Filtrat nach [637] auf Brenzcatechin verarbeiten oder die Sulfosäure nach Ber. 12, 1261 abscheiden.</p>
972	<p>Anm. S. 35 125 Kl. 12 q. 3. 4. 1913 Fahlberg</p>	<p>Monobromphenolsulfosäuren mit Kalkmilch bei Gegenwart von Kupferpulver, -bronze, Silber usw. unter Druck erhitzen.</p>
973	<p>DRP. 284 533</p> <p>Zusatz zu DRP. 269 544</p>	<p>1, 2-Dioxybenzol-4-sulfosäure: 50 T. 1, 2-dichlorbenzol-4-sulfosaures Natrium mit 170 Vol.-T. 10-fach normaler Kalilauge im Kupferkessel 24 St. auf 220° erhitzen, Flüssigkeit einengen, Rückstand in Methylalkohol suspendieren, Chlorwasserstoff einleiten, filtrieren, Filtrat eindampfen. Ausbeute über 80%. — Analog: 1, 4-Dioxybenzol-5-sulfosäure aus 1, 4-dichlorbenzol-5-sulfosaurem Natrium. — Nach</p>
974	<p>Zus.</p> <p>DRP. 236 266</p>	<p>arbeitet man mit Ätzkalk und erhitzt 250 T. 1, 2-dichlorbenzol-4-sulfosaures Natrium, 220 T. Calciumhydroxyd und 1500 T. Wasser in einer Kupferbombe 10 St. auf 200°—220°. Neutralisieren, vom Calciumsulfat filtrieren, Filtrat einengen und die Brenzcatechin-4-sulfosäure mit Alkohol gewinnen. — Ebenso mit Barythydrat.</p>

975	DRP. 175 070	<p>1, 4-Dioxybenzol-5-thiosulfosäure $\text{S} \cdot \text{SO}_3\text{H} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5\text{S}_2 = 222.$</p> <p>43,2 T. Chinon in 150 T. Eisessig lösen, 40°—50° warm in eine Lösung von 150 T. Natriumthiosulfat in 200 T. Wasser so einfließen lassen, daß die Temperatur des Gemisches 10° nicht übersteigt, mit Kaliumchlorid sättigen, nach 2 St. das K-Salz der Hydrochinonmonothiosulfosäure absaugen und mit Kaliumchloridlösung waschen. Farbloses Krystallpulver. — 13 T. dieses K-Salzes in 95 T. einer Schwefelsäure, die in 400 ccm 98 g Schwefelsäure enthält, suspendieren, bei höchstens 15° mit 4,9 T. Bichromat in 30 T. Wasser oxydieren</p> <p>und die gelbroten Krystalle des K-Salzes der Chinonmonothiosulfosäure $\text{S} \cdot \text{SO}_3\text{H} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$</p> <p>abfiltrieren und mit Spirit und Äther waschen.</p>
976	Anm. H. 18 406 Kl. 12 17. 6. 97 Hofmann, La Roche	<p>Oxymethoxybenzolsulfosäure $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{OCH}_3 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} = \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S} = 204.$</p> <p>Guajacol mit konz. Schwefelsäure kalt mischen, dann auf 70°—80° erwärmen, Guajacolsulfosäure abscheiden. — Ebenso nach Anm. C. 22 627, Kl. 12 q (Heyden) Monoalkylbrenzcatechinsulfosäure aus Monoalkylbrenzcatechin und konz. Schwefelsäure unter 50°. Das Gemenge zweier Sulfosäuren über die K-Salze trennen.</p>

u) S—S—S.



977	DRP. 113 784	<p>Benzol-1, 3, 5-trisulfosäure $\text{SO}_3\text{H} \begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} = \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{S}_3 = 318.$</p> <p>Benzol-m-disulfosäure [666] mit dem 1½-fachen Gewicht Polysulfat über freiem Feuer auf 280°—300° bis zur beginnenden Verkohlung erhitzen, in Wasser gießen, mit Bleicarbonat die Verunreinigungen wegfällen, Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleien und aufarbeiten.</p>
-----	---------------------	--

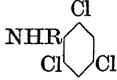
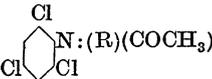
4. Benzol mit vier Substituenten.

a) Hal., mit (Hal., C, N, O, S).

1. Hal.—Hal.—Hal.—(C, N, S)

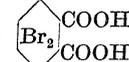
Cl—3	Cl—4	Cl—2	CH ₃	1001	Cl—2	Cl—5	Cl—4	COOH	175, 984
Cl—2	Cl—5	Cl—4	CH ₂ ·SO ₃ H	175, 984	Cl—3	Cl—5	Cl—6	NHR	980
Cl—Cl	Cl—CHO			978	Cl—3	Cl—5	Cl—6	N(R)(COCH ₃)	981
Cl—2	Cl—5	Cl—6	CHO	979	Cl—3	Cl—4	Cl—6	SO ₃ H	1167
Cl—3	Cl—5	Cl—6	CHO	979					

978	DRP. 25 827 Ann. 152, 238	<p>Trichlorbenzaldehyd $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \\ \\ \text{CHO} \end{array} = \text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O} = 208.$</p> <p>1 T. Trichlorbenzalchlorid + 5—10 T. konz. Schwefelsäure bis zur Lösung gelinde erwärmen, in Wasser gießen; Aldehyd scheidet sich krystallinisch aus. Mit anhydridhaltiger Schwefelsäure erfolgt Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sch.-P. 110°—111°.</p>
-----	-------------------------------------	---

979	DRP. 199 943 A. P. 877 054 F. P. 384 979	1, 2, 5-Trichlor-6-benzaldehyd wie [324] aus 1, 5-Dichlor-2-amino-6-benzaldehyd. Aus Ligroin farblose Nadeln vom Sch.-P. 86° bis 87°. — 1, 3, 5-Trichlor-6-benzaldehyd aus 1, 5-Dichlor-3-amino-6-benzaldehyd. Aus Ligroin farblose Nadeln vom Sch.-P. 58°—59°.
980	DRP. 180 204	1, 3, 5-Trichlor-6-alkylaminobenzole  Durch Chlorieren der Alkylanilinchlorhydrate.
981	DRP. 180 204	1, 3, 5-Trichlor-6-acetylalkylaminobenzole  100 T. s-Monomethyltrichloranilin (Sch.-P. 28°—29°) + 100 T. Eisessig + 20 T. Acetylchlorid im Wasserbad unter Druck erwärmen, Salzsäure ablassen, Acetylchlorid- und Eisessigüberschuß abdestillieren und das zurückbleibende 1, 3, 5-Trichlor-6-acetylmethylaminobenzol aus verdünntem Sprit umkristallisieren. Sch.-P. 89°—90°. — Ähnlich 1, 3, 5-Trichlor-6-acetyläthylaminobenzol durch 6—8-stündiges Erhitzen unter Rückfluß von 100 T. s-Trichloräthylanilin (S.-P. 148°—153° bei 25 mm Druck) mit 35 T. Eisessig und 65 T. Essigsäureanhydrid, Abdestillieren der Essigsäure und Umkristallisieren des Rückstandes. Sch.-P. 50°—51°.

2. Hal.—Hal.—C—C.

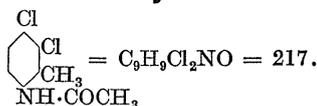
Cl—2 Cl—3 COOH—4 COOH	992	Br—Br—2 COOH—3 COOH	982
Cl—2 Cl—4 COOH—5 COOH	992	Cl—2 Cl—3 (4) [CONH.OH—4 (5) COOH]	
Cl—4 Cl—5 COOH—6 COOH	992	Anhydr.	992

982 **DRP. 50 177**Ber. 17, 1482;
33, 2019**Dibromphthalsäure**  = C₈H₄Br₂O₄ = 324.

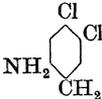
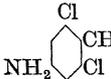
10 T. Phthalsäureanhydrid in 30 T. Oleum (50—60%) lösen, bei 60° 13 T. Brom zufließen lassen, auf 200° erhitzen, kalt mit Wasser fällen, das bald erstarrende Öl abfiltrieren. Aus Wasser glänzende Schuppen der Dibromphthalsäure, die bei 200° schmelzen, wobei die Umwandlung in das Anhydrid erfolgt. Sch.-P. des letzteren 208°.

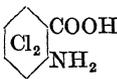
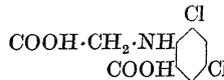
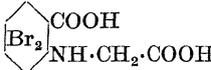
3. Hal.—Hal.—C—N.

Cl—2 Cl—3 CH ₃ —4 NH.COCH ₃	983	Cl—3 Cl—5 COOH—6 NH.CH ₂ .CN	716, 994
Br—2 Cl—3 CH ₃ —4 NH.COCH ₃	983	Cl—2 Cl—3 COOH—4 NH.CH ₂ .COOH	997, 999
Cl—2 Cl—4 CH ₂ .OH.CH ₂ .COCH ₃ —5 NO ₂	983	Cl—3 Cl—5 COOH—4 NH.CH ₂ .COOH	716, 994
Cl—2 Cl—4 CH ₂ .SO ₃ H—5 NO ₂	984	Cl—2 Cl—3 COOR—4 NH.CH ₂ .COOR	997, 999
Cl—2 Cl—4 CH ₂ .SO ₃ H—5 NH ₂	984	Cl—3 Cl—5 COOR—4 NH.CH ₂ .COOR	716, 994
Cl—2 Cl—4 CHO—5 NO ₂	988	Cl—3 Br—5 COOH(R)—6 NH.CH ₂ .COOH(R)	2106
Cl—3 Cl—5 CHO—6 NO ₂	985	Br—Br—2 COOH—3 NH.CH ₂ .COOH	995, 996
Cl—3 Cl—2 CHO—4 NO ₂	987	Cl—2 Cl—3 COOH—4 N:(CH ₂ .CN) ₂	999
Cl—3 Cl—2 CHO—5 NH ₂	989	Cl—2 Cl—3 COOH—4 N:(CH ₂ .COOH) ₂	999
Cl—3 Cl—2 CHO—5 NR ₂	990	Cl—2 Cl— [3 COOH—4 N $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$] Anhydr.	999
Cl—? Cl—2 CHO—5 NR ₂	990	Cl—2 Cl— [3 COOH—4 N $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$] Anh.	997
Br—Br—2 COCH ₃ —3 NO ₂	991	Cl—2 Cl— [3 COOCH ₃ —4 N $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$] Anh.	999
Cl—2 Cl—3 COOH—4 NH ₂	713, 992		
Cl—2 Cl—4 COOH—5 NH ₂	993		
Cl—2 Cl—2 (5) COOH—3 (6) NH ₂	992		
Br—Br—2 COOH—3 NH ₂	996		

983 **DRP. 217 896****1, 2-Dichlor-3-methyl-4-acetaminobenzol**

365 T. 2-Chlor-3-methyl-4-acetaminobenzol [681] in 3650 T. warmem Nitrobenzol lösen, bei 20°—30° langsam 170 T. Chlor einleiten, das Produkt absaugen, mit Soda neutralisieren, Nitrobenzol mit Dampf abtreiben und den Rückstand aus Sprit umkristallisieren. Sch.-P. 144°—145°. — Analog, jedoch bei etwas höherer Temperatur, das **1-Brom-2-chlor-3-methyl-4-acetaminobenzol**. Sch.-P. 154°—155°.

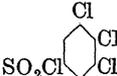
984	DRP. 163 055 Anm. 168, 187 274, 291 DRP. 234 375	1, 2-Dichlor-5-amino-4-benzylsulfosäure  $= C_7H_7Cl_2NO_3S = 255.$
<p>22,85 T. p-chlorbenzylsulfosaures Natrium in 100 T. heißem Wasser lösen, 100 T. Salzsäure (20°), dann in der Hitze allmählich eine Lösung von 3,4 T. Natriumchlorat zusetzen, einige Stunden heiß rühren, kalt das Na-Salz der Dichlorbenzylsulfosäure aussalzen und aus Wasser umkrystallisieren. 26,3 T. dieses Na-Salzes in 140 T. Schwefelsäure (100%) lösen, bei 30°—40° 24 T. Mischsäure (aus 100%iger Schwefelsäure und Salpetersäure, 27% HNO₃ enthaltend) langsam zusetzen, 6—8 St. rühren, auf Eis gießen, die Dichlornitrobenzylsulfosäure aussalzen, mit Zink und Salzsäure reduzieren und die abgeschiedene Dichloraminobenzylsulfosäure aus Wasser umkrystallisieren. Nach Sandmeyer behandelt gibt sie 1, 2, 5-Trichlor-4-benzylsulfosäure, diese mit Permanganat oxydiert 1, 2, 5-Trichlor-4-benzoesäure vom Sch.-P. 163°.</p>		
985	DRP. 32 238 Zusatz zu DRP. 19 768 Ann. 296, 74	Dichlornitrobenzaldehyde $C_6H_2 \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ CHO \\ NO_2 \end{matrix} = C_7H_3Cl_2NO_3 = 219.$ Das nach [669] erhaltene Gemenge der Dichlorbenzaldehyde unter 20° in die 15-fache Menge einer Mischung von 1 T. Salpetersäure (1,5) und 2 T. Schwefelsäure (1,848) eintragen. Anfangs klar, dann Auftreten von Krystallfittern. In Eiswasser gießen. Aus Sprit perlmuttartige Blättchen. Sch.-P. 136°—138°.
986	DRP. 33 064 Zusatz zu DRP. 30 329	Durch Nitrieren des nach [669] erhaltenen Dichlorbenzaldehydes. Aus Benzol rhombische Tafeln. Sch.-P. 134°—137°.
987	DRP. 199 943 A. P. 877 054 F. P. 384 979	1, 3-Dichlor-4-nitro-2-benzaldehyd durch Nitrieren des 1, 3-Dichlor-2-benzaldehydes. Aus Benzol Blätter vom Sch.-P. 77°.
988	DRP. 254 467 Gibt in alkalischer Lösung mit Aceton kondensiert vom Sch.-P. 116°	1, 2-Dichlor-5-nitro-4-benzaldehyd durch Nitrieren von 1, 2-Dichlor-4-benzaldehyd. Aus Benzol gelbe Krystalle vom Sch.-P. 73°.
989	DRP. 105 103 Zusatz zu DRP. 103 578	1, 3-Dichlor-5-amino-2-benzaldehyd  $= C_7H_5Cl_2NO = 189.$
<p>Wie [705] aus m, m-Dichloranilin. Gelbliche Nadeln, die in konz. Salzsäure orange-farbig, bei Erwärmung gelb löslich sind. Mit heißem Wasser verdünnt wird die Lösung entfärbt, und es krystallisiert kalt der Aldehyd aus. Sch.-P. (rasch erhitzt) 203°—205°. Langsam erhitzt entsteht ein unschmelzbares Kondensationsprodukt unter Wasseraustritt.</p>		
990	DRP. 105 103 Zusatz zu DRP. 103 578	Dichlordimethylaminobenzaldehyde $C_6H_2 \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ CHO \\ N(CH_3)_2 \end{matrix} = C_9H_9Cl_2NO = 217.$
<p>Wie [705]: 1, 3-Dichlor-5-dimethylamino-2-benzaldehyd aus m, m-Dichlordimethylanilin. Kleine, rötliche Nadeln vom Sch.-P. 167°, in Äther schwer löslich.</p>		
<p>1, ?-Dichlor-5-dimethylamino-2-benzaldehyd aus o, m-Dichlordimethylanilin. Aus verdünntem Sprit gelbliche Nadeln vom Sch.-P. 170°. In verdünnten Säuren unlöslich.</p>		
991	DRP. 23 785	Dibrom-o-nitroacetophenon $\begin{matrix} COCH_3 \\ Br_2 \\ NO_2 \end{matrix} = C_8H_5Br_2NO_3 = 323.$
<p>Wie [711] aus o-Nitroacetophenon mit 2 Mol. Brom.</p>		

992	DRP. 216 749 — DRP. 130 680 DRP. 107 501	Dichlor-o-aminobenzoensäuren $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NO}_2 = 205$.  $= \text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_2 = 205$. <p>Rohe Dichlorphthalsäure [982] als Na-Salz in wässriger Lösung mit Chlorzinklösung versetzen, solange ein Niederschlag entsteht. Es fallen 1, 2-Dichlor-3, 4-phthalsäure mit etwas 1, 2-Dichlor-4, 5-phthalsäure als Zinksalze aus, die 1, 4-Dichlor-3, 6-phthalsäure (Ber. 33, 2019) bleibt in Lösung und kann mit Chlorcalcium als Kalksalz abgeschieden werden. Das Zinksalz mit Schwefelsäure zerlegen, ausäthern, durch Destillation in das Anhydrid verwandeln, mit Hydroxylamin umsetzen und das Produkt mehrmals aus Methylalkohol umkristallisieren. Es resultiert reines 1, 2-Dichlor-3, 4-phthalylhydroxylamin, das in Nadeln vom Sch.-P. 216°—219° auskristallisiert. Das 1, 2-Dichlor-4, 5-phthalylhydroxylamin bleibt in Lösung. 1, 2-Dichlor-3, 4-phthalylhydroxylamin nach [359, 360] in verdünnter Sodalösung kochend lösen, mit Salzsäure das Gemenge der isomeren Dichloranthranilsäuren fällen, das Gemenge in sehr verdünntem heißem Ammoniak lösen, mit Salzsäure ansäuern, heiß filtrieren. Im Rückstand bleibt reine 1, 2-Dichlor-6-amino-5-benzoensäure, die durch Wiederholung des Verfahrens weiter reinigbar ist. Sch.-P. 240° bis 242°, sublimiert unzersetzt, gibt länger erhitzt 1, 2-Dichlor-3-anilin. Aus der abgekühlten sauren Mutterlauge krystallisiert die 1, 2-Dichlor-4-amino-3-benzoensäure z. T. aus, der Rest wird ausgeäthert. Sch.-P. 175°—180°; gibt bei 180° reines 1, 2-Dichlor-4-anilin.</p>
993	DRP. 244 207 — DRP. 145 604; DRP. 202 564; DRP. 205 415	1, 2-Dichlor-5-amino-4-benzoensäure wie [714] durch 12-stündiges Erhitzen von 150 T. 1, 2, 4-Trichlor-5-benzoensäure mit 300 T. Ammoniak (30%) und 1 T. Kupferpulver auf 135°—140°. Aus Eisessig Nadeln vom Sch.-P. 210°. — Dihalogenialkylaminobenzoensäureester : F. P. 497 701.
994	DRP. 220 839 A. P. 948 241 E. P. 6992/09 F. P. 401 506 — Ber. 42, 3529 DRP. 155 628 DRP. 226 689;	1, 3-Dichlorphenyl-6-glycin-5-carbonsäure  $= \text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}_4 = 263$. <p>206 T. 1, 3-Dichlor-6-amino-5-benzoensäure [J. pr. 33, 52] mit 120 T. Formaldehyd (30%) verreiben, bis eine Probe in kalter Sodalösung unlöslich ist. Dieses entstandene Kondensationsprodukt (aus Sprit Nadeln vom Sch.-P. 170°—171°) mit einer Lösung von 75 T. Cyankali in 250 T. Wasser behandeln (Selbsterwärmung). Wenn eine Probe in Wasser klar löslich ist, die 1, 3-Dichlor-6-omega-cyanmethylamino-5-benzoensäure (aus Methylalkohol farblose Nadeln vom Sch.-P. 157° bis 158°) mit Salzsäure fällen. Diese oder unmittelbar die Lösung mit 50 T. Ätznatron im mehrfachen Gewicht Wasser gelöst, unter Ersatz des verdampfenden Wassers kochen, bis die Ammoniakentwicklung beendet ist, und durch starkes Ansäuern mit Salzsäure die 1, 3-Dichlorphenyl-6-glycin-5-carbonsäure fällen. Aus Eisessig Nadeln vom Sch.-P. 240° unter Zersetzung (identisch mit [716]).</p>
995	DRP. 216 266 — DRP. 148 615	Dibromphenylglycin-o-carbonsäure  $= \text{C}_9\text{H}_7\text{Br}_2\text{NO}_4 = 353$. <p>32 T. Brom im Luftstrom in eine 30° warme Lösung von 19,5 T. Phenylglycin-o-carbonsäure in 400 T. Schwefelsäure (50%) einblasen, mit 200 T. Wasser verdünnen, die abfiltrierte rohe Dibromphenylglycin-o-carbonsäure in der berechneten Menge Alkali lösen, mit Salzsäure fällen, kurze Zeit erhitzen und den nunmehr krystallinisch gewordenen Niederschlag abfiltrieren. Sch.-P. 227°—228°.</p>
996	DRP. 220 839 — Lit. wie [994] Ber. 48, 432	Wie [994]: 295 T. Dibromanthranilsäure (Ber. 13, 228, aus o-Nitrotoluol und Brom [bei Gegenwart von S], Sch.-P. 225°), 200 T. Formaldehyd (30%) und 200 T. Wasser 2 St. bei 60°—70° kondensieren, das Kondensationsprodukt (aus Chloroform Nadeln vom Sch.-P. 184° bis 185°) mit 75 T. Cyankali und 300 T. Wasser bei 30°—40° bis zur Lösung umsetzen und die omega-Cyanverbindung (aus Sprit Sch.-P. 185°—190°) wie [994] zur Dibromphenylglycin-o-carbonsäure (aus Eisessig Sch.-P. 245°—248°) verseifen.

<p>997 DRP. 231 687</p> <p>Ber. 33, 554; 42, 3529 DRP. 220 839</p>	<p>1, 2-Dichlorphenyl-4-glycin-3-carbonsäuredimethylester</p> $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOCH}_3 \end{array} = \text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_4 = 291.$ <p>264 T. 1, 2-Dichlorphenyl-4-glycin-3-carbonsäure in 1000 T. Methylalkohol warm lösen, 105 T. Formaldehyd (30%) zugeben. Kalt krystallisiert die Anhydroformaldehyd-</p> <p>1, 2-dichlorphenyl-4-glycin-3-carbonsäure</p> $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{CO} \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_3 \\ \quad \quad \\ \text{COOH} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \quad \text{CH}_2 \end{array}$ <p>in Nadeln aus. Sch.-P. 246°.</p> <p>276 T. dieser Säure wie [717] mit 250 T. Methylalkohol und 80 T. Monohydrat 12—15 St. auf 70° erwärmen, 1000 T. Wasser zugeben, von außen kühlen, den erstarrenden Ester zur Entfernung sauren Esters mit 1500 T. Wasser auf 70°—80° erwärmen und soda-alkalisch stellen. Kalt krystallisiert der 1, 2-Dichlorphenyl-4-glycin-3-carbonsäuredimethylester in farblosen Nadeln. — Ebenso verhält sich nach</p> <p>998 DRP. 231 962 die 6-Chlorisatoessigsäure, die bei der Esterifizierung die mit der Amino-</p> <p>gruppe verbundene Carboxylgruppe schon bei gewöhnlicher Temperatur abspaltet. Chlorisatoessigsäure erhält man aus Chlorphenylglycin-2-carbonsäure (Monatsh. f. Ch. 1901, 487; [994, 996, 1189, 1191] oder [992, 999], angewendet auf 6-Chloranthranilsäure) mit Phosgen in alkalischer Lösung:</p> $\begin{array}{c} \text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} + \text{COCl}_2 = \begin{array}{c} \text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CO} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{CO} \end{array} + 2 \text{HCl}$ <p>Ähnlich auch ihre Ester.</p>
<p>999 DRP. 216 749</p>	<p>1, 2-Dichlor-3-carboxy-4-anilidodiessigsäure</p> $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{COOH})_2 \end{array} = \text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_6 = 321.$ <p>Wie [994] erhält man aus 1, 2-Dichlor-4-amino-3-benzoesäure [992] in methylalkoholischer Lösung in der Wärme den bei 151°—152° schmelzenden Dianhydroformaldehyd-</p> <p>1, 2-dichlor-4-amino-3-benzoesäuremethylester</p> $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{C}\cdot\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_3 \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{N} \end{array} \text{CH}_2$ <p>; dieser gibt mit Cyankalium Anhydroformaldehyd-1, 2-dichlor-4-ω-cyanmethylamino-3-benzoesäure</p> $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{CO} \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_3 \\ \quad \quad \\ \text{COOH} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN} \quad \text{CH}_2 \end{array}$ <p>(Sch.-P. 169°—172°, in Soda unlöslich), die mit verdünnter Natronlauge verseift die 1, 2-Dichlorphenyl-4-glycin-3-carbonsäure (Zersetzungspunkt 200°) gibt, andererseits mit weiterem Cyankalium bei 30°—40° in die 1, 2-Dichlor-4-ω-dicyan-dimethylamino-3-benzoesäure übergeht. Dieses Dinitril gibt mit Natronlauge (10%) bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht, 1, 2-Dichlor-3-carboxy-4-anilidodiessigsäure. Aus Wasser Nadeln vom Sch.-P. 190° unter Zersetzung.</p>

4. Hal.—Hal.—C—(O, S).

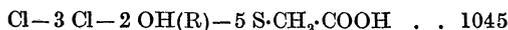
Cl—Cl—2 CHO—4 OH	1000	Cl—3 Cl—2 CHO—4 SO ₃ H	1001
Cl—3 Cl—5 CHO—6 OH	1000	Cl—Cl—COOH—OH	718
Cl—3 Cl—6 CH ₃ —4 S·CH ₂ ·COOH	1044	Br—Br—COOR—OH	720
Cl—3 Cl—2 CH ₃ —5 SO ₂ Cl	1001	Cl—Cl—COOH—S·CH ₂ ·COOH	2172

1000	DRP. 244 826	Dichlor-m-oxybenzaldehyd  = C ₇ H ₄ Cl ₂ O ₂ = 190.																
Durch Chlorieren des m-Oxybenzaldehydes. Sch.-P. 139°—140°. — Über 1, 3-Dichlor-6-oxy-5-benzaldehyd siehe Ber. 37, 4003.																		
1001	DRP. 210 856 — DRP. 98 433 DRP. 133 000	1, 3-Dichlor-2-methylbenzol-5-sulfochlorid  = C ₇ H ₅ Cl ₂ O ₂ S = 258.																
In ein Gemenge von 95 T. Toluol-p-sulfochlorid und 4 T. Antimonechlorid bei 70°—75° bis zur Gewichtszunahme von 35 T. Chlor einleiten. Das in der Kälte erstarrte Gemenge des 1, 3-Dichlor-2-methylbenzol-5-sulfochlorides und des 1, 3, 4-Trichlor-2-methylbenzol-5-sulfochlorides gibt mit Schwefelsäure (66°) oder Alkalien verseift die entsprechenden Sulfosäuren, aus welchen man durch Spaltung mit heißer Schwefelsäure (80%) flüssiges 1, 3-Dichlor-2-methylbenzol (S.-P. 190°—200°) und festes, krystallinisches 1, 3, 4-Trichlor-2-methylbenzol gewinnen kann.																		
1001	DRP. 199 943 — A. P. 877 054 F. P. 384 979	1, 3-Dichlor-2-benzaldehyd-4-sulfosäure  = C ₇ H ₄ Cl ₂ O ₄ S = 254.																
Durch Sulfurieren des 1, 3-Dichlor-2-benzaldehydes .																		
5. Hal. — Hal. — N — (N, O, S).																		
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tbody> <tr> <td style="width: 50%;">Cl—2 Cl—NO₂—NO₂ 1002</td> <td style="width: 50%;">Cl—2 Cl—3 NH₂—? 4 (5) SO₃H 1007</td> </tr> <tr> <td>Cl—4 Cl—2 NO₂—6 NO₂ 1686</td> <td>Cl—2 Cl—4 NH₂—5 SO₃H 1005, 1006, 1007</td> </tr> <tr> <td>Cl—3 Cl—5 NO₂—2 NH₂ 1002</td> <td>Cl—2 Cl—4 NH₂—6 SO₃H 1005</td> </tr> <tr> <td>Cl—3 Cl—5 N. Pyraz. —4 OH 956</td> <td>Cl—3 Cl—4 NH₂—6 SO₃H 1005</td> </tr> <tr> <td>Cl—2 Cl—3 NO₂—? 4 (5) SO₃H 1004</td> <td>Cl—4 Cl—3 NH₂—5 SO₃H 1005</td> </tr> <tr> <td>Cl—2 Cl—4 NO₂—5 SO₃H 1004</td> <td>Cl—4 Cl—3 NH₂—6 SO₃H 1005</td> </tr> <tr> <td>Cl—2 Cl—4 NO₂—6 SO₃H 1005</td> <td>J—J—NH₂—SO₃H 735</td> </tr> <tr> <td>Cl—3 Cl—4 NO₂—6 SO₃H 1003</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Cl—2 Cl—NO ₂ —NO ₂ 1002	Cl—2 Cl—3 NH ₂ —? 4 (5) SO ₃ H 1007	Cl—4 Cl—2 NO ₂ —6 NO ₂ 1686	Cl—2 Cl—4 NH ₂ —5 SO ₃ H 1005, 1006, 1007	Cl—3 Cl—5 NO ₂ —2 NH ₂ 1002	Cl—2 Cl—4 NH ₂ —6 SO ₃ H 1005	Cl—3 Cl—5 N. Pyraz. —4 OH 956	Cl—3 Cl—4 NH ₂ —6 SO ₃ H 1005	Cl—2 Cl—3 NO ₂ —? 4 (5) SO ₃ H 1004	Cl—4 Cl—3 NH ₂ —5 SO ₃ H 1005	Cl—2 Cl—4 NO ₂ —5 SO ₃ H 1004	Cl—4 Cl—3 NH ₂ —6 SO ₃ H 1005	Cl—2 Cl—4 NO ₂ —6 SO ₃ H 1005	J—J—NH ₂ —SO ₃ H 735	Cl—3 Cl—4 NO ₂ —6 SO ₃ H 1003	
Cl—2 Cl—NO ₂ —NO ₂ 1002	Cl—2 Cl—3 NH ₂ —? 4 (5) SO ₃ H 1007																	
Cl—4 Cl—2 NO ₂ —6 NO ₂ 1686	Cl—2 Cl—4 NH ₂ —5 SO ₃ H 1005, 1006, 1007																	
Cl—3 Cl—5 NO ₂ —2 NH ₂ 1002	Cl—2 Cl—4 NH ₂ —6 SO ₃ H 1005																	
Cl—3 Cl—5 N. Pyraz. —4 OH 956	Cl—3 Cl—4 NH ₂ —6 SO ₃ H 1005																	
Cl—2 Cl—3 NO ₂ —? 4 (5) SO ₃ H 1004	Cl—4 Cl—3 NH ₂ —5 SO ₃ H 1005																	
Cl—2 Cl—4 NO ₂ —5 SO ₃ H 1004	Cl—4 Cl—3 NH ₂ —6 SO ₃ H 1005																	
Cl—2 Cl—4 NO ₂ —6 SO ₃ H 1005	J—J—NH ₂ —SO ₃ H 735																	
Cl—3 Cl—4 NO ₂ —6 SO ₃ H 1003																		
1002	Anm. W. 28 062 Kl. 12 G. 1. 10. 08 Witt	1, 3-Dichlor-5-nitro-2-aminobenzol  = C ₆ H ₄ Cl ₂ N ₂ O ₂ = 206.																
p-Nitroanilin in stark überschüssiger, höchst konzentrierter Salzsäure gelöst, in der Kälte chlorieren. — Entsteht auch quantitativ durch Einleiten von überschüssigem Chlor in eine Lösung von 1 T. p-Nitroanilin in 3 T. Essigsäure und 6 T. konz. Salzsäure unter Kühlung nach J. Chem. Soc. 1908; 1772. — Über Dinitro-o-dichlorbenzole (I. und II. vom Sch.-P. 108° bzw. 53°) siehe Ber. 37, 3892.																		
1003	DRP. 120 345 — Ann. 182, 97	Dichlor-nitrobenzolsulfosäuren  = C ₆ H ₃ Cl ₂ NO ₅ S = 271.																
1, 3-Dichlor-4-nitrobenzol-6-?-sulfosäure: 1500 T. m-Dichlorbenzol in 4150 T. Oleum (23%) einlaufen lassen. Die Temperatur steigt auf 70°, noch 2 St. im Wasserbade erwärmen, bis eine Probe klar wasserlöslich ist. Kalt ein Gemenge von 2050 T. Oleum (13%) und 725 T. Salpetersäure (48°) einlaufen lassen. Die Temperatur steigt auf 70°—80°, noch 2 St. im Wasserbade erwärmen, kalt das Reaktionsprodukt in 10 000 T. Wasser eintragen, kochend mit K-Chlorid aussalzen und kalt das in Nadeln krystallisierende K-Salz absaugen.																		
1004	DRP. 175 022 F. P. 362 574 — DRP. 137 139 DRP. 153 299	1, 2-dichlorbenzol-4-sulfosaures Natrium , in Monohydrat gelöst, mit Mischsäure nitriert gibt zwei isomere Dichlornitrobenzolsulfosäuren. Zur Trennung wird die Reaktionsmasse auf Eis gegossen, das durch Aussalzen gewonnene Na-Salzgemenge in heißem Wasser gelöst und die Lösung bis zum Krystallisationsbeginn eingedampft. Beim Abkühlen fällt das Na-Salz der 1, 2-Dichlor-4-nitrobenzol-5-sulfosäure aus.																

Bei weiterem Eindampfen scheidet sich zuerst noch etwas Na-Salz derselben Säure und dann das Na-Salz einer isomeren Säure (entweder **1, 2-Dichlor-3-nitrobenzol-4-sulfosäure** oder **1, 2-Dichlor-3-nitrobenzol-5-sulfosäure**) aus, das durch nochmalige fraktionierte Krystallisation gereinigt wird.

1005	DRP. 162 635 A. P. 787 767 E. P. 19 165/04 F. P. 346 007 Ann. 181 212	$\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{NH}_2 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} = \text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_3\text{S} = 241.$ <p>1, 2-Dichlor-4-aminobenzol-6-sulfosäure: 100 T. 1, 2-Dichlor-4-nitrobenzol [673] (Sch.-P. 43°) in 500 T. Oleum (23%) eintragen, 5 St. auf 120° erwärmen, innerhalb 1/2 St. 100 T. Oleum (70%) zutropfen lassen, bei 120° halten, bis eine Probe klar in Wasser löslich ist, in Eiswasser gießen und das Na-Salz der 1, 2-Dichlor-4-nitrobenzol-6-sulfosäure aussalzen. Dieses mit Eisen und Essigsäure reduzieren und aus dem sodaalkalischen Eisenfiltrat die 1, 2-Dichlor-4-aminobenzol-6-sulfosäure mit Salzsäure fällen. — 1, 2-Dichlor-4-aminobenzol-5-sulfosäure: 50 T. 1, 2-Dichlor-4-aminobenzol [673] (Sch.-P. 71°—72°) bei Zimmertemperatur in 200 T. Oleum (23%) eintragen, auf 110°—120° erwärmen, bis eine sodaalkalische Probe keine Base mehr zeigt, kalt auf Eis gießen und die rötlich gefärbte Sulfosäure absaugen. — Oder: Das saure Sulfat des 1, 2-Dichlor-4-aminobenzols 5—8 St. bei 200° backen, bis eine Probe in Soda ohne Trübung löslich ist. — Oder: 100 T. 1, 2-Dichlorbenzol-4-sulfosäure [971] in der 2 1/2-fachen Menge Schwefelsäure (66°) lösen, mit berechneter Menge Mischsäure nitrieren, auf Eis gießen, Nitrosulfosäure aussalzen, reduzieren und die 1, 2-Dichlor-4-aminobenzol-5-sulfosäure abscheiden. — 1, 4-Dichlor-3-aminobenzol-5-sulfosäure durch Sulfurieren, Nitrieren und Reduzieren von p-Dichlorbenzol. — 1, 4-Dichlor-3-aminobenzol-6-sulfosäure durch Sulfurieren von p-Dichloranilin. — 1, 3-Dichlor-4-aminobenzol-6-sulfosäure durch Sulfurieren, Nitrieren und Reduzieren von m-Dichlorbenzol.</p>
1006	DRP. 172 461 F. P. 353 447 Ann. 265, 104	<p>1, 2-Dichlor-4-aminobenzol-5 (?) -sulfosäure: Molekulare Mengen von 1, 2-Dichlor-4-aminobenzol und konz. Schwefelsäure im Backofen auf 215° erhitzen, die Masse in Soda lösen, mit Salzsäure fällen. Technisch rein. Aus Wasser in feinen farblosen Nadeln. In 200 T. kochendem und in 1000 T. Wasser von 20° löslich. Die Salze krystallisieren gut, das Cu-Salz ist gelbgrün.</p>
1007	DRP. 175 022	<p>Das Rohgemenge der Na-Salze der 1, 2-Dichlor-4-nitrobenzol-5-sulfosäure und 1, 2-Dichlor-3-nitrobenzol-4- oder -5-sulfosäure [1005] mit Essigsäure und Eisenpulver kochend reduzieren, sodaalkalisch filtrieren, im Filtrat mit Salzsäure die 1, 2-Dichlor-4-aminobenzol-5-sulfosäure fällen, abfiltrieren, die Mutterlauge eindampfen, wobei die 1, 2-Dichlor-3-aminobenzol-4- oder -5-sulfosäure mit Kochsalz verunreinigt ausfällt. Zur Reinigung die Fällung in Wasser lösen, mit Natronlauge oder Soda eindampfen, aus dem Rückstand mit Alkohol das Na-Salz der letztgenannten Aminosäure extrahieren und aus Sprit umkrystallisieren.</p>

6. Hal. — Hal. — O — S.

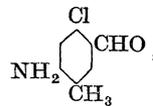
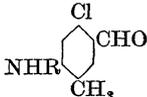
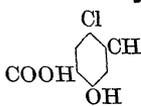
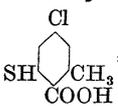


7. Hal. — C — C — (C, N, O, S).

Br — 2 CH ₃ — 4 CH ₃ — 6 CH ₃	1008	Cl — 2 CH ₃ — 5 COOH — 4 OH	1011
Cl — 3 CH ₃ — 6 CH ₃ — 4 S · CH ₂ · COOH	1044	Cl — 3 CH ₃ — 4 CN — 5 SO ₂ Cl	1012
Cl — 3 CH ₃ — 4 CN — 5 COOH	1012	Cl — 3 CH ₃ — 4 CN — 5 SO ₃ H	1012
Cl — 4 CH ₃ — 2 CHO — 5 NH ₂	1009	Cl — 3 CH ₃ — 4 COOH — 5 SH	1012
Cl — 4 CH ₃ — 2 CHO — 5 NHR	1010	Cl — 3 CH ₃ — 4 COOH — 5 S · CH ₂ · COOH	2169
Cl — 3 CH ₃ — 4 COOH — 5 (NO ₂)NH ₂	1010, 2169	Cl — 3 CH ₃ — 4 COOH — 5 SCH ₃	1012

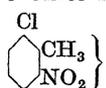
1008	DRP. 123 746 Ber. 19, 212	<p>1-Brom-2, 4, 6-trimethylbenzol</p> $\text{CH}_3 \begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} = \text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br} = 199.$
------	---	--

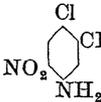
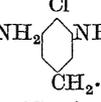
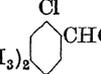
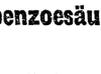
Wie [3]: 25 T. Mesitylen in 80 T. Benzin lösen, 167 T. Salpetersäure (1,4), dann zuerst 5 T., nach Eintritt der Reaktion noch 40 T. Bromschwefel (Br₂S) innerhalb 3—6 St. eintragen; die Benzinlösung mit verdünnter Kalilauge durchschütteln, Benzin abdestillieren und den Rückstand durch Destillation mit Dampf reinigen. S.-P. 225°. Das **Brommesitylen** erstarrt in der Kältemischung und schmilzt dann bei -1°.

1009	DRP. 105 103 Zusatz zu DRP. 103 578	1-Chlor-4-methyl-5-amino-2-benzaldehyd  $\text{NH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})(\text{CH}_3)(\text{CHO}) = \text{C}_8\text{H}_8\text{ClNO} = 169.$ Wie [705] aus 1-Chlor-4-methyl-5-aminobenzol. Kleine, gelbe Krystalle, Sch.-P. 153°, färben sich mit Salzsäure orangerot, gekocht tritt Lösung ein.
1010	DRP. 105 103 Zusatz zu DRP. 103 578	1-Chlor-4-methyl-5-alkylamino-2-benzaldehyd  $\text{NHR} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})(\text{CH}_3)(\text{CHO})$ Wie [705] resultiert aus 1-Chlor-4-methyl-5-alkylaminobenzol 1-Chlor-4-methyl-5-methylamino-2-benzaldehyd . Gelbliche Krystalle, Sch.-P. 157°, in konz. Salzsäure leicht löslich, wird aus dieser Lösung mit Wasser gefällt, in Sprit oder Äther nur in der Wärme löslich. 1-Chlor-4-methyl-5-äthylamino-2-benzaldehyd , aus verdünntem Sprit gelbliche Nadelchen, Sch.-P. 78°—79°, in Sprit oder Äther auch kalt löslich. — Die Herstellung von 1-Chlor-3-nitro-5-methyl-4-benzoessäure ist in DRP. 239 094 beschrieben.
1011	DRP. 275 093	1-Chlor-2-methyl-4-oxy-5-benzoessäure  $\text{COOH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})(\text{CH}_3)(\text{OH}) = \text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_3 = 186.$ 1-Chlor-2-methyl-4-phenol mit Kohlendioxyd 6 St. unter 5 Atm. Druck auf 160°—180° erhitzen. Aus Sprit oder Wasser Krystalle, Sch.-P. 205°. Besitzt antiseptische Eigenschaften.
1012	DRP. 216 269	1-Chlor-3-methyl-5-thiophenol-4-carbonsäure  $\text{SH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})(\text{CH}_3)(\text{COOH}) = \text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_2\text{S} = 202.$ 25 T. 1-Chlor-3-methyl-4-cyanbenzol-5-sulfochlorid (erhalten aus 1-Chlor-3-methyl-4-cyanbenzol-5-sulfosäure mit Phosphorpentachlorid; diese Sulfosäure entsteht ihrerseits aus 1-Chlor-3-methyl-4-aminobenzol-5-sulfosäure durch Diazotieren und Umsetzen der Diazoverbindung mit Kupfercyanür) in warmem Aceton lösen, eine wässrige Suspension von 60 T. Zinkstaub (gesiebt) zugeben, 12 St. bei 10°—20° rühren, die entstandene Lösung des sulfinsäuren Salzes bei 20°—30° mit 100 T. Schwefelsäure (30°) rühren, bis nach etwa 48 St. der Ammoniakgehalt einer filtrierten Probe nicht mehr zunimmt, absaugen, den Rückstand in warmer verdünnter Sodalösung lösen und in der filtrierten Lösung die 1-Chlor-3-methyl-5-thiophenol-4-carbonsäure mit Salzsäure fällen. Aus Sprit Sch.-P. 235°. — Oxydiert sich an der Luft leicht zu Dithioclormethylbenzolecarbonsäure . — Analog: 1-Methyl-3-thiophenol-4-carbonsäure aus 1-Methyl-4-cyanbenzol-3-sulfochlorid; 1, 3-Dimethyl-5-thiophenol-4-carbonsäure aus 1, 3-Dimethyl-4-cyanbenzol-5-sulfochlorid; 2-Thionaphthol-1-carbonsäure aus 1-Cyannaphthalin-2-sulfochlorid; 3-Thionaphthol-1-carbonsäure aus 1-Cyannaphthalin-8-sulfochlorid. Jede dieser Thiophenolcarbonsäuren gibt mit Schwefelsäure eine charakteristische Färbung.

18. Hal. — C — N — N.

Cl—2 CH ₃ —3 NO ₂ —5 NO ₂	1013	Cl—4 CH ₂ SO ₃ H—2 NO ₂ —6 NO ₂	1091
Cl—2 CH ₃ —4 NO ₂ —5 NO ₂	1014	Cl—4 CH ₂ SO ₃ H—2 NH ₂ —6 NH ₂	1016
Cl—2 CH ₃ —3 NO ₂ —4 NH ₂	1015	Cl—2 CHO—NO ₂ —5 NR ₂	1017
Cl—2 CH ₃ —5 NO ₂ —4 NH ₂	1014	Cl—2 COOH—NO ₂ —NO ₂	1018, 1691
Cl—3 CH ₃ —5 NO ₂ —6 NH ₂	1015		

1013	DRP. 107 505 — 1, 3, 4, 6-Ver- bindung: Ber. 37, 2093 37, (1516) 37, (1727)	1-Chlor-2-methyl-3, 5-dinitrobenzol  $\text{Cl} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)_2 \text{NO}_2 = \text{C}_7\text{H}_5\text{ClN}_2\text{O}_4 = 216.$ o-Chlor-o-nitrotoluol (festes oder flüssiges Produkt [608]) im gleichen Gewicht Salpetersäure (1,52) lösen und unter 50° die doppelte Gewichtsmenge Schwefelsäure (66°) zusetzen. Sch.-P. 106°—107°.
------	--	---

1014	Anm. F. 24 071 Kl. 12 q 12. 10. 08 Höchst	1-Chlor-2-methyl-5-nitro-4-aminobenzol				
		 $\text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})(\text{CH}_3)(\text{NH}_2) = \text{C}_7\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_2 = 186.$				
1-Chlor-2-methyl-5-nitrobenzol in 5 T. Monohydrat zu 1-Chlor-2-methyl-4, 5-dinitrobenzol (Sch.-P. 88°) nitrieren, dieses mit Ammoniak (10%) längere Zeit auf 150° erhitzen. Rotgelbe Nadeln, Sch.-P. 144°.						
1015	DRP. 226 772	1-Chlor-2-methyl-5-nitro-4-aminobenzol (Sch.-P. 158°—159°) ent-				
steht als Hauptprodukt bei der Nitrierung von 1-Chlor-2-methyl-4-acetaminobenzol (erhalten aus 1-Chlor-2-methyl-4-aminobenzol-5-sulfosäure [1002] durch Erhitzen mit Schwefelsäure (75%) und folgende Acetylierung) und darauffolgende Verseifung. Es wird von dem in geringerer Menge gleichzeitig entstandenen 1-Chlor-2-methyl-3-nitro-4-aminobenzol auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in Sprit getrennt. — Über 1-Chlor-3-methyl-5-nitro-6-aminobenzol und das entsprechende Bromderivat siehe Anm. 192, 202.						
1016	DRP. 134 988	1-Chlor-2, 6-diamino-4-benzylsulfosäure				
		 $\text{NH}_2 \text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_7\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S} = 236.$				
228,5 T. p-chlorbenzylsulfosaures Natrium [175] bei gewöhnlicher Temperatur in 1500 T. Schwefelsäure (66°) lösen, bei 20°—30° ein Gemenge von 220 T. Salpetersäure (40°) und 220 T. Schwefelsäure (66°) einfließen lassen, auf 60° anwärmen, kalt mit 1000 T. Eiswasser verdünnen, die freie Säure abfiltrieren oder mit Kaliumchlorid ihr Gemisch mit K-Salz fällen, mit Eisen und Essigsäure reduzieren, sodaalkalisch filtrieren und die Na-Salzlösung ansäuern. Die ausgefallene freie Diaminosäure (rötliche Nadeln) ist aus Wasser rein weiß erhaltbar. Mit Eisenchlorid zunächst rot, dann violett, schließlich blau; verdünnte schwach mineralisaurer Lösung mit Nitrit gibt braunrote, trübe Färbung.						
1017	DRP. 90 382	1-Chlor-?-nitro-5-dimethylamino-2-benzaldehyd				
		 $\text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})(\text{CHO})(\text{NO}_2) = \text{C}_9\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_3 = 228.$				
18,4 T. o-Chlor-p-dimethylaminobenzaldehyd in 90 T. Schwefelsäure (66°) lösen, unter 10° mit einem Gemisch von 10 T. Salpetersäure (40,5°) und 20 T. Schwefelsäure (66°) versetzen, 1 St. rühren, in 100 T. Eiswasser gießen, abgeschiedenen Nitroaldehyd abfiltrieren, aus Alkohol umkrystallisieren. Sch.-P. 122°—123°.						
1018	DRP. 106 510	Dinitro-o-chlorbenzoesäure				
		 $\text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})(\text{COOH})(\text{NO}_2) = \text{C}_7\text{H}_5\text{ClN}_2\text{O}_6 = 246.$				
62,6 T. o-Chlorbenzoesäure in 400 T. Monohydrat lösen, bei 15°—20° zunächst langsam 44,4 T. Kalisalpeter eintragen. Die Masse erstarrt zum Krystallbrei von ausgeschiedener 1-Chlor-4-nitro-2-benzoesäure . Auf 70°—75° anwärmen, in die entstandene Lösung weitere 44,4 T. Kalisalpeter eintragen, einige Zeit auf 90°—100° erwärmen, die dicke Masse in 800 T. Eiswasser gießen, weiße, pulverige Masse abfiltrieren, waschen und trocknen. Aus Essigsäure (50%) dicke Prismen, aus Wasser Nadeln. Sch.-P. 199°—200°. In Sprit, Eisessig, Aceton leicht, in Wasser schwer, in Benzol kaum löslich. Verschieden von der nach Ann. 222, 195, 201 erhaltenen Chlordinitrobenzoesäure , die man durch Eintragen von 2-Chlorbenzoesäure in rauchende Salpetersäure gewinnt. Sie schmilzt bei 238°. Daneben entsteht die obige Mononitrobenzoesäure.						
9. Hal. — C — N — O.						
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="border: none;">Cl—3 CH₃—5 NO₂—2 OH 1019</td> <td style="border: none;">Cl—3 COOH—5 NO₂—4 OH 1021</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">Br—2 COOH—NO₂—3 OH 1020</td> <td style="border: none;">Cl—3 COOH—5 NH₂—4 OH 1021</td> </tr> </table>			Cl—3 CH ₃ —5 NO ₂ —2 OH 1019	Cl—3 COOH—5 NO ₂ —4 OH 1021	Br—2 COOH—NO ₂ —3 OH 1020	Cl—3 COOH—5 NH ₂ —4 OH 1021
Cl—3 CH ₃ —5 NO ₂ —2 OH 1019	Cl—3 COOH—5 NO ₂ —4 OH 1021					
Br—2 COOH—NO ₂ —3 OH 1020	Cl—3 COOH—5 NH ₂ —4 OH 1021					
1019	DRP. 160 304 Ber. 18, 1513	1-Chlor-3-methyl-5-nitro-2-oxybenzol				
		 $\text{NO}_2 \text{C}_{10}\text{H}_6(\text{Cl})(\text{OH})(\text{CH}_3) = \text{C}_7\text{H}_6\text{ClNO}_3 = 187.$				
100 T. o-Kresol mit 100 T. Monohydrat einige Stunden auf 100° erhitzen, die 1-Methyl-2-oxybenzol-5-sulfosäure in 800 T. Wasser lösen, bis zur Gewichtszunahme von 70 T.						

Chlor einleiten, die erhaltene Lösung der **1-Chlor-3-methyl-2-oxybenzol-5-sulfosäure** (aus der Lösung durch Sättigen mit Salzsäuregas unter Kühlung isolierbar) mit 80 T. Natronsalpeter versetzen. Die spontan siedende Flüssigkeit scheidet beim Abkühlen 1-Chlor-3-methyl-5-nitro-2-oxybenzol aus. Mit Dampf flüchtige, in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin leicht lösliche, hellgelbe Nadeln vom Sch.-P. 123°. (Dieser Umweg zur Herstellung eines p-Nitroderivates des o-Kresols ist nötig, da die 1-Methyl-2-oxybenzol-5-sulfosäure — wie auch ihr 3-Bromderivat — beim Nitrieren **1-Methyl-3, 5-dinitro-6-oxybenzol** gibt.)

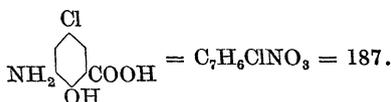
1020 **DRP. 15 889**
Zusatz zu
DRP. 15 117
Ber. 13, 1216;
30, 222

Bromnitro-o-oxybenzoesäuren $\left. \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{OH} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{NO}_2 \end{array} = \text{C}_7\text{H}_4\text{BrNO}_5 = 262.$

Durch Nitrieren von Bromsalicylsäure mit verdünnter Salpetersäure (1,11), ferner durch Bromieren von Nitrosalicylsäure und auch durch Bromieren von Sulfonitrosalicylsäure (unter Schwefelsäureabspaltung).

1021 **DRP. 137 118**
Ber. 6, 174;
8, 816;
10, 2190;
13, 34
J.-Ber. 1864, 385
J. pr. 36, 19
DRP. 144 475

1-Chlor-5-amino-4-oxy-3-benzoesäure



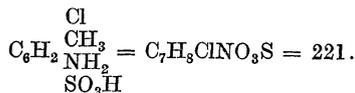
138 T. Salicylsäure in 700 T. Nitrobenzol suspendieren, bei 50°—60° 71 T. Chlor einleiten, mit verdünnter Sodalösung wiederholt ausschüteln und die alkalische Lösung nach Abtrennung des Nitrobenzols mit verdünnter Säure fällen. Das Rohprodukt besteht zu 95% aus **1-Chlor-4-oxy-3-benzoesäure**, Sch.-P. 160°—165°. 334 T. der Säure in 1600 T. Schwefelsäure (66°) bei 35° gelöst bei -5°—0° mit 218 T. Salpetersäure (40°) + 218 T. Monohydrat stets unter 0° nitrieren, nach 3—4 St. auf Eis gießen, 375 T. dieser **1-Chlor-5-nitro-4-oxy-3-benzoesäure** als feuchten Preßkuchen bis zur Beendigung der Kohlendioxydentwicklung mit Sodalösung verrühren, das orangefarbige Gemisch mit 2700 T. Bisulfatlösung (40°) 1½—3 St. unter Rückfluß erwärmen und die farblose Lösung mit 1200 T. Salzsäure (21°) kochen, bis die Schwefeldioxydentwicklung beendet ist. Die freie Säure, aus dem Na-Salz durch genaues Neutralisieren mit Salzsäure erhaltbar, ist sehr schwer löslich, Sch.-P. 236°.

10. Hal. — C — N — S.

Cl—2 CH₃—4 NH₂—5 SO₃H . . . 1022
Cl—3 CH₃—2 NH₂—5 SO₃H . . . 1023
J—CH₃—NH₂—SO₃H . . . 735, 1024

1022 **DRP. 145 908**

Chlor-methyl-aminobenzolsulfosäuren



1-Chlor-2-methyl-4-aminobenzol-5-sulfosäure: o-Chlortoluol-p-sulfosäure nitrieren und die erhaltene o-Chlor-m-nitrotoluol-p-sulfosäure reduzieren. Weißes Pulver. Freie Säure in Acetatlösung gelöst gibt mit Eisenchlorid Braunfärbung.

1023 **DRP. 217 370**
—
DRP. 229 525

1-Chlor-3-methyl-2-aminobenzol-5-sulfosäure: 1-Methyl-2-acetylaminobenzol-5-sulfosäure in wässriger Lösung chlorieren, verseifen, Produkt aus Wasser umkristallisieren. Mit Schwefelsäure (75%) erhitzt resultiert **1-Chlor-3-methyl-2-aminobenzol**.

1024 **DRP. 129 808**

Jod-o-toluidinsulfosäure [735] aus 280 T. 1-Amino-2-toluol-5-sulfosäure, 1096 T. Salzsäure (30°) und 250 T. Chlorjod in wässriger Lösung bei 10°. Das Produkt ist sofort rein.

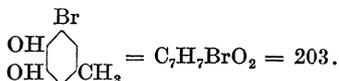
11. Hal.—C—O—(O, S).

Br—3 CH ₃ —5 OH—6 OH	1025	Cl—2 CH ₃ —5 OCH ₃ —4 S·CH ₂ ·COOH . .	1043
Cl—3 CH ₃ —2 OH—5 SO ₃ H	1019	Cl—3 COOH—2 (4) OH—5 SO ₂ Cl	896
Cl—4 CH ₃ —2 OH—5 (6) SO ₃ H	861		

1025 **DRP. 249 939**
F. P. 437 281

DRP. 82 078
Ann. 311, 374

1-Brom-3-methyl-5, 6-dioxybenzol



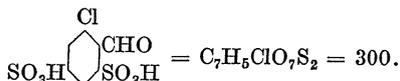
Wie [641] aus 1, 3-Dibrom-5-methyl-2-oxybenzol in 6 St. bei 175°. Gibt mit wenig Eisenchlorid Blaufärbung, mit mehr Eisenchlorid Grünfärbung; Zusatz von wenig Soda bewirkt wieder Blaufärbung, mehr Soda Rotfärbung.

12. Hal.—C—S—S.

Cl—2 CH ₃ —3 SO ₃ H—5 SO ₃ H	738	Cl—CH ₃ —SO ₃ H—SO ₃ H	738
Cl—2 CH ₃ —4 SO ₃ H—5 SO ₃ H	738	Cl—2 CHO—3 SO ₃ H—5 SO ₃ H	1026
Cl—2 CH ₃ —4 SO ₃ H—6 SO ₃ H	738		

1026 **DRP. 199 943**
A. P. 877 054
F. P. 384 979

1-Chlor-2-benzaldehyd-3, 5-disulfosäure

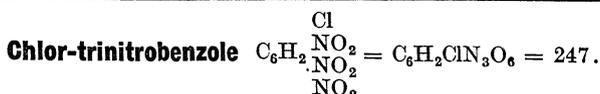


Durch Oxydation von 1-Chlor-2-methylbenzol-3, 5-disulfosäure mit Braunstein und Schwefelsäure. Nicht aussalzbar.

13. Hal.—N—N—(N, O).

Cl—2 NO ₂ —4 NO ₂ —6 NO ₂	1027, 1028	Cl—3 NO ₂ —5 NH ₂ —2 OH	1031, 1032, 1033
Cl—3 NO ₂ —4 NO ₂ —6 NO ₂	1029	Cl—3 NO ₂ —5 NH ₂ —4 OH	1031
Cl—3 NO ₂ —4 NH ₂ —6 NH ₂	1806	Cl—2 NO ₂ —5 NH ₂ —4 OCH ₃	1034
Cl—3 NO ₂ —5 NO ₂ —6 OH	1030	Cl—3 NO ₂ —5 NH·COCH ₃ —4 OH	1033
Cl—2 NO ₂ —5 NH ₂ —4 OH	908, 1032	Cl—3 NH ₂ —5 NH·COCH ₃ —6 OH	1035

1027 **DRP. 78 309**



1-Chlor-2, 4, 6-trinitrobenzol: 100 T. Chlordinitrobenzol in 200 T. Oleum (40%) lösen, mit 400 T. Monohydrat und 300 T. starker Salpetersäure allmählich auf 140°—150° erhitzen. Kalt die Krystalle abfiltrieren, mit Wasser waschen, aus Sprit oder Benzol umkrystallisieren. Oder nach

1028 **DRP. 199 318**
F. P. 385 199
Z. Bl. 1900, I, 543

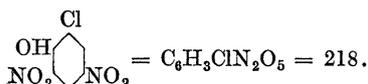
80 T. Pyridin + 229 T. Pikrinsäure + 176 T. Benzolsulfochlorid + 300 T. Nitrobenzol 4—6 St. auf 80°—85° erwärmen, Dampf einleiten und den Rückstand, **Pikrylchlorid**, aus Benzol umkrystallisieren.

1029 Anm. N. 5583
Kl. 12. 16. 9. 01
Nietzki

1-Chlor-3, 4, 6-trinitrobenzol: 3, 4-Dinitro-1-chlorbenzol mit einem Gemisch von Oleum und Salpetersäure weaternitrieren. In Sprit schwer lösliche Nadeln vom Sch.-P. 119°—120°. Alkalien substituieren zuerst eine NO₂-Gruppe, dann Chlor.

1030 Anm. F. 16 334,
Kl. 12q
23. 2. 03
Höchst

1-Chlor-3, 5-dinitro-6-oxybenzol



In die wässrige Lösung von Dinitrophenol-p-sulfosäure bei 40°—60° Chlor einleiten.

1031	DRP. 147 060	<p style="text-align: center;"> $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{NO}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{array} = \text{C}_6\text{H}_5\text{ClN}_2\text{O}_3 = 188.$ </p> <p>1-Chlor-3-nitro-5-amino-4-oxylbenzol vom Sch.-P. 152° durch partielle Reduktion des entsprechenden Dinitro-p-chlorphenols vom Sch.-P. 80,5°.</p> <p>1-Chlor-3-nitro-5-amino-2-oxylbenzol vom Sch.-P. 130° durch Nitrieren von 1-Chlor-3-amino-6-oxylbenzol in schwefelsaurer Lösung.</p>
1032	DRP. 186 655 E. P. 9264/06 F. P. 365 415	<p>1-Chlor-2-nitro-5-amino-4-oxylbenzol: Entsteht neben 1-Chlor-3-nitro-5-amino-4-oxylbenzol beim Nitrieren von 1-Chlor-3-amino-4-oxylbenzol oder wird erhalten durch Nitrieren der 1-Chlor-3-amino-4-oxylbenzoldäthylenverbindung und darauffolgende Verseifung des entstandenen Nitroproduktes. In Spirit leicht lösliche Nadeln, die sich bei 200° dunkel färben und bei 225° unter Zersetzung schmelzen.</p>
1033	DRP. 234 742	<p>1-Chlor-3-nitro-5-amino-4-oxylbenzol: 18,6 T. 1-Chlor-3-acetyl-amino-4-oxylbenzol bei 25° allmählich in 14 T. Salpetersäure (40°) und 24 T. Wasser einrühren. Temperatursteigerung auf 50°. Einige Zeit halten, auf Eis gießen und das 1-Chlor-3-nitro-5-acetyl-amino-4-oxylbenzol (Sch.-P. 150°—160°) abfiltrieren. Die Paste zur Verseifung mit 24 T. Natronlauge (40°) und 24 T. Wasser mehrere Stunden im Wasserbade erwärmen, die rotbraunen Krystalle in Wasser lösen, filtrieren und das Filtrat mit Salzsäure fällen. Gelbbraunes Pulver.</p>
1034	DRP. 137 956 Ber. 15, 1684 DRP. 131 364	<p style="text-align: center;"> $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_3 = 202.$ </p> <p style="text-align: center;"> </p> <p>20 T. Nitro-p-dichlorbenzol + 75 T. Methylalkohol + 16,5 T. Natronlauge (44°) unter Rückfluß kochen. Wenn die Reaktion beendet ist, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisieren, den Methylalkohol abdestillieren, das zurückbleibende 1-Chlor-3-nitro-4-methoxybenzol abfiltrieren, waschen und umkrystallisieren. Sch.-P. 98°. Dieses mit Eisen und Salzsäure reduzieren zu 1-Chlor-3-amino-4-methoxybenzol. Aus Benzol umkrystallisieren. Sch.-P. 84°. Die Acetylverbindung schmilzt bei 104°. 40 T. dieses Acetylderivates in 160 T. Schwefelsäure (66°) gelöst mit 21,5 T. Salpetersäure (40°) + 21,5 T. Schwefelsäure (66°) bei 20°—25° nitrieren, auf Eis gießen, abfiltrieren und waschen: Nitroacetverbindung, aus Xylol umkrystallisieren, Sch.-P. 193°. Mit Natronlauge bei 90° verseift resultiert die Base; aus Benzol umkrystallisieren, Sch.-P. 132°.</p>
1035	DRP. 164 295 DRP. 163 185 DRP. 156 564 DRP. 162 069 Ber. 31, 2599	<p style="text-align: center;"> $\text{C}_8\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_2 = 200.$ </p> <p style="text-align: center;"> </p> <p>Wie [914] aus Chlordiaminophenol. Die Abscheidung der Acetylverbindung erfolgt als Chlorhydrat durch Übersättigen der Flüssigkeit mit Salzsäure.</p>

14. Hal.—N—N—S.

Cl—2 NO ₂ —4 NO ₂ —6 SO ₃ H	1036	Cl—2 NH ₂ —6 NH ₂ —4 SO ₃ H	1047
Cl—2 NO ₂ —6 NO ₂ —4 SO ₃ H	1037	Cl—3 NH ₂ —6 NH ₂ .COCH ₃ —4 S.CH ₃ 1049, 1050	
Cl—2 NO ₂ —4 NH ₂ —5 SO ₃ H	1038	Cl—3 NH ₂ —6 NH ₂ .COCH ₃ —4 S.CH ₂	
Cl—2 NO ₂ —6 NH ₂ —4 SO ₃ H	1039	·COOH	1041, 1051
Cl—4 NO ₂ —3 NH ₂ —6 SO ₃ H	725, 1040	Cl—[3 NHH—6 NH ₂ .COCH ₃ —4 S.CH ₂	
Cl—2 NH ₂ —5 NH ₂ —4 S.CH ₂ .COOH	1041	·COOH] Anhyd.	1041
Cl—2 NH ₂ —4 NH ₂ —6 SO ₃ H	1048		

1036	DRP. 116 339	<p style="text-align: center;"> $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} = \text{C}_6\text{H}_3\text{ClN}_2\text{O}_7\text{S} = 282.$ </p> <p>1-Chlor-2, 4-dinitrobenzol-6-sulfosäure: 2 T. p-Nitrochlorbenzol ohne Kühlung in 8 T. Oleum (20%) eintragen, auf 120° erhitzen, bis eine Probe in Wasser löslich ist; bei</p>
------	---------------------	--

25°—50° 2 T. Mischsäure (50%) einlaufen lassen, Temperatur langsam auf 90° steigern, 4 St. halten, bis eine ausgesalzene Probe in Lauge gelb löslich ist (Mononitroverbindung löst sich farblos!); in Eiswasser gießen, aussalzen und aus Wasser umkrystallisieren. Die Sulfosäure gibt mit Alkali **1, 3-Dinitro-4-oxybenzol-5-sulfosäure**, mit Ammoniak jedoch **1, 3-Dinitro-4-aminobenzol-5-sulfosäure**.

1037	DRP. 116 759 F. P. 287 180	1-Chlor-2, 6-dinitrobenzol-4-sulfosäure: 27,5 T. 1-chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosaures Kalium in 100 T. Oleum (25%) lösen, allmählich 15 T. Salpetersäure (87%) zugeben und auf 120°—130° erhitzen. In Wasser gießen, Krystalle abfiltrieren und aus Wasser umkrystallisieren. Zweckmäßiger in einer Operation: 34 T. Chlorbenzol in 72 T. Monohydrat + 30 T. Oleum (25%) lösen, im Wasserbade bis zum Verschwinden des Chlorbenzols erwärmen, kalt mit 26 T. rauchender Salpetersäure (87%) filtrieren, wobei die Temperatur bis 40° steigen darf, 2 St. stehenlassen. Weitere 100 T. Oleum (60%) und 40 T. Kaliumnitrat zugeben, 2—3 St. auf 120°—130° erwärmen. Aufarbeitung wie oben. Derbe, sehr leicht in Wasser lösliche, zerfließliche Krystalle. K-Salz aus Wasser umkrystallisieren, schmilzt bei 300°, verpufft bei höherer Temperatur.
1038	DRP. 132 968	Chlor-nitro-aminobenzolsulfosäuren $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{NO}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} = \text{C}_6\text{H}_5\text{ClN}_2\text{O}_5\text{S} = 222.$ 1-Chlor-2-nitro-4-aminobenzol-5-sulfosäure: 40 T. m-Nitro-p-chloranilinsulfat mit einem Gemenge von 100 T. Oleum (23%) und 100 T. Monohydrat im Ölbad auf 170°—180° erhitzen, bis in verdünnter sodaalkalischer Probe keine Base mehr nachweisbar ist. Kalt auf 500 T. Eis gießen und die Sulfosäure absaugen. Bräunliche Krystalle der freien Säure, gelbliche Nadeln des Na-Salzes. Die Diazoverbindung ist sehr schwer löslich.
1039	DRP. 141 750 — DRP. 141 538	1-Chlor-2-nitro-6-aminobenzol-4-sulfosäure: Eisenoxydulcarbonatbrei (aus konz. wässriger, heißer Lösung von 800 T. kryst. Eisenvitriol mit so viel Soda, daß fast alles Eisen ausgefällt ist, die Lösung aber nicht alkalisch reagiert) in eine Suspension von 160 T. K-Salz der 1-Chlor-2, 6-dinitrobenzol-4-sulfosäure [1037] in 1000 T. Wasser eintragen, auf 60°—90° erwärmen, bis die Kohlensäureentwicklung beendet und der grüne Oxydulschlamm zu braunem Eisenoxydhydrat geworden ist. Nun mit wenig Soda schwach alkalisch stellen, heiß filtrieren und die Lösung direkt weiterverarbeiten oder eindampfen und mit Kaliumchlorid das K-Salz der Sulfosäure abscheiden. Gelblicher Körper, der beim Erhitzen verpufft.
1040	DRP. 204 574 — Ch. Ztg. 1901, 182	1-Chlor-4-nitro-3-aminobenzol-6-sulfosäure: 1, 3-Dichlor-4-nitrobenzol-6-sulfosäure mit Ammoniak in wässriger oder Spritlösung umsetzen.
1041	DRP. 210 886	1-Chlor-2, 5-diaminophenyl-4-thioglykolsäure $\text{NH}_2 \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array} = \text{C}_6\text{H}_3\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S} = 232.$ 17,5 T. 1, 4-Dichlor-2-nitro-5-acetylaminobenzol in 150 Vol.-T. Sprit (95%) lösen, mit der Lösung von Natriumdisulfid in 150 Vol.-T. Sprit (12 T. Schwefelnatrium + 1,6 T. Schwefel schmelzen, über 100° entwässern, pulvern, mit Sprit auskochen, filtrieren) 4—5 St. unter Rückfluß kochen, das kalt auskrystallisierende Nitrodisulfid 5—7 St. mit 150 T. Eisen, 200 T. Wasser und 8 T. Essigsäure (50%) bei 80°—95° reduzieren, kalt mit 25 T. Natronlauge (40°) und 7,5 T. Chloressigsäure 1 St. auf 80°—90° erwärmen und heiß vom Eisen abfiltrieren. Die Lösung enthält das Na-Salz der 1-Chlor-3-amino-6-acetaminophenyl-4-thioglykolsäure . Beim Ansäuern fällt das Anhydrid $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{NH} \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array}$ in weißen Nadeln, welche durch längeres Erhitzen mit verdünnter Natronlauge auf 120° die 1-Chlor-2, 5-diaminophenyl-4-thioglykolsäure liefern. — Ebenso aus 1-Acetamino-3-chlor-4-nitro-5-toluol oder -5-anisol über die betreffenden Anhydride nach der Verseifung: 1-Methyl-3, 6-diamino-4-phenylthioglykolsäure und 1-Methoxy-3, 6-diamino-4-thiophenolmethylether . Ferner nach

1042	DRP. 244 616	m-Acetyl-amino-o-tolylthioglykolsäure aus 4-Acetyl-amino-2-amino-1-toluol, nach
1043	DRP. 245 544	3-Methyl-4-halogen-6-alkyloxyphenylthioglykolsäure , nach
1044	DRP. 246 265	4, 6-Dichlor-3-methyl- und 3, 6-Dimethyl-4-chlor-1-phenylthioglykolsäure aus den betreffenden Basen, nach
1045	DRP. 248 264	3, 5-Dichlor-4-methoxyphenyl-1-thioglykolsäure aus 3, 5-Dichlor-4-methoxy-1-anilin, nach
1046	DRP. 241 910 und DRP. 243 087	zahlreiche weitere Thioglykolsäuren mit freier o- bzw. peri-Stellung und keinen OH-, SH- oder NH ₂ -Gruppen im Arylkern. Behandlung mit Schwefelsäurechlorhydrin allein oder bei Gegenwart eines Nitrokohlenwasserstoffes.

1047	DRP. 150 373	Cl NH_2 NH_2 SO_3H <p>Chlor-diaminobenzolsulfosäuren C_6H_3 = $\text{C}_6\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$ = 222.</p> <p>1-Chlor-2, 6-diaminobenzol-4-sulfosäure: 10 T. 1-chlor-2, 6-dinitrobenzol-4-sulfosaures Kali [1037] mit 80 T. Salzsäure (1,19) übergießen und allmählich 20 T. granuliertes Zinn zugeben. Selbsterwärmung. Kalt das Zinndoppelsalz abfiltrieren, in Wasser lösen, mit Schwefelwasserstoff entzinnen und die farblosen Nadeln der Base abfiltrieren.</p>
------	---------------------	---

1048	DRP. 156 828	1-Chlor-2, 4-diaminobenzol-6-sulfosäure: 15 T. 1-chlor-2, 4-dinitrobenzol-6-sulfosaures Natrium allmählich in ein heißes Gemenge von 100 T. Wasser, 30 T. Eisen und 1 T. Essigsäure eintragen, nach vollendeter Reduktion mit 1,3 T. Soda alkalisch stellen, filtrieren, das Filtrat einengen und mit Salzsäure fällen. Aus Wasser farblose Nadeln.
------	---------------------	--

1049	DRP. 205 421	<p>1-Chlor-3-amino-6-acetamino-4-methylthiobenzol</p> $\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$ Cl NH_2 SCH_3 <p>= $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{OS}$ = 230.</p> <p>Aus 1-Chlor-3-amino-6-acetamino-4-thiophenolnatrium mit Methylsulfat. In Wasser leicht löslich.</p>
------	---------------------	--

1050	DRP. 210 886	20 T. des nach [1041] aus 1, 4-Dichlor-2-nitro-5-acetylaminobenzol erhaltenen Nitrodisulfids mit Eisen und Essigsäure reduzieren, bei 50° mit Natronlauge (40°) alkalisch stellen, filtrieren, zum Filtrat in der Kälte noch 24 T. Natronlauge (40°) und allmählich 11,2 T. Dimethylsulfat zugeben. In der Kälte scheidet sich der Methyläther ab.
------	---------------------	--

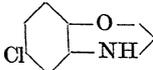
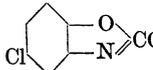
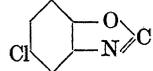
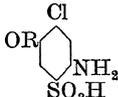
1051	DRP. 205 421	<p>1-Chlor-3-amino-6-acetaminophenyl-4-thioglykolsäure</p> $\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$ Cl NH_2 $\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ <p>= $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$ = 274.</p> <p>Aus 1-Chlor-3-amino-6-acetamino-4-thiophenol und Chloressigsäure durch Erwärmen mit säurebindenden Mitteln.</p>
------	---------------------	---

15. Hal.—N—O—(O, S).

Cl—3 NO ₂ —4 OR—6 OR	1052	Cl—3 NH ₂ —4 OH—5 SO ₃ H	1054—1056
Cl—3 NH ₂ —4 OR—6 OR	1052	Cl—3 NH ₂ —4 OH—6 SO ₃ H	1058
Cl—3 NO ₂ —2 OH—5 SO ₃ H	1057	Cl—3 NH ₂ —6 OR—4 SO ₃ H	1059
Cl—3 NH ₂ —2 OH—5 SO ₃ H	1053, 1057	Cl—3 N:Pyraz.—4 OH—5 SO ₃ H	956

1052	DRP. 135 331	<p>1-Chlor-3-amino-4, 6(?)-dialkyloxybenzole</p> Cl OR NH_2 OR <p>680 T. 1, 2, 4-Trichlor-5-nitrobenzol in 1000 T. Methylalkohol warm lösen, eine Lösung von 375 T. Ätzkali in 1000 T. Methylalkohol zufließen lassen. Es tritt Selbst-</p>
------	---------------------	--

erwärmung bis zum Sieden ein. Einige Zeit im Wasserbade weiterkochen, heiß filtrieren. Kalt krystallisiert der größte Teil des **1-Chlor-3-nitro-4, 6-dimethoxybenzols** (aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 125,5°) aus, der Rest ist nach Abdampfen des Filtrates gewinnbar. Mit Eisen und Essigsäure reduzieren, nach etwa 3 St. sodaalkalisch stellen und aus der Reaktionsmasse mit Benzol oder Äther das 1-Chlor-3-amino-4, 6-dimethoxybenzol extrahieren. Sch.-P. 90°. Sein Acetylderivat schmilzt bei 136°—137°. — Analog: **1-Chlor-3-amino-4, 6-diäthoxybenzol**, Sch.-P. 63°—64°; sein Acetylderivat schmilzt bei 136°.

1053	DRP. 124 790 A. P. 644 239	Chlor-amino-oxybenzol-sulfosäuren $C_6H_2 \begin{matrix} Cl \\ NH_2 \\ OH \\ SO_3H \end{matrix} = C_6H_6ClNO_4S = 223.$
<p>1-Chlor-3-amino-2-oxybenzol-5-sulfosäure: 234 T. 1-Nitro-3-amino-2-oxybenzol-5-sulfosäure [1131] in 1000 T. Wasser + 230 T. Natronlauge (40°) lösen, eine konz. wässrige Lösung von 70 T. Nitrit zugeben und in ein Gemisch von 400 T. Salzsäure (19°) und 500 T. Wasser einlaufen lassen. Die Diazolösung mit 600 T. Salzsäure (19°), dann unter Eiskühlung langsam mit 50 T. molekularem Kupfer als 50-prozentige Paste versetzen. Die Temperatur darf 15° nicht übersteigen. Wenn die Diazoverbindung verbraucht ist, filtrieren, das Filtrat mit 400 T. Kaliumchlorid aussalzen, das K-Salz mit Eisen und Essigsäure reduzieren, alkalisch vom Eisenschlamm abfiltrieren, Filtrat einengen und die 1-Chlor-3-amino-2-oxybenzol-5-sulfosäure mit Salzsäure ausfällen, evtl. durch Umlösen reinigen.</p>		
1054	DRP. 132 423 F. P. 311 722	<p>1-Chlor-3-amino-4-oxybenzol-5-sulfosäure: Eine Lösung von 231 T. Na-Salz der 1-Chlor-4-oxybenzol-5-sulfosäure [736] in 1500 T. Schwefelsäure (66°) unter 0° mit einem Gemenge von 102 T. Salpetersäure (40°) und 102 T. Monohydrat langsam nitrieren, auf 4000 T. Eis gießen, mit K-Chlorid sättigen, den hellgelben, krystallinischen Niederschlag fällen und wie üblich mit Eisen und Essigsäure reduzieren. Dieselbe Säure wird auch nach F. P. 311 700 durch Kochen von 1-Chlor-3-nitro-4-oxybenzol mit sauren oder neutralen Sulfiten und Reduktion der entstandenen Nitrosulfosäure erhalten. — Oder nach:</p>
1055	Anm. F. 13 009 Kl. 12. 12. 11. 00 Höchst F. P. 301 530	p-Dichlorbenzol sulfurieren, nitrieren, die erhaltene Dichlornitrobenzolsulfosäure mit Natronlauge erhitzen und die entstandene Chlornitrooxybenzolsulfosäure reduzieren. — Schließlich nach:
1056	DRP. 144 618	1-Chlor-3-amino-4-oxybenzol mit 4 T. Monohydrat einige Zeit im Wasserbad erwärmen, auf Eis gießen und den Niederschlag abfiltrieren.
1057	DRP. 134 162 und Kupferchlorür	<p>1-Chlor-3-amino-2-oxybenzol-5-sulfosäure: 1-Nitro-3-amino-2-oxybenzol-5-sulfosäure diazotieren, die Diazolösung mit Salzsäure erwärmen und die erhaltene 1-Chlor-3-nitro-2-oxybenzol-5-sulfosäure reduzieren.</p>
1058	DRP. 194 935 F. P. 376 135	<p>1-Chlor-3-amino-4-oxybenzol-6-sulfosäure: 20 T. 4-Chlor-1¹-oxybenzoxazol  oder  mit 80 T. Oleum (12,5%) 10 St. auf 80° erwärmen, kalt verdünnen, kalken, vom Gips abfiltrieren, das Filtrat mit 25 T. Ätznatron eindampfen, ansäuern und die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrieren. — Oder auch aus 100 T. 4-Chlor-1¹-methylbenzoxazol  mit 475 T. Oleum (21%) in 10 St. bei 140°—150°. Aussalzbare, rein gelbe Diazoverbindung.</p>
1059	DRP. 198 469	<p>1-Chlor-3-amino-6-alkyloxybenzol-4-sulfosäuren </p> <p>Saure Sulfate der 1-Chlor-3-amino-6-oxyalkylbenzole erhitzen. Die freien Sulfosäuren sind in Wasser schwer löslich.</p>

16. Hal.—O—S—S.

1 Cl—4 OH—SO₃H—SO₃H . . . 3276

b) C—C—C—C.

$$\text{CH}_3-3 \text{CH}_3-5 \text{CH}_3-6 \text{CHO} \quad \dots \quad 28, 1060$$

1060

DRP. 98 706

Lit. wie [28]

1, 3, 5-Trimethyl-6-benzaldehyd

Wie [210] aus Mesitylen. Das Dampfdestillatgemisch von Aldehyd und Kohlenwasserstoff ist mit Bisulfid nicht trennbar, daher wendet man folgendes Trennverfahren an: Dampfdestillatgemisch mit dem gleichen Volum Anilin 1 St. gelinde sieden (mit kurzem Steigrohr zur Entfernung des Wassers), mit Dampf das überschüssige Anilin (mit kurzem Steigrohr zur Entfernung des Wassers), mit Dampf das überschüssige Anilin und das unveränderte Mesitylen entfernen, die Benzylidenverbindung des Rückstandes mit Schwefelsäure zerlegen und mit Dampf den Aldehyd übertreiben. S.-P. 237°.

c) C—C—C—N.

$\text{CH}_3-3 \text{CH}_3-4 (5) \text{CH}_3-6 (4) \text{NO}_2 \dots \dots 67$	$\text{CH}_3-3 \text{CH}_3-4 \text{CN}-5 \text{NO}_2 \dots \dots 1064$
$\text{CH}_3-2 \text{CH}_3-4 \text{CH}_3-5 \text{NH}_2 \dots \dots 1061$	$\text{CH}_3-3 \text{CH}_3-4 \text{COOH}-5 \text{NO}_2 \dots \dots 1064$
$\text{CH}_3-3 \text{CH}_3-5 \text{C}_2\text{H}_5-6 \text{NH}_2 \dots \dots 1062$	$\text{CH}_3-3 \text{CH}_3-4 \text{COOH}-5 \text{NH}_2 \dots \dots 1064$
$\text{CH}_3-3 \text{C}_2\text{H}_5-5 \text{C}_2\text{H}_5-4 \text{NH}_2 \dots \dots 1063$	$\text{CH}_3-3 \text{CH}_3-\text{COCH}_3-5 \text{NH}_2 \dots \dots 347$

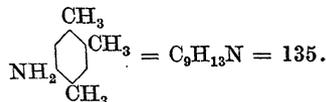
1061

DRP. 22 265

A. P. 268 113

E. P. 3997/82

F. P. 151 113

Ber. 4, 742;
18, 2680**1, 2, 4-Trimethyl-5-aminobenzol**

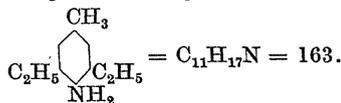
Salzsaures Xylidin + Methylalkohol im Autoklaven erhitzt gibt bei 280° rohes salzsaures **Cumidin**. Nitrat bilden, abschleudern und etwas waschen. Dieses Nitrat-Krystallmehlgemenge (Cumidin- und Xylidin-nitrat) in die Base verwandeln, fraktioniert destillieren, wobei der zwischen 225° und 245° übergehende Teil erstarrt. Krystalle zentrifugieren und abpressen. S.-P. 235°—236°. Sch.-P. 62°. Ebenso erhält man **Äthyl-** und **Isobutylxylidin** durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit dem betreffenden Alkohol auf höhere Temperaturen.

1062

DRP. 67 844**1, 3-Dimethyl-5-äthyl-6-aminobenzol**

Salzsaures 1, 3-Dimethyl-4-aminobenzol mehrere Stunden mit Sprit auf 280°—300° erhitzen. S.-P. 241°. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 157°—158°.

1063

DRP. 67 844**1-Methyl-3, 5-diäthyl-4-aminobenzol**

Salzsaures p-Toluidin mehrere Stunden mit Sprit auf 300° erhitzen. S.-P. 238°. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 167°.

1064

DRP. 239 092

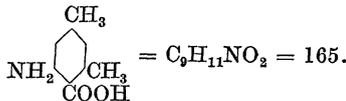
Zusatz zu

DRP. 237 680

A. P. 881 159

E. P. 2592/07

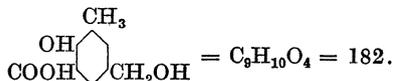
F. P. 384 532

1, 3-Dimethyl-5-amino-4-benzoesäure

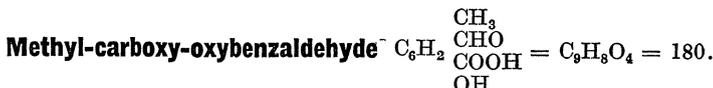
16,6 T. 1, 3-Dimethyl-5-nitro-6-aminobenzol diazotieren, die Diazolösung in eine warme Kupfercyanürlösung (aus 25 T. Kupfersulfat und 28 T. Cyankalium) eintragen, erwärmen, den Niederschlag kalt absaugen, in Sprit heiß lösen und mit Wasser das **1, 3-Dimethyl-5-nitro-4-benzonitril** (aus Sprit gelbe Nadeln vom Sch.-P. 126°) fällen. 17 T. des Nitrils mit 85 T. Schwefelsäure (80%) 12 St. auf 100° erwärmen, in 140 T. heißes Wasser gießen, unter die Oberfläche der heißen Flüssigkeit eine konz. Lösung von 18 T. Nitrit einfließen lassen, 1/2 St. auf 100° erwärmen und die **1, 3-Dimethyl-5-nitro-4-benzoesäure** kalt abfiltrieren. Aus Sprit gelbliche Nadeln vom Sch.-P. 180°. 20 T. der Säure in 5,6 T. Soda lösen, mit 11 T. Natriumdisulfid einige Stunden kochen, essigsauer stellen, stark eindampfen, kalt mit verdünnter Salzsäure kongosauer stellen und filtrieren. Das Filtrat enthält die Aminosäure, die durch Acetat gefällt werden kann. Aus Wasser gelbes Krystallpulver vom Sch.-P. 126° unter Zersetzung.

d) C—C—C—O.

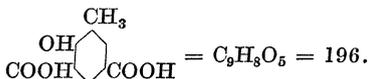
CH ₃ —3 CH ₂ Cl—5 COOH—6 OH	1065	CH ₃ —2 COOH—4 COOH—5 OH	479, 1068
CH ₃ —3 CH ₂ OH—5 COOH—6 OH	1065	CH ₃ —3 COOH—5 COOH—6 OH	479, 1067
CH ₃ —CHO—COOH—OH	1066		

1065 **DRP. 236 046****1-Methyl-5-carboxy-6-oxy-3-benzylalkohol**

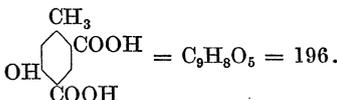
Wie [778]. o-Kresotinsäure bei Gegenwart hochprozentiger rauchender Salzsäure mit Chlormethylalkohol oder Chlormethyläther behandeln. Es entsteht **1-Methyl-5-carboxy-6-oxy-3-benzylchlorid**; aus Benzol weißes Krystallpulver vom Sch.-P. 197°. Mit Wasser wird das Chlor als Salzsäure abgespalten, wobei zum Teil 1-Methyl-5-carboxy-6-oxy-3-benzylalkohol vom Sch.-P. 186° gebildet wird, der aus dem Filtrat krystallisiert und zum anderen Teil dessen Anhydroverbindung entsteht, die als unlösliches weißes Pulver auf dem Filter bleibt.

1066 **DRP. 216 924**

Aus den entsprechenden Methyl-oxy-benzoensäuren mit Chloroform und Natronlauge. Die o-Aldehydo-p-kresotinsäure schmilzt bei 190°, die p-o-Säure bei 211°. — Analog erhält man **3-Carboxy-2-oxy-5-sulfo-1-benzaldehyd**.

1067 **DRP. 65 316****1-Methyl-6-oxybenzol-3, 5-dicarbonsäure**

Bildet sich wie [770], aus o-Kresolkalium und Kohlendioxyd jedoch bei einer Temperatur von ca. 220°. Kalt in Wasser lösen, mit Salzsäure fällen. Sch.-P. 290°. Zur Reinigung die Alkalisalzlösung der α -Oxyvitinsäure partiell mit Salzsäure fällen.

1068 **DRP. 258 887****1-Methyl-5-oxybenzol-2, 4-dicarbonsäure**Ber. 30, 691;
30, 1743

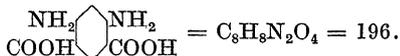
Wie [479] aus 1 Mol. 1-Methyl-5-oxy-4-benzoensäure (m-Kresotinsäure) in alkalischer Lösung mit 1 Mol. Kohlenstofftetrachlorid bei Gegenwart von 0,2 T. Kupfer. (α -Cocceinsäure).

e) C—C—C—S.

CH ₃ —3 CH ₃ —4 CH ₃ —6 S·CH ₂ ·COOH	782	CH ₃ —3 CH ₃ —4 COOH—5 SH	1012
CH ₃ —2 CH ₃ —4 CH ₃ —6 SO ₂ H	162	CH ₃ —3 CH ₃ —6 COOH—5 S·CH ₂ ·COOH	2173
CH ₃ —3 CH ₃ —4 CH ₃ —6 SO ₂ H	162		

f) C—C—N—(N, O, S).

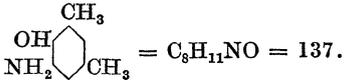
CH ₃ —3 CH ₃ —6 NO ₂ —4 NH ₂	538	CH ₃ —3 CH ₃ —5 NH ₂ —6 OH	1070
CH ₃ —CH ₃ —NO ₂ —NH·SO ₃ H	246	CH ₃ —3 CH ₃ —4 NO ₂ —6 SO ₂ Cl	612, 1071
CH ₃ —3 CH ₃ —4 NH·COCH ₃ —6 NH·COCH ₃	1069	CH ₃ —3 CH ₃ —4 NH ₂ —5 SO ₃ H	1071
CH ₃ —3 CH ₂ OH—4 NH ₂ —6 NH ₂	795	CH ₃ —3 CHO—6 NH ₂ —4 SO ₃ H	1072
CH ₃ —[3 CH ₂ OH—4 NH ₂] Anhydr. —6 NH ₂	795	CH ₃ —3 COOH—6 NO ₂ —2 SO ₃ H	1072
COOH—3 COOH—4 NH ₂ —6 NH ₂	1069	COOH—2 COOH—3 NH ₂ —SO ₃ H	1073

1069 **DRP. 236 848****2, 4-Diaminoisophthalsäure**

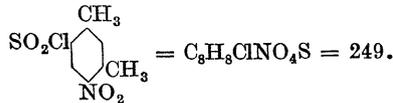
m-Xyllylendiamin acetylieren und oxydieren. — 209 T. salzsaures 4, 6-Diamino-1, 3-xylol mit 164 T. geschmolzenem Na-Acetat und 250 T. Essigsäureanhydrid 1 St.

kochen, 1000 T. Wasser zusetzen, Lösung zur Hälfte einkochen, **4, 6-Diacetamino-1, 3-xylol** abscheiden (aus Eisessig Sch.-P. 295°). 1 T. des Produktes mit 2 T. Magnesiumsulfat und 100 T. Wasser kochen, allmählich 3 T. Permanganatpulver zusetzen, heiß filtrieren, Filtrat mit HCl ansäuern, Produkt filtrieren, mit Wasser waschen, trocknen.

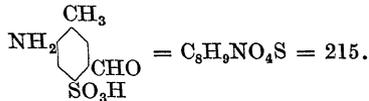
1070	DRP. 70 541 Ch. Z. 1892, Nr. 98	1, 3-Dimethyl-5-amino-6-oxybenzol Durch Nitrieren und darauffolgendes Reduzieren aus 1, 3-Dimethyl-4-oxybenzol.
------	---	---



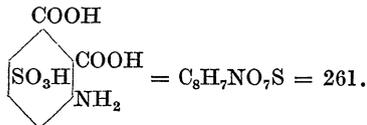
1071	DRP. 89 997 DRP. 66 021 Ber. 19, 141	1, 3-Dimethyl-4-nitrobenzol-6-sulfochlorid Wie [612] aus 1, 3-Dimethyl-4-nitrobenzol. — Über 1, 3-Dimethyl-4-aminobenzol-5-sulfosäure siehe Ber. 18, 2664; vgl. Chem. Ind. 1903, 57.
------	---	---



1072	DRP. 87 255 Zusatz zu DRP. 86 874	1-Methyl-6-amino-3-benzaldehyd-4-sulfosäure 20 T. α -Nitro-m-xylol mit 60 T. Oleum sulfurieren, das Gemisch bei 15° allmählich mit einer Lösung von 10 T. Schwefelblumen in 140 T. Oleum versetzen. Die Temperatur darf am Schlusse des Eintragens höchstens 80° betragen. In Wasser gießen und wie [848] über das rote Kondensationsprodukt mit salzsaurem Benzidin reinigen. — Über 4-Nitro-5-methyl-2-sulfo-1-benzoesäure und einige Abkömmlinge siehe J. Am. Chem. Soc. 1916, 1338.
------	--	---



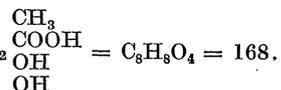
1073	DRP. 109 487 Lit. wie [854]	3-Aminosulfobenzol-1, 2-carbonsäure 12 T. α -Nitrophthalsäure in 30 T. Wasser kochend lösen, mit Soda neutralisieren, 30 T. Ammoniumbisulfidlösung (40% SO_2 -Gehalt) zusetzen, 5 St. kochen, kochend mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzen, kalt 24 St. stehen lassen, das erstarrte Harz abfiltrieren. — In Wasser oder Sprit schwer, gelbgrün fluorescierend, in Alkali leicht, ebenfalls fluorescierend löslich, unlöslich in Benzol.
------	---------------------------------------	---



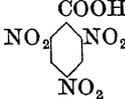
g) C—C—O—(O, S).

$\text{CH}_3-4 \text{ CH}_3-2 \text{ OH}-6 \text{ OH} \dots \dots \dots 1074$ $\text{CH}_3-2 \text{ CH: NOH}-3 \text{ OH}-5 \text{ OH} \dots \dots \dots 18$ $\text{CH}_3-2 \text{ CHO}-3 \text{ OH}-5 \text{ OH(R)} \dots \dots \dots 877$ $\text{CH}_3-3 \text{ COOH}-2 \text{ OH}-5 \text{ OH} \dots \dots \dots 1074$ $\text{CH}_3-4 \text{ COOH}-2 \text{ OH}-5 \text{ OH} \dots \dots \dots 1074$ $\text{CN}-2 \text{ CN}-3 \text{ OH}-6 \text{ OH} \dots \dots \dots 1075$ $\text{COOH}-\text{COOH}-3 \text{ OH}-5 \text{ OH} \dots \dots \dots 1075$	$[\text{CONH}-2 \text{ COOH}] \text{ Anhydr.}-4 \text{ OH}-5 \text{ OH} \dots \dots \dots 1075$ $\text{CH}_3-3 \text{ CH}_3-5 \text{ OH}-4 \text{ SO}_3\text{H} \dots \dots \dots 1076$ $\text{CH}_3-3 \text{ CHO}-4 \text{ OH}-5 \text{ SO}_3\text{H} \dots \dots \dots 889$ $\text{CH}_3-3 \text{ COOH}-2 (4) \text{ OH}-5 \text{ SO}_2\text{Cl} \dots \dots \dots 896$ $\text{CH}_3-4 \text{ COOH}-3 \text{ OH}-5 \text{ SO}_2\text{Cl} \dots \dots \dots 896$ $\text{CHO}-3 \text{ COOH}-2 \text{ OH}-5 \text{ SO}_3\text{H} \dots \dots \dots 1066$ $\text{COOH}-3 \text{ COOH}-4 \text{ OH}-5 \text{ SO}_2\text{Cl} \dots \dots \dots 896$
--	--

1074	DRP. 81 297 Ber. 33, 676 DRP. 81 068	Methyl-dioxybenzoesäuren Wie [718, 884]: 1-Methyl-2, 5-dioxy-3-benzoesäure (Sch.-P. 215°) aus o-Kresotinsäure; 1-Methyl-2, 5-dioxy-4-benzoesäure (Sch.-P. 205°) aus m-Kresotinsäure. — Über 1, 4-Dimethyl-2, 6-dioxybenzol (β -Orcin) aus p-Xylidin \rightarrow Acetyl-p-xylidin \rightarrow m-Dinitro-p-xylol siehe Ber. 49, 621.
------	---	--

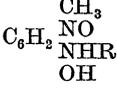


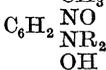
1075	DRP. 117 005 F. P. 295 938 Ber. 33 , 675	<p style="text-align: center;">1, 2-Dicyan-3, 6-dioxybenzol</p> $\text{OH} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \end{array} \text{CN} = \text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 = 160.$ <p>2 T. Chinon in 60 Vol.-T. Sprit und 2,5 Vol.-T. Schwefelsäure lösen, bei gewöhnlicher Temperatur eine konz. wässrige Lösung von Cyankalium bis zur schwach alkalischen Reaktion zugeben, die grün fluorescierende Flüssigkeit mit Mineralsäure ansäuern, verdünnen und ausäthern. Im Ätherrückstand das Produkt mit Wasser fällen, aus Wasser gelbliche Nadeln. Fluorescenz in neutraler Lösung blau, in saurer violett, in alkalischer sehr stark grün. Wässrige Lösung + Eisenchlorid = blaviolett. Mit konz. Schwefelsäure erwärmt entsteht p-Dioxyphthalimid. — Über Herstellung der α- und β-Resodicarbonsäure aus Resorcin bzw. α-Resoreylsäure (3, 5-Dioxybenzoesäure) durch Erhitzen mit Kaliumbicarbonat bei völligem Wasserausschluß unter Druck siehe Monatsh. f. Ch. 1917, 77.</p>		
1076	DRP. 283 306 Ber. 2 , 330 DRP. 202 168 DRP. 254 716	<p style="text-align: center;">1, 3-Dimethyl-5-oxybenzol-4-sulfosäure</p> $\text{OH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \text{CH}_3 = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S} = 202.$ <p>1, 3-Dimethyl-5-oxybenzol mit dem doppelten Gewicht Monohydrat oder dem gleichen Gewicht Chlorsulfonsäure 1 St. auf 100° erhitzen, in Wasser gießen, die Sulfosäure in 95% Ausbeute mittels starker Salzsäure in farblosen Nadeln vom Sch.-P. 102°—103° ausfällen.</p>		
h) C—C—S—S.				
COOH—2 COOH—SO ₃ H—SO ₃ H 788				
i) C—N—N—N.				
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tbody> <tr> <td style="width: 50%; border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;"> CH₃—3 NO—4 NH₂—6 NH₂ 1077 CH₃—2 NO₂—4 NO₂—6 NO₂ 789, 1078—1081 CH₃—2 NO₂—6 NO₂—3 NH₂ 1115 CH₃—2 NO₂—4 NH₂—6 NH₂ 1078 CH₃—3 NO₂—4 NH₂—6 NH₂ 1806 </td> <td style="width: 50%; padding-left: 5px;"> CH₃—2 NH₂—4 NH₂—6 NH₂ 1078 CH₃—3 NH₂—5 NH₂—6 NH₂·COCH₃ 910 COOH—2 NO₂—4 NO₂—6 NO₂ 1082—1084 COOH—2 NH₂—4 NH₂—5 (6) NH₂ 910, 1882 </td> </tr> </tbody> </table>			CH ₃ —3 NO—4 NH ₂ —6 NH ₂ 1077 CH ₃ —2 NO ₂ —4 NO ₂ —6 NO ₂ 789, 1078—1081 CH ₃ —2 NO ₂ —6 NO ₂ —3 NH ₂ 1115 CH ₃ —2 NO ₂ —4 NH ₂ —6 NH ₂ 1078 CH ₃ —3 NO ₂ —4 NH ₂ —6 NH ₂ 1806	CH ₃ —2 NH ₂ —4 NH ₂ —6 NH ₂ 1078 CH ₃ —3 NH ₂ —5 NH ₂ —6 NH ₂ ·COCH ₃ 910 COOH—2 NO ₂ —4 NO ₂ —6 NO ₂ 1082—1084 COOH—2 NH ₂ —4 NH ₂ —5 (6) NH ₂ 910, 1882
CH ₃ —3 NO—4 NH ₂ —6 NH ₂ 1077 CH ₃ —2 NO ₂ —4 NO ₂ —6 NO ₂ 789, 1078—1081 CH ₃ —2 NO ₂ —6 NO ₂ —3 NH ₂ 1115 CH ₃ —2 NO ₂ —4 NH ₂ —6 NH ₂ 1078 CH ₃ —3 NO ₂ —4 NH ₂ —6 NH ₂ 1806	CH ₃ —2 NH ₂ —4 NH ₂ —6 NH ₂ 1078 CH ₃ —3 NH ₂ —5 NH ₂ —6 NH ₂ ·COCH ₃ 910 COOH—2 NO ₂ —4 NO ₂ —6 NO ₂ 1082—1084 COOH—2 NH ₂ —4 NH ₂ —5 (6) NH ₂ 910, 1882			
1077	DRP. 123 375 Lit. wie [904] Wie [904] Sch.-P. 195°.	<p style="text-align: center;">Nitroso-3-methyl-4, 6-diaminobenzol</p> $\text{NH}_2 \begin{array}{c} \text{NO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{CH}_3 = \text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O} = 151.$ <p>aus m-Toluyldiamin. Entsteht in besserer Ausbeute als [904].</p>		
1078	Anm. Sch. 33 402 Kl. 12 o 9. 1. 11 Schultz	<p style="text-align: center;">1-Methyl-2, 4, 6-trinitrobenzol</p> $\text{NO}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NO}_2 \end{array} \text{NO}_2 = \text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6 = 227.$ <p>Nitrieren von Toluol oder Mono- oder Dinitrotoluol mit Oleum und rauchender Salpetersäure zuerst bei 40°—45°, dann bei 80°—90°. — Gibt reduziert 2, 4, 6-Triaminotoluol, Ann. 215, 344. — Über 1-Methyl-2, 4-diamino-6-nitrobenzol siehe Ber. 8, 1211.</p>		
1079	DRP. 237 738 E. P. 18 281/09 F. P. 405 812	Reinigung: Rohes Trinitrotoluol in heißer Schwefelsäure lösen oder aus der Rohnitrierung die Salpetersäure abdestillieren und die Lösung evtl. unter gleichzeitiger Verdünnung mit Wasser abkühlen.— Oder:		
1080	DRP. 277 325	Man erhitzt 2000 T. rohes Trinitrotoluol mit 700 T. o-Nitrotoluol auf 80°, erhitzt die stark übersättigte Lösung, kühlt nicht unter 16° ab, schleudert den Krystallbrei, wäscht ihn mit wenig kaltem Alkohol und erhält sehr reines Trinitrotoluol vom Sch.-P. 80° in 90% Ausbeute.		
1081	Anm. V. 11822, Kl. 12 o 8. 7. 13 Vergu E. P. 17 128/13	Flüssige Trinitrotoluolpräparate erhält man durch Auflösen von Trinitrotoluol oder durch Weinternitrierung des auf übliche Weise gewonnenen Dinitrotoluolgemisches, das einem Mononitrotoluol mit einem Gehalt von 45—85% an m-Nitrotoluol entspricht. — Reinigung des Trinitrotoluols: F. P. 498 947.		

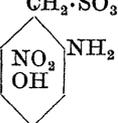
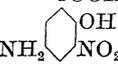
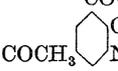
1082	DRP. 77 559 Ber. 3, 24	2, 4, 6-Trinitro-1-benzoesäure  = $C_7H_3N_3O_8 = 257$.
100 T. Trinitrotoluol mit 500 T. starker Salpetersäure und 1000 T. Schwefelsäure (66°) unter Rückfluß auf 150°—200° erhitzen, bis eine Probe völlig wasserlöslich ist. Kalt auskrystallisierende Nadeln abfiltrieren, mit Wasser waschen, aus Wasser oder Essigsäure umkrystallisieren. Sch.-P. 210° (Zersetzung). Auch in einer Operation aus Toluol herstellbar. Die sym. Triaminobenzoesäure wird durch Reduktion der Trinitroverbindung mit Zinn und Salzsäure gewonnen.		
1083	DRP. 127 325 Ber. 3, 224	40 T. Trinitrotoluol mit 400 T. starker Schwefelsäure und 45 T. Chromsäureanhydrid versetzen. Die Temperatur steigt auf 40°—50°, einige Zeit halten, auf Eis gießen, die abgeschiedene Säure abfiltrieren, in verdünnter Natronlauge lösen und mit Schwefelsäure ausfällen.
1084	DRP. 226 225	25 T. 2, 4, 6-Trinitrotoluol in 75 T. Salpetersäure (48°) lösen, bei 90°—95° mit 50 T. Kaliumchlorat oxydieren. Temperatursteigerung, Auftreten weißer Dämpfe. Temperatur zwischen 100°—120° halten. Trinitrobenzoesäure scheidet sich schon in der Wärme aus. — Analog werden die Dinitrobenzoesäuren erhalten.

k) C—N—N—O.

$CH_3-NH-OH$	1085	$CH_3-3NO_2-5NO_2-6OH$	1019
$CH_3-3NO-4NH_2-6OH$	1086	$CH_3-2NO_2-5NH_2-4OH$	908
$CH_3-3NO-6NH_2-4OH$	1086	$CH_3-3NO_2-5NH_2-4OH$	1104
$CH_3-NO-NHR-OH$	1087	$CH_3-SO_3H-NO_2-2NH_2-OH$	1091
$CH_3-3NO-4NH_2-COCH_3-6OH$	1086	$CH_3-SO_3H-NH_2-NH_2-4OH$	1091
$CH_3-3NO-6NH_2-COCH_3-4OH$	1086	$COOH-2(3)NO_2-5NH_2-4(2)OH$ 908, 1092	
$CH_3-NO-2NR_2-4OH$	1088, 1089	$COOH-3NH_2-5NH_2-COCH_3-2OH$	1093
$CH_3-NO-3NR_2-5OH$	1088	$COOH-3NO_2-5N_2Cl-2OH$	1092
$CH_3-NO-4NR_2-6OH$	1088		

1085	DRP. 82 635 Zusatz zu DRP. 78 924	Methyl-nitroso-amino-oxybenzole  = $C_7H_8N_2O_2 = 152$.
13 T. m-Amino-p-kresol in 60 Vol.-T. Sprit + 9 Vol.-T. Natronlauge (40°) lösen, bei 0° mit 13 T. Amylnitrit versetzen, 24 St. kalt stehenlassen, die rotgelbe Flüssigkeit unter Kühlung mit Eisessig schwach übersättigen, nach 2 St. den Niederschlag abfiltrieren, mit Wasser waschen, trocknen. — Ein Isomeres analog aus m-Amino-o-kresol.		
1086	DRP. 86 068	Wie [913]. 1-Methyl-3-nitroso-6-amino-4-oxybenzol durch Nitrosieren von 1-Methyl-2-acetamino-4-oxybenzol und Verseifen des entstandenen 1-Methyl-3-nitroso-6-acetamino-4-oxybenzols mit der fünffachen Menge konz. Salzsäure bei 50°. — 1-Methyl-3-nitroso-4-amino-6-oxybenzol durch Nitrosieren des (aus alkalischer Lösung mittels Säure fein verteilt ausgefallten) 1-Methyl-4-acetamino-6-oxybenzols und Verseifung des entstandenen 1-Methyl-3-nitroso-4-acetamino-6-oxybenzols mit der sechsfachen Menge konz. Schwefelsäure bei gelinder Wärme.
1087	DRP. 82 627 Zusatz zu DRP. 78 924	Methyl-nitroso-alkylamino-oxybenzole 
1,5 T. reines Monoäthyl-m-aminokresol in 60 T. Wasser + 1,2 T. Salzsäure (30%) lösen, mit Eis kühlen, mit 8 T. Nitritlösung (10%) versetzen, Krystalle des Methyl-nitroso-äthylamino-oxybenzols abfiltrieren. Sch.-P. 150°. In Säuren und Alkalien löslich. — Analog das Methyl-nitroso-methylamino-oxybenzol , Sch.-P. 190°.		

1088	DRP. 75 753	Methyl-nitroso-dialkylamino-oxybenzole 
1-Methyl-?-nitroso-2-dimethylamino-4-oxybenzol : Als braunroter, allmählich ausfallender Niederschlag beim Vermischen der kalten wässrigen Lösungen von Nitrit und salzsaurem 1-Methyl-2-dimethylamino-4-oxybenzol bei absolutem Ausschluß freier Säure erhaltbar. — Analog: 1-Methyl-?-nitroso-4-dimethylamino-6-oxybenzol und 1-Methyl-?-nitroso-3-dimethylamino-5-oxybenzol aus den entsprechenden Dimethylaminokresolen.		

1089	DRP. 78 924 — DRP. 45 268	1-Methyl-?-nitroso-2-dimethylamino-4-oxybenzol: 15 T. Dimethyl-m-amino-p-kresol in 45 Vol.-T. Sprit + 4 T. Ätznatron lösen, von außen mit Eis kühlen, 14 T. Amylnitrit allmählich zufließen lassen. Nach 24 St. die grünglänzenden Krystalle des Na-Salzes des Nitroso-dimethylamino-p-kresols abfiltrieren, abpressen, trocknen. — Oder: 15 T. m-Dimethylamino-p-kresol in 10 Vol.-T. Salzsäure + 15 T. Wasser lösen, unter Eiskühlung allmählich eine Lösung von 7,5 T. Nitrit in 15 T. Wasser zugeben und die nach einiger Zeit abgeschiedenen Krystalle abfiltrieren. Nach
1090	Zus. DRP. 83 432 — DRP. 78 924	7 T. salzsaures Diäthyl-m-aminokresol (durch Zersetzen von m-Diazodiäthyl-o-toluidin in wässriger Lösung) in 200 T. Wasser lösen, unter Eiskühlung mit einer wässrigen Lösung von 3 T. Nitrit versetzen. Nach einigen Tagen aussalzen. Aus Ligroin, Sch.-P. 77°.
1091	DRP. 141 783	<p style="text-align: center;">Nitro-2-aminooxy-1-benzylsulfosäure</p> $\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$  $= \text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_6\text{S} = 248.$ <p>In eine Lösung von 22,85 T. o-chlorbenzylsulfosaurem Natrium in 115 T. Monohydrat bei 10°—20° 10,6 T., dann bei 75° wieder 10,6 T. Kalisalpeter langsam eintragen, 1 St. auf 95° erwärmen, kalt in Eiswasser gießen, die Dinitrochlorbenzylsulfosäure mit Kreide in das Kalksalz verwandeln und seine Lösung eindampfen. 31,55 T. des Kalksalzes als Preßkuchen mit 35 T. Ammoniak (25%) im Autoklaven 5 St. auf 135°—140° erhitzen und die bräunlichen Krystalle aus Wasser umkrystallisieren. Die Diazoverbindung ist leicht löslich. — Diaminooxybenzylsulfosäure erhaltbar aus der p-Oxybenzylsulfosäure [459] durch Dinitrierung und folgende Reduktion.</p>
1092	DRP. 85 989 E. P. 9645/95 F. P. 247 770 — Ber. 12, 1345 Ann. 133, 221; 195, 45 DRP. 68 303	<p style="text-align: center;">3-Nitro-5-amino-2-oxy-1-benzoesäure</p> COOH  $= \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5 = 198.$ <p>77 T. 3-Amino-6-oxy-1-benzoesäure in 350 T. Schwefelsäure (66%) lösen, bei 0°—5° langsam mit 110 T. Salpeterschwefelsäure, 30% HNO₃ enthaltend, nitrieren, Temperatur in 1/2 St. auf 15° steigen lassen, rasch auf Eis gießen, das ausgeschiedene Produkt abfiltrieren und waschen. Das verdünnte Nitrierungsgemisch kann direkt diazotiert und die schwer lösliche Diazonitrooxybenzoesäure isoliert werden. In diesem Falle ist auch die Verwendung reiner p-Aminoxybenzoesäure nicht nötig, sondern man kann auch von der aus der rohen Nitrosalicylsäure erhaltenen Säure ausgehen. Das Produkt ist in Wasser schwer löslich, krystallisiert in glänzenden Blättern, Sch.-P. 240°. In organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Die neutralen Salze sind orange, die basischen carmesinrot gefärbt.</p>
1093	DRP. 163 186 F. P. 338 844 — DRP. 85 989	<p style="text-align: center;">3-Amino-5-acetamino-2-oxy-1-benzoesäure</p> COOH  $= \text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4 = 210.$ <p>15,3 T. 3-Amino-6-oxy-1-benzoesäure mit 50 T. Eisessig 30 St. kochen, bis nicht mehr diazotierbar, Eisessig abdestillieren, Rückstand verdünnen, 19 T. der filtrierten, gewaschenen und getrockneten 3-Acetamino-6-oxy-1-benzoesäure in 100 T. Schwefelsäure (66%) bei 10°—20° lösen, bei 5°—10° mit 22 T. Mischsäure (gleiche Teile H₂SO₄ (66%) und HNO₃ von 40%) nitrieren, nach 12 St. auf Eis gießen, die Säure abfiltrieren, mit Eisen und Essigsäure reduzieren, sodaalkalisch filtrieren und die abgeschiedenen Krystalle sammeln. Sch.-P. 220°.</p>
1094	DRP. 164 295 — Lit. wie [914]	<p>Wie [914] aus 241 T. 2, 4-Diaminophenol-6-carbonsäuredichlorhydrat in Wasser suspendieren und durch Natronlauge eben in das Na-Salz verwandeln, bei 45° mit 102 T. Essigsäureanhydrid versetzen und schließlich mit Salzsäure die 3-Amino-5-acetamino-2-oxy-1-benzoesäure fällen. Sch.-P. 218°. — Analog mit Benzoylchlorid die 3-Amino-5-benzoylamino-2-oxy-1-benzoesäure. Sch.-P. 221°.</p>

l) C—N—N—S.

$\text{CH}_3-\text{NO}_2-\text{NH}_2-\text{SO}_3\text{H}$	1095	$\text{CH}_3-3\text{NH}_2-4\text{NH}_2-5(6)\text{S}\cdot\text{SO}_3\text{H}$	930
$\text{CH}_3-3\text{NH}_2-6\text{NH}_2-4\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$	1041	$\text{CH}_3-3\text{NH}_2-6\text{NHR}-5\text{SO}_3\text{H}$	929
$\text{CH}_3-2\text{NH}_2-4\text{NH}_2-5\text{SO}_3\text{H}$	1096	$\text{CH}_3-4\text{NH}_2-2\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}-5\text{SO}_3\text{H}$	926
$\text{CH}_3-2\text{NH}_2-4\text{NH}_2-6\text{SO}_3\text{H}$	1096	$\text{CH}_3-2\text{NH}_2-4\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}-5\text{SO}_3\text{H}$	1097
$\text{CH}_3-2\text{NH}_2-6\text{NH}_2-4\text{SO}_3\text{H}$	1096	$\text{CH}_3-\text{NH}_2-\text{N}_2\text{Cl}-4\text{SO}_3\text{H}$	1097, 1098

1095	DRP. 86 097 Ber. 29, 2448	Methyl-nitro-aminobenzolsulfosäure $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} = \text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6\text{S} = 232.$
Wie [918] aus 1,82 T. 1-Methyl-2, 4-dinitrobenzol mit 5 T. Na-Sulfit in 20 T. Wasser und 2—3 Vol.-T. Sprit. Die Reaktion verläuft jedoch weniger glatt.		

1096	DRP. 51 662 DRP. 58 657	Methyl-diaminobenzol-sulfosäuren $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} = \text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{S} = 202.$
1-Methyl-2, 4-diaminobenzol-5-sulfosäure aus 1-Methyl-2, 4-diaminobenzol durch Sulfurieren (Ber. 7, 464). — 1-Methyl-2, 4-diaminobenzol-6-sulfosäure durch Reduktion der 1-Methyl-2, 4-dinitrobenzol-6-sulfosäure, p-Nitrotoluol sulfieren, nitrieren, reduzieren (Ann. 186, 349). Aus Wasser derbe, bräunliche Prismen. — 1-Methyl-2, 6-diaminobenzol-4-sulfosäure ebenso aus o-Nitrotoluol; vgl. Z. f. Farb. u. Textilind. 1904, 137.		

1097	DRP. 121746 E. P. 13 206/00 E. P. 13 207/00 F. P. 302 420 F. P. 302 440	Methyl-amino-sulfoxyphenyloxaminsäuren $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} = \text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{S} = 274.$
100 T. 1-Methyl-2, 4-diaminobenzol-5-sulfosäure (durch Sulfurieren von m-Toluylendiaminsulfat mit Oleum) + 180 T. Oxalsäure und 800 T. Wasser etwa 12 St. auf 85°—100° erhitzen, bis eine angesäuerte Probe eine bei gewöhnlicher Temperatur beständige Diazoverbindung (weder Braunfärbung noch Schäumen!) liefert. Die abgeschiedenen weißen Krystalle der Sulfosäure A abfiltrieren. Ebenso aus der 1-Methyl-2, 6-diaminobenzol-4-sulfosäure die Oxaminsulfosäure B. Das Kalksalz von A ist schwer löslich, die Diazoverbindung kuppelt mit R-Salz rot; jenes von B ist leicht löslich, die Diazoverbindung kuppelt mit R-Salz orangefarbig. Verseifende Agentien spalten den Oxalsäurerest wieder ab.		

1098	DRP. 152 879 E. P. 18 283/03	Methyl-amino-diazobenzol-sulfosäure $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \\ \text{N}_2\cdot\text{Säurerest} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$
20,2 T. 2, 6, 4-Toluylendiaminsulfosäure + 5,5 T. Soda + 6,9 T. Nitrit in Wasser lösen, auf 0°—5° abkühlen und in eine 0° kalte Lösung von 50 T. Salzsäure (20°) in 200 T. Wasser einlaufen lassen. (Nicht umgekehrt, jedenfalls muß die Diaminosäure stets mit der für die halbe Diazotierung nötigen Menge freier Salpetrigsäure zusammentreffen.) Dunkelgelbe Lösung, die allmählich braungelbe Krystalle der Aminodiazoverbindung abscheidet. Ebenso verhalten sich die anderen (2, 4, 6-; 2, 4, 5-) Toluylendiaminsulfosäuren, m-Phenylendiaminsulfosäuren, Chlor-m-phenylendiaminsulfosäure 1, 2, 6, 4- usw.		

m) C—N—O—S.

$\text{CH}_3-\text{NO}_2(\text{NH}_2)-\text{OH}-\text{SO}_3\text{H}$	1099—1103	$\text{CH}_3-\text{NH}_2-\text{OH}-\text{SO}_3\text{H}$	1100—1103
$\text{CH}_3-2\text{NO}_2(\text{NH}_2)-5\text{OH}-4\text{SO}_3\text{H}$	1103	$\text{CH}_3-3\text{NH}\cdot\text{NH}_2-4\text{OH}-5\text{SO}_3\text{H}$	954, 1104
$\text{CH}_3-3\text{NH}_2-2\text{OH}-5\text{SO}_3\text{H}$	1103	$\text{COOH}-\text{NH}_2(\text{NO}_2)-2\text{OH}-\text{SO}_2\text{Cl}$	1105
$\text{CH}_3-3\text{NH}_2-4\text{OH}-5\text{SO}_3\text{H}$	1103	$\text{COOH}-\text{NH}_2-2\text{OH}-\text{SO}_3\text{H}$	1106, 1107
$\text{CH}_3-3\text{NH}_2-4\text{OH}-6\text{SO}_3\text{H}$	1103		

1099	DRP. 129 283	Methyl-nitro-oxybenzol-sulfosäuren $\text{SO}_3\text{H} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \text{OH} \\ \text{NO}_2 \end{array} = \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_6\text{S} = 233.$
Durch Nitrieren von m-Kresolsulfosäure. Bei der Dinitrierung entsteht 2, 6-Dinitro-4-sulfo-1, 3-kresol .		

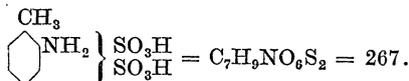
1100	DRP. 45 994 Ber. 6, 974; 20, 3209	Methyl-amino-oxybenzol-sulfosäuren $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} = \text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_4\text{S} = 203.$ <p>o- sowie p-Kresolsulfosäure nitriert, geben Nitrokresolsulfosäuren, die mit Eisen und Salzsäure oder mit Schwefelnatrium reduziert die entsprechenden Aminosulfosäuren liefern. Aus Wasser derbe Nadeln. Versetzt man die wässrige Lösung der Amino-o-kresolsulfosäure mit Eisenchlorid, so zeigt sich vorübergehend violettrote Färbung; die Amino-p-kresolsulfosäure zeigt mit Eisenchlorid schwach grünliche Farbenreaktion.</p>
1101	DRP. 74 111 DRP. 44 792 Mit Eisenchlorid	Aminokresolsulfosäure III wie [942] aus 100 T. p-toluidinsulfosaurem Natrium. Das Na-Salz krystallisiert in farblosen Nadeln oder Tafeln mit 1 aq. Die freie Säure, mit konz. Salzsäure auf 170° erhitzt, gibt Aminokresol $\text{CH}_3 : \text{OH} : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$ vom Sch.-P. 160°—161°. Versetzt zeigt sich so gut wie keine Färbung.
1102	DRP. 79 120 Zusatz zu DRP. 74 111 DRP. 110 881	Aminokresolsulfosäure IV: o-Toluidindsulfosäure [1108] mit der 2—3-fachen Menge Natronlauge (50%) 6 St. auf 200° erhitzen. Aufarbeitung wie [943]. Farblose Nadeln, in Wasser schwer löslich, mit Eisenchlorid schwach rotviolette Färbung. Mit verdünnter Salzsäure auf 170°—180° erhitzt wird die Sulfogruppe abgespalten; das erhaltene o-Aminokresol schmilzt bei 157°.
1103	DRP. 134 163	1-Methyl-3-amino-2-oxybenzol-5-sulfosäure aus 1-Methyl-2-oxybenzol-5-sulfosäure (Ber. 20, 3210) durch Nitrierung und darauffolgende Reduktion. — Analog: 1-Methyl-3-amino-4-oxybenzol-5-sulfosäure aus 1-Methyl-4-oxybenzol-5-sulfosäure (Z. f. Ch. 1869, 619; Ann. 173, 203) und 1-Methyl-3-amino-4-oxybenzol-6-sulfosäure aus 1-Methyl-4-oxybenzol-6-sulfosäure (Ann. 172, 237). Alle diese Sulfosäuren sind in Wasser relativ schwer löslich. Die Diazverbindungen sind gelb. — 1-Methyl-2-amino-5-oxybenzol-4-sulfosäure erhält man nach Ber. 27, 1938.
1104	DRP. 258 017	1-Methyl-4-oxy-5-sulfophenyl-3-hydrazin $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} = \text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S} = 218.$ <p>Wie [954] aus 1-Methyl-3-amino-4-oxybenzol-5-sulfosäure. — Analog: 2-Oxy-4-sulfonaphthyl-1-hydrazin, ferner 1-Nitro-2-oxy-5-sulfophenyl-3-hydrazin und 1-Methyl-3-nitro-4-oxyphenyl-5-hydrazin. Bei den beiden letzteren läßt sich die Zinkreduktion vermeiden, da Natriumsulfit und Salzsäure allein genügen.</p>
1105	Anm. F. 36 596, Kl. 12 q 29. 5. 13 Elberfeld	Nitro-o-oxycarbonsäuresulfochloride $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COOH} \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{array} \right\} = \text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_7\text{Cl} = 281.$ <p>Sulfochloride von Phenol-o-carbonsäuren nitrieren.</p>
1106	Anm. P. 5107, Kl. 22 28. 5. 91 Pick, Lange	Amino-2-oxy-sulfo-1-benzoensäuren $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OH} \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\} = \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_6\text{S} = 233.$ <p>Salicylsäure zwischen 50° und 100° mit Schwefelsäure (66°) sulfurieren. Das entstandene Hauptprodukt nitrieren und reduzieren. — 3-Amino-2-oxy-5-sulfobenzoensäure erhält man nach Ber. 10, 1701.</p>
1107	DRP. 123 115 DRP. 109 487	100 T. o- oder p-Nitrosalicylsäure (oder das Nitrierungsprodukt der Salicylsäure) mit 100 T. Natriumbisulfit kochen, bis farblos, mit Salzsäure ansäuern und weiterkochen, bis das Schwefeldioxyd entfernt ist. Kalt krystallisiert die betreffende Säure aus. Die o-Aminosulfosalicylsäure ist ein braungelbes, sehr leicht wasserlösliches Pulver, dessen wässrige Lösung mit Bichromat gelbbraun wird; die p-Amidosulfosalicylsäure ist grau, in Wasser schwer löslich und wird mit Chromat rötlichbraun.

n) C—N—S—S.

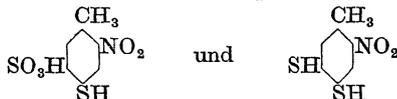
CH ₃ —2 NO ₂ —4 SH—5 SH	1108	CH ₃ —2 NH ₂ —SO ₃ H—SO ₃ H	1108
CH ₃ —2 NO ₂ —4 SH—5 SO ₃ H	1108	COOH—3 NH ₂ —4 SO ₃ H—5 SO ₃ H	854

1108 **DRP. 79 120**

Ber. 18, 2181

1-Methyl-2-aminobenzol-disulfosäure

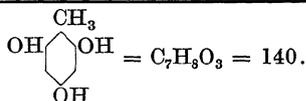
Sulfuriertes *o*-Nitrotoluol reduzieren und weitersulfurieren. — Über *o*-Nitrotoluol-mercaptansulfosäure und *o*-Nitrotoluoldimercaptan



aus Nitrotoluoldinsulfosäure siehe Ber. 40, 4420.

o) C—O—O—O.

CH ₃ —2 OH—4 OH—6 OH	1109	CO·CH ₂ Cl—2 OH—3 OH—4 OH	1111
CH ₃ —2 OH—5 OH—OH	1110	CONH ₂ —3 OH—4 OH—5 OH	1546
CH ₃ —2 O·COCH ₃ —5 O·COCH ₃ —O·COCH ₃	1110	COOH—2 OH—3 OH—4 OH	1112
CH: NOH—2 OH—4 OH—6 OH	18	COOH—3 OH—4 OH—5 OH	1112, 1113
CH: NOH—3 OH—4 OH—5 OH	18	COOCH ₃ —3 OH—4 OH—5 OH	1114
CHO—3 OH—4 OH—5 OH	462		

1109 **DRP. 103 683**Zusatz zu
DRP. 102 358**1-Methyl-2, 4, 6-trioxybenzol**

10 T. salzsaures 1-Methyl-2, 4, 6-triaminobenzol [1078] in 150 T. Wasser lösen, 8 bis 10 St. im Kohlensäurestrom unter Rückfluß kochen, auf 30 Vol.-T. konzentrieren, mit Amylalkohol das **Methylphloroglucin** aufnehmen, mit Dampf den Amylalkohol abblasen, aus der rückbleibenden, wässrigen Lösung mit Bleiessig partiell die farbige Verunreinigung herausfällen, mit Schwefelwasserstoff entbleien und das Filtrat im Vakuum konzentrieren. Leicht lösliche Nadeln, + Eisenchlorid = violett, Sch.-P. 214°—216°.

1110 **DRP. 101 607**und **Zus.****DRP. 107 508**

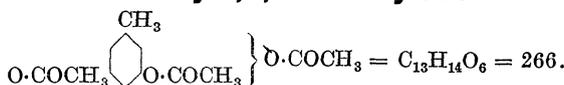
E. P. 10 590/98

F. P. 277 771

Ann. 209, 127

Ber. 14, 1327;

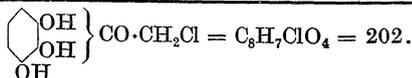
31, 1147

1-Methyl-2, 5, ?-triacetoxybenzol

20 T. Toluchinon allmählich in das Gemenge von 60 T. Essigsäureanhydrid und 1,3 bis 1,5 Vol.-T. Schwefelsäure (66°) oder Phosphorsäure eintragen, Temperatur auf 60°—70° halten, in Wasser gießen, die Ausscheidung aus Methylalkohol umkrystallisieren. Sch.-P. 112°—114°. Durch Verseifung entsteht das **1-Methyl-2, 5, ?-tri oxybenzol**.

1111 **DRP. 71 312**

J. pr. 23, 147, 538

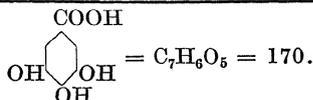
Chloracetyl-2, 3, 4-trioxybenzol

50 T. Pyrogallol + 40 T. Chloressigsäure + 40 T. Phosphoroxchlorid erhitzen, bis stürmische Chlorwasserstoffentwicklung stattfindet, dann das doppelte Volumen heißes Wasser zugeben, heiß filtrieren. Beim Erkalten erstarrt das Filtrat zu einem Krystallbrei. Sch.-P. 168°. Das ?-Chloracetyl-2, 3, 4-trioxybenzol gibt mit Basen kondensiert substituierte Aminoketone von der Art des **Anilidoacetyropygallols** C₆H₅NH·CH₂·COC₆H₂(OH)₃.

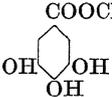
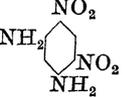
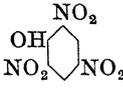
1112 **DRP. 249 939**

F. P. 437 281

DRP. 82 078

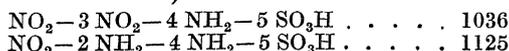
3, 4, 5-Trioxo-1-benzoesäure

Wie [641]: 157 T. 3, 5-Dibrom-4-oxy-1-benzoesäure (Ber. 28, 3236) mit 586 T. kryst. Bariumhydroxyd und 600 T. Wasser 5 St. im Kupferdruckkessel auf 175° erhitzen, mit Schwefelsäure das Bariumsulfat ausfällen, eindampfen, wobei sich die **Gallussäure** ausscheidet. Sch.-P. 225°—230°. — Über Bildung von **2, 3, 4-Trioxo-1-benzoesäure** aus Pyrogallol mit Kaliumbicarbonat unter völligem Wasserausschluß siehe Monatsh. 1917, 77.

1113	DRP. 269 544	Wie [642]: 8 T. 3, 5-Dibrom-4-oxy-1-benzoesäure + 30 T. Ätzkali + 10 T. Wasser und etwas Kupfersulfat im Nickelgefäß 5 St. auf 150° erhitzen, ansäuern, ausäthern, umkrystallisieren. Sch.-P. 232°.
1114	DRP. 45 786 A. P. 396 574 Ann. 159, 27	<p style="text-align: center;">3, 4, 5-Trioxy-1-benzoesäuremethylester</p> <div style="text-align: center;">  $= C_8H_8O_5 = 184.$ </div> <p>20 T. Gallussäure in 50 Vol.-T. Methylalkohol lösen, am Rückflußkühler Chlorwasserstoffgas einleiten, solange es absorbiert wird. Kalt krystallisiert der Ester aus. Beim Eindampfen erhält man weitere Mengen. Aus Methylalkohol oder Wasser umkrystallisieren, Sch.-P. 202°. Verliert bei 100°—110° sein aq. — Oder: 40 T. kryst. Gallussäure in 80 T. Methylalkohol gelöst, vorsichtig mit 4 T. konz. Schwefelsäure vermischen, 8—10 St. unter Rückfluß schwach sieden, 12 St. stehenlassen, Methylalkohol abdestillieren, Rückstand mit 50 T. kaltem Wasser verreiben, filtrieren, Krystalle waschen, bei 60°—80° trocknen. — Oder: 40 T. Tannin, 80 T. Methylalkohol und 12 T. Schwefelsäure (66°) 8—10 St. unter Rückfluß schwach sieden. 12 St. stehenlassen, Methylalkohol fast völlig abdestillieren, Rückstand mit 50 T. kaltem Wasser verreiben, filtrieren, Krystalle waschen, bei 60°—80° trocknen.</p>
<p>p) N—N—N—N.</p> <p>NO₂—3 NO₂—5 NO₂—6 NH₂ 1115 NO₂—3 NO₂—4 NH₂—6 NH₂. 1115</p>		
1115	Anm. M. 28 239, Kl. 12 q 25. 5. 06 Meisenheimer Ber. 39, 2533; 41, 3090	<p style="text-align: center;">1, 3-Dinitro-4, 6-diaminobenzol</p> <div style="text-align: center;">  $= C_6H_6N_4O_4 = 198.$ </div> <p>Aminogruppen in Benzoldi- und -polynitroverbindungen mittels Hydroxylamins in alkoholischer Natronlauge einführen. Darstellbar sind so außer m-Dinitro-m-phenylendiamin Pikramid (aus 3-Trinitrotoluolnatriumsalz), 2, 6-Dinitro-3-toluidin (aus Dinitrotoluol), 2-Nitro-1-naphthylamin (aus 2-Nitronaphthalin).</p>
<p>q) N—N—N—O.</p> <p>NO₂—3 NO₂—5 NO₂—6 OH 1116—1121 NO₂—3 NH₂—5 NH·COCH₃—2 OH . . . 1123 NO₂—3 NO₂—5 NH·COCH₃—2 OH . . . 1122 NO₂—3 NH₂—5 NH·COCH₃—4 OH . . . 1122 NO₂—3 NO₂—5 NH·COCH₃—2 OR . . . 910 NO₂—3 NH·COCH₃—5 NH·COCH₃—6 OH 1124</p>		
1116	DRP. 51 321 F. P. 198 147	<p style="text-align: center;">1, 3, 5-Trinitro-6-oxybenzol</p> <div style="text-align: center;">  $= C_6H_3N_3O_7 = 229.$ </div> <p>Phenol mit Pyroschwefelsäure bei 100°—110° trisulfieren und die Phenoltrisulfosäure mit Na-Salpeter umsetzen.</p>
1117	DRP. 67 074	Aus Nitrophenoldisulfosäure [1151] bzw. Dinitrophenol-p-sulfosäure [1128] durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure bzw. Salpeterschwefelsäure. — Vgl. Pikrinsäuregewinnungsverfahren: F. P. 498 782.
1118	DRP. 125 096 A. P. 666 627 E. P. 16 371/00 F. P. 303 683	100 T. rohe Sulfanilsäure als dünnen wässrigen Brei mit 40 T. Nitrit versetzen, die Lösung evtl. filtrieren, zum Filtrat 28 T. Schwefelsäure zugeben, die Diazoverbindung abfiltrieren und als Paste (80%) in Salpetersäure von der Stärke eintragen, daß nach dem Eintragen eine 40-grädige Säure resultiert. Bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erwärmen, 36 St. stehenlassen, die auskrystallisierte Pikrinsäure abschleudern und waschen. Verbesserungen in der Pikrinsäurefabrikation: F. P. 499 747 und 499 711.
1119	DRP. 126 197 E. P. 16 628/00 E. P. 9398/01 F. P. 304 224	Eine Lösung von 1 T. Phenol in 4 T. Paraffinöl allmählich der Salpetersäure beimischen, die mit einer Schicht desselben Öles bedeckt ist. Oder: Nach Anm. W. 21 960, Kl. 12q durch Behandlung von Phenol in der Kälte bei Gegenwart aliphatischer Alkohole mit Salpetersäure.

1120	DRP. 194 883 A. P. 923 761 E. P. 17 521/07 F. P. 380 121 — DRP. 161 954 Zus. DRP. 214 045	Aromatische Kohlenwasserstoffe in der Wärme bei Gegenwart von Quecksilber oder seinen Verbindungen mit Salpetersäure behandeln. Es entstehen so z. B. aus 400 T. Benzol, 660 T. Salpetersäure (1,48) und 50 T. Quecksilbernitrat im Wasserbade 180 T. Pikrinsäure neben Nitrobenzol bzw. neben Chlornitrophenol, wenn man Chlorbenzol mit Salpetersäure (50%) bei Quecksilbergegenwart nitriert. Nach arbeitet man mit Stickstoff-Sauerstoffverbindungen oder ihren Hydraten statt mit Salpetersäure. Man erhält so aus 120 T. Benzol, 20 T. Quecksilber und 270 T. Stickstoffdioxid oder 350 T. Salpetrigsäureanhydrid nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur 2, 4-Dinitrophenol , in der Wärme Pikrinsäure. — Nach einem neuen Verfahren (A. P. 1 168 266) führt man Phenol zuerst in p-Phenolsulfosäure über und nitriert dann erst diese, um zu reiner Pikrinsäure zu gelangen.
1122	DRP. 161 341 — Ann. 154, 202; 239, 366	<p style="text-align: center;">Nitro-amino-acetamino-oxybenzole</p> $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{OH} \end{array} = \text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4 = 211.$ <p>1-Nitro-3-amino-5-acetamino-4-oxybenzol: 200 T. Pikraminsäure (siehe auch Ann. 88, 281 und 96, 83) und 120 T. Soda in 10 000 T. Wasser lösen, bei 60° langsam 112 T. Essigsäureanhydrid zugeben, die zuerst rote, jetzt gelbe Lösung mit 480 T. Schwefelnatrium 12 St. bei 80° stehenlassen, die rote Lösung ansäuern, den Niederschlag in Soda lösen und das Filtrat aussalzen. — Über Dinitro-p-aminophenol siehe Ber. 38, 1593.</p>
1123	DRP. 172 978 — Azof.: DRP. 179 224	<p>1-Nitro-3-amino-5-acetamino-2-oxybenzol: 15 T. Acet-p-aminophenol bei 0° in 75 T. Schwefelsäure lösen, bei 0°—5° mit 44 T. Mischsäure (60% HNO₃) nitrieren, nach einigen Stunden auf 200 T. Eis gießen, 1, 3-Dinitro-5-acetamino-2-oxybenzol abfiltrieren, waschen, mit einer Lösung von 48 T. Schwefelnatrium in 300 T. Wasser auf 25° erwärmen (Temperatursteigerung auf 50°), die braunrote Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisieren, das abgeschiedene Produkt abfiltrieren, in verdünnter Sodalösung lösen, filtrieren, im Filtrat das Nitroacetdiaminophenol mit Salzsäure fällen. Aus Sprit braunrote Nadeln, Sch.-P. 190°. Das salzsaure Salz ist gelb, leicht zersetzlich, die Diazoverbindung orange-gelb.</p>
1124	DRP. 191 549 E. P. 27 322/06 F. P. 381 943 — DRP. 191 862	<p style="text-align: center;">1-Amino-3, 5-diacetamino-6-oxybenzol</p> $\text{COCH}_3 \cdot \text{NH} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \end{array} = \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3 = 223.$ <p>104 T. 1, 3-Diacetylamino-4-oxybenzol (nach Ber. 31, 2399 aus Triacetyldiaminophenol oder aus 1 Mol. 2, 4-Diaminophenol in wässriger Lösung + 2 Mol. Essigsäureanhydrid) mit 2000 T. Wasser und 200 T. Salzsäure zu einer Paste verrühren und 105 T. Natriumnitrit in wässriger Lösung einfließen lassen. Stickoxydentwicklung, Abscheidung des 1-Nitro-3, 5-diacetylamino-6-oxybenzols. Nach mehrstündigem Rühren filtrieren. In Sprit leicht, in Äther oder Benzol schwer löslich, Sch.-P. 215°. Mit 500 T. Wasser anrühren und bei höchstens 15° 400 T. Schwefelsäure (50%) und 120 T. Zinkstaub abwechselnd in kleinen Mengen eintragen. Wenn farblos, das krystallinische Sulfat der Base abfiltrieren, zur Reinigung in Acetat lösen und mit Schwefelsäure fällen. In Lösung mit Natronlauge neutralisiert, fällt die freie Base aus. Sch.-P. 205°. Färbt sich an der Luft.</p>

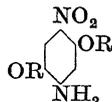
r) N—N—N—S.



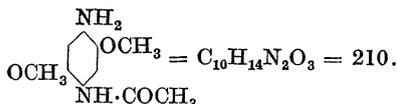
1125	DRP. 120 345 — DRP. 113 891	<p style="text-align: center;">1-Nitro-2, 4-diaminobenzol-5?-sulfosäure</p> $\text{SO}_3\text{H} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} = \text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_5\text{S} = 233.$ <p>350 T. K-Salz der Nitro-m-dichlorbenzolsulfosäure [1003] mit 1200 T. Ammoniak (30%) 6 St. im Autoklaven auf 150° erhitzen. Das in der Kälte abgeschiedene K-Salz der Nitrodiaminobenzolsulfosäure aus Wasser umkrystallisieren. Gelbe, glänzende Nadelchen. Das Pb-Salz bildet chromgelbe, das K-Salz rötlichgelbe Nadeln.</p>
------	--	---

s) N-N-O-O.

NO ₂ -3 NO ₂ -2 OH-5 OH	1126		NO ₂ -4 NH·COCH ₃ -3 OCH ₃ -5 OCH ₃ .	1127
NO ₂ -4 NH ₂ -2 OR-5 OR	1126		NH ₂ -4 NH·COCH ₃ -3 OCH ₃ -5 OCH ₃ .	1127

1126 **DRP. 141 975**DRP. 137 956
DRP. 141 398**1-Nitro-4-amino-2, 5-dialkyloxybenzole**

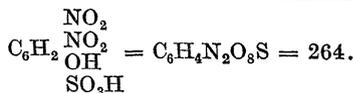
203 T. 1-Chlor-2-nitro-5-amino-4-methoxybenzol + 56 T. Ätzkali (100%) + 800 T. Methylalkohol im Autoklaven 8 St. auf 120° erhitzen, Methylalkohol völlig abdestillieren, Rückstand in kochendem Benzol lösen und heiß filtrieren. Kalt krystallisiert das **1-Nitro-4-amino-2, 5-dimethoxybenzol** in gelben Prismen vom Sch.-P. 158° aus. Bei Verwendung von Äthylalkohol erhält man **1-Nitro-4-amino-2-äthoxy-5-methoxybenzol**. Sch.-P. 148°. — Über **2,6-Dinitrohydrochinon** s. Ber. 49, 1398.

1127 **DRP. 139 286**Ann. 207, 254
Ber. 14, 71;
17, 2119**1-Amino-4-acetamino-2, 5-dimethoxybenzol**

Aminohydrochinondimethyläther acetylieren, nitrieren und reduzieren oder mit einer Diazoverbindung kombinieren, die erhaltene Aminoazoverbindung acetylieren und durch Reduktion spalten.

t) N-N-O-S.

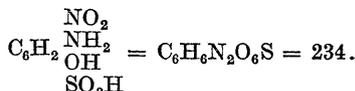
NO ₂ -3 NO ₂ -2 OH-5 SO ₃ H	1131		NO ₂ -[3 N ₂ OH-2 OH] Anhydr.-5 SO ₃ H	1135
NO ₂ -3 NO ₂ -4 OH-5 SO ₃ H	1036, 1133		NH ₂ -3 NH ₂ -2 OH-5 SO ₃ H	1137
NO ₂ -NO ₂ -OH-SO ₃ H	1128		NH ₂ -3 NH ₂ -4 OH-5 SO ₃ H	1136
NO ₂ -3 NO ₂ -2 OR-5 SO ₃ H	1138		NH ₂ -4 NH ₂ -3 OR-6 S·CH ₂ ·COOH	1041
NO ₂ -3 NH ₂ -2 OH-5 SO ₃ H	1130		NH ₂ -4 NH ₂ -3 OCH ₃ -6 SO ₃ H	1142
NO ₂ -3 NH ₂ -4 OH-5 SO ₃ H	1133		NH ₂ -3 NH ₂ -2 OCH ₃ -5 SO ₃ H	1138
NO ₂ -3 NH ₂ -6 OH-5 SO ₃ H	1132		NH ₂ -4 NH ₂ -3 OCH ₃ -6 SO ₃ H	1142
NO ₂ -4 NH ₂ -3 OH-6 SO ₃ H	1134		NH ₂ -3 NH·COCH ₃ -2 OH-5 SO ₃ H	1141
NO ₂ -3 NH·COCH ₃ -2 OH-5 SO ₃ H	1141		NH ₂ -3 NH·COCH ₃ -6 OH-5 SO ₃ H	1139, 1140
NO ₂ -3 NH·NH ₂ -2 (4) OH-5 SO ₃ H	954, 1104		NH ₂ -4 NH·COCH ₃ -3 OCH ₃ -6 SO ₃ H	1142
NO ₂ -N:CO-OH-SO ₃ H	1134		N ₂ Cl-3 N ₂ Cl-2 OH-5 SO ₃ H	1143
NO ₂ -3 N ₂ Cl-2 OH-5 SO ₃ H	1135		N ₂ Cl-3 N ₂ Cl-OH-SO ₃ H	1144

1128 **DRP. 27 271**A. P. 300 874
E. P. 3088/83**Dinitro-oxybenzolsulfosäuren**

Dinitrophenol-p-sulfosäure: 100 T. nitrophenol-p-sulfosaures Kalium mit einem Gemenge von 100 T. Salpetersäure, 100 T. Schwefelsäure und 500 T. Wasser oder 100 T. phenol-p-sulfosaures Kalium mit 168 T. Salpeter + 200 T. Schwefelsäure + 500 T. Wasser kochen, bis die Gasentwicklung beendet ist, heiß filtrieren, beim Erkalten krystallisiert das Produkt (früher als Farbstoff „Flavaurin“ bekannt) aus. — **Dinitrophenol-o-sulfosäure** auf analogem Wege aus Phenol-o-sulfosäure.

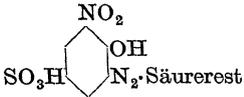
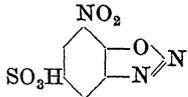
1129 **DRP. 67 074**

Dinitrophenol-p-sulfosäure: 100 T. Phenol mit 1000 T. Schwefelsäure (66°) auf 80° erwärmen, in die gekühlte Lösung portionenweise 192 T. (= 2 Mol.) Chilesalpeter eintragen, wobei die Temperatur allmählich auf 100° steigen soll. Wenn alles gelöst ist, auf 140° erwärmen, kalt verdünnen, auskalken, vom Gips abfiltrieren, eindampfen, mit Salzsäure fällen.

1130 **DRP. 93 443****Nitro-amino-oxybenzolsulfosäuren**

1-Nitro-3-amino-2-oxybenzol-5-sulfosäure: 100 T. o-Aminophenol in 480 T. Schwefelsäure (66°) lösen, mit 240 T. Oleum (24%) 1 St. auf 90°-95° erwärmen und kalt direkt bei 0°-3° mit 58 T. Salpetersäure + 116 T. Schwefelsäure langsam nitrieren. 2 St. stehenlassen, auf Eis gießen, nach 4 St. die Krystalle abfiltrieren, pressen, in 400 T.

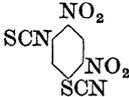
kochendem Wasser lösen und kalt die glänzenden Prismen der 1-Nitro-3-amino-2-phenol-5-sulfosäure abfiltrieren. In heißem Wasser rotgelb, + Säure hellgelb löslich. In Sprit schwer gelb löslich, + Eisenchlorid = mißfarben gelbgrün. Die Alkalisalze sind in Wasser ziegelrot, das Ba-Salz rotbraun, das Pb-Salz gelb und das Cu-Salz grün löslich.

1131	DRP. 121 427 — Ann. 202, 358	1-Nitro-3-amino-2-oxybenzol-5-?-sulfosäure: 10 T. Phenol in 13 T. Schwefelsäure (66°) lösen, erwärmen, die Sulfierungsmasse, die p-Phenolsulfosäure enthält, in 100 T. Wasser gießen, mit 40 T. Salpetersäure (40°) kochen, bis eine Probe in der Kälte Krystalle abscheidet. Kalt vom Dinitrophenol abfiltrieren, im Filtrat mit 10 T. Pottasche das K-Salz der 1, 3-Dinitro-2-oxybenzol-5-sulfosäure fällen. 30 T. dieses Salzes in 300 T. Wasser lösen und kalt 200 T. Schwefelammonium zusetzen. Die Reduktion ist unter schwacher Selbsterwärmung in 2—3 St. beendet. Mit Salzsäure die freie Säure oder nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Kaliumchlorid ihr K-Salz fällen.
1132	DRP. 123 610	1-Nitro-3-amino-6-oxybenzol-5-?-sulfosäure: 75,6 T. p-Amino-phenol-o-sulfosäure in 320 T. Schwefelsäure (66°) lösen, auf -5° abkühlen, 40 T. Mischsäure (40 T. HNO ₃ (40°) + 40 T. H ₂ SO ₄) unter 0° eintropfen lassen, auf Eis gießen, abfiltrieren und waschen. Krystallisiert aus Wasser in rötlichbraunen Nadeln. Das Mono-Na-Salz ist rötlichgelb, das Di-Na-Salz blutrot in Wasser löslich.
1133	DRP. 123 611 — DRP. 27 271	1-Nitro-3-amino-4-oxybenzol-5-?-sulfosäure: 60 T. K-Salz der 1, 3-Dinitro-4-oxybenzol-5-sulfosäure? (erhalten durch Behandeln von 1-Oxybenzol-2, 4-disulfosäure mit Salpetersäure nach Ber. 7, 1323 oder durch Weinternitrieren von p-Nitrophenol-o-sulfosäure) in 40 T. Wasser suspendieren, zur Bildung des Dikaliums Salzes 11,2 T. Ätzkali in konz. wässriger Lösung zugeben, unter 20° eine Lösung von 135 T. Schwefelnatrium in 137 T. Wasser zufließen lassen. Es tritt Lösung und Abscheidung des K-Salzes der neuen Säure ein. Filtrieren und mit Mineralsäure die freie Säure abscheiden. Verpufft gegen 285°.
1134	DRP. 188 378 — Ber. 19, 2271 J. pr. 42, 2441	1-Nitro-4-amino-3-oxybenzol-6-sulfosäure: Phosgen in die gekühlte wässrige Lösung des basischen Na-Salzes der o-Aminophenol-p-sulfosäure einleiten, bis eine Probe nicht mehr diazotierbar ist. Lösung einengen, die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrieren, 10,75 T. dieser Carbonylaminophenolsulfosäure in 45 T. Monohydrat bei 10°—15° lösen, bei 5°—10° mit Mischsäure (26% HNO ₃) nitrieren, auf Eis gießen, mit Kaliumchlorid das K-Salz der Nitrocarbonyl-o-aminophenol-p-sulfosäure fällen. 14,9 T. dieses Salzes in wenig Wasser lösen, zur Verseifung mit 10 T. Natronlauge (40°) 1/2 St. auf 90° erwärmen, abkühlen, ansäuern und die kleinen Krystalle abfiltrieren.
1135	DRP. 141 750	<p style="text-align: center;">1-Nitro-3-diazo-2-oxybenzol-5-sulfosäure</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>SO₃H</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>SO₃H</p> </div> </div> <p style="text-align: center;">N₂-Säurerest</p> <p>K-Salz der 1-Chlor-2-nitro-6-aminobenzol-4-sulfosäure [1039] unter Kühlung diazotieren und die Diazolösung (die bei genügender Konzentration Krystalle abscheidet) mit überschüssiger Soda- oder Acetatlösung stehenlassen, wobei der gewünschte Austausch des Cl gegen OH erfolgt.</p>
1136	DRP. 128 619 A. P. 693 670 F. P. 313 748	<p style="text-align: center;">Diamino-oxybenzol-sulfosäuren</p> $C_6H_2 \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \\ OH \\ SO_3H \end{matrix} = C_6H_3N_2O_4S = 204.$ <p>1, 3-Diamino-4-oxybenzol-5-sulfosäure: 30,2 T. saures K-Salz der o, p-Dinitrophenol-o-sulfosäure mit 100 T. heißem Wasser übergießen, 140 T. Salzsäure zusetzen und mit 40 T. Zinkstaub reduzieren. Die braunrote Lösung wird farblos. Filtrieren, das Filtrat stark abkühlen und die Krystalle abfiltrieren.</p>
1137	DRP. 148 212	1, 3-Diamino-2-oxybenzol-5-sulfosäure: oo-Dinitrophenol-p-sulfosäure mit Zinkstaub und Salzsäure reduzieren.

1138	DRP. 148 085 — DRP. 145 906	1, 3-Diamino-2-methoxybenzol-5-sulfosäure $\text{SO}_3\text{H} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} = \text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S} = 218.$ <p>Anisol-p-sulfosäure dinitrieren oder ihre Mononitroverbindung weaternitrieren, die farblose, am Licht gelb werdende 1, 3-Dinitro-2-methoxybenzol-5-sulfosäure mit Eisen und Essigsäure reduzieren und die Diamidosäure wie üblich abscheiden. Farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.</p>
1139	DRP. 163 185 — DRP. 113 337	Amino-acetamino-oxybenzol-5-sulfosäuren $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{S} = 246.$ <p>1-Amino-3-acetamino-6-oxybenzol-5-sulfosäure: 150 T. Acet-p-aminophenol bei 40°—90° in 750 T. Schwefelsäure (66°) lösen, 2 St. auf 95° erwärmen, bei 0°—5° mit 210 T. Mischsäure (gleiche Teile Salpetersäure von 40° und Schwefelsäure) nitrieren, nach 12 St. mit 3000 T. Eiswasser verdünnen, so daß die Temperatur 30° nicht übersteigt, und bei dieser Temperatur langsam so lange Zinkstaub eintragen, bis vollständige Reduktion eingetreten ist. Aus der sauren Lösung scheidet sich die 1-Amino-3-acetamino-6-oxybenzol-5-sulfosäure ab. Oder:</p>
1140	DRP. 164 295 — Ber. 31, 2599 DRP. 109 609 DRP. 129 000	Eine wässrige Lösung von 22,6 T. 1, 3-diamino-4-oxybenzol-5-sulfosaurem Natrium mit 10,2 T. Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ St. bei 45° rühren, in der Kälte mit Salzsäure die 1-Amino-3-acetamino-6-oxybenzol-5-sulfosäure fällen.
1141	DRP. 182 853	1-Amino-3-acetamino-2-oxybenzol-5-sulfosäure: 60 T. saures Na-Salz der 1-Nitro-3-acetamino-2-oxybenzol-5-sulfosäure (hergestellt durch Acetylieren der o-Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure oder durch Nitrierung der o-Acetaminophenol-p-sulfosäure) in ein kochendes Gemenge von 500 T. Wasser, 150 T. Eisen, 10 T. Essigsäure (50%) eintragen, sodaalkalisch filtrieren und das Filtrat mit Salzsäure fällen.
1142	DRP. 291 963	1-Amino-4-acetamino-3-methoxybenzol-6-sulfosäure $\text{SO}_3\text{H} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \\ \\ \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \end{array} = \text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5\text{S} = 260.$ <p>1-Amino-2-methoxy-5-benzolsulfosäure mit Toluolsulfochlorid kondensieren, das Sulfamid mit Salpeter-Schwefelsäure nitrieren, die Toluolsulfogruppe abspalten, die Nitrogruppe reduzieren und die entstandene 1, 4-Diamino-3-methoxybenzol-6-sulfosäure in wässriger Lösung mit Essigsäureanhydrid acetylieren.</p>
1143	DRP. 148 085	Tetrazo-oxybenzol-sulfosäuren $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{N}_2 \cdot \text{Säurerest} \\ \\ \text{N}_2 \cdot \text{Säurerest} \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ <p>1, 3-Tetrazo-2-oxybenzol-5-sulfosäure: 240 T. Na-Salz der 2, 6-Diaminoanisol-4-sulfosäure [1138] mit 140 T. Natriumnitrit in wässriger Lösung bei 10° in verdünnte Salzsäure (enthaltend 160 T. HCl) einfließen und bei 15°—20° stehenlassen. (O·CH₃ wird gegen OH ausgetauscht.) Die tiefgelbe Tetrazolösung ist direkt weiterverarbeitbar. Dieselbe Phenolsulfosäure entsteht durch Ersatz der Alkyloxygruppe gegen OH aus 2, 6-Diaminophenetol-4-sulfosäure.</p>
1144	DRP. 158 532 F. P. 339 004 — Ber. 27, 679; 27, 2211 DRP. 78 834 DRP. 141 750	1, 3-Tetrazo-oxybenzol-sulfosäure: 26,8 T. m-Phenylendiamindsulfosäure [1147] mit 10,7 T. Soda in Wasser lösen, 17 T. Nitrit zusetzen und die 4—5-prozentige Lösung unter eine 15° warme Lösung von 80 T. Salzsäure (20%) in 400 T. Wasser einlaufen lassen; gelbe Krystalle der Tetrazosäure scheiden sich z. T. aus. Man kann die Nitritlösung auch in die salzsaure Basenlösung einstürzen.

u) N—N—S—S.

NO ₂ —3 NO ₂ —4 SCN—6 SCN 1145	NH ₂ —4 NH ₂ —3 SO ₃ H—5 SO ₃ H 1146
NO ₂ —3 NO ₂ —2 SO ₃ H—5 SO ₃ H 1148	NH ₂ —3 NH ₂ —2 S·SO ₃ H—5 S·SO ₃ H 930, 1159
NH ₂ —3 NH ₂ —2 SO ₃ H—5 SO ₃ H 1149	NH ₂ —4 NH ₂ —2 S·SO ₃ H—5 S·SO ₃ H . . . 1150
NH ₂ —3 NH ₂ —4 SO ₃ H—6 SO ₃ H 1147, 1148	NHR—4 NHR—2 S·SO ₃ H—5 S·SO ₃ H . . . 1150

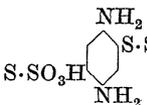
1145	DRP. 122 569 Lit. wie [1728]	1, 3-Dinitro-4, 6-dirhodanbenzol  = C ₈ H ₂ N ₄ O ₄ S ₂ = 282.
<p>47,4 T. 1, 3-Dichlor-4, 6-dinitrobenzol in 100 T. Aceton gelöst mit 39 T. feingepulvertem Rhodankalium bei gewöhnlicher Temperatur schütteln, die gebildeten Krystalle abfiltrieren, mit Wasser verreiben, die K-Chloridlösung absaugen, Rückstand aus Sprit umkrystallisieren. Blaßgelbe Blättchen, Sch.-P. 185° unter Zersetzung. Auch in Spritlösung ausführbar (Erwärmen auf 40°—50°). — Mit Aminophenolderivaten zu Diphenylamin-körpern kondensierbar [1708].</p>		

1146	DRP. 47 426	Diaminobenzoldisulfosäuren  = C ₆ H ₂ N ₂ O ₆ S ₂ = 268.
<p>1, 4-Diaminobenzol-3, 5-disulfosäure: 21 T. p-Phenylendiaminsulfat langsam in 80 T. Oleum (25%) einrühren, auf 140° erwärmen, bis eine sodaalkalische Probe an Äther kein p-Phenylendiamin mehr abgibt. Mit 100 T. Eiswasser verdünnen, die Sulfosäure wie üblich abscheiden. Aus heißem Wasser glänzende, fast weiße Nadeln. 100 T. Wasser von 14,5° lösen 22,9 T. der Sulfosäure. In Sprit schwer, in Äther unlöslich. Ihr saures Na-Salz krystallisiert je nachdem es aus dem neutralen Salz mit Schwefelsäure oder mit Salzsäure bereitet wurde, mit 3 oder 6 aq., die wässrige Lösung des Salzes fluoresciert. Alle Salze färben sich an der Luft dunkel.</p>		

1147	DRP. 78 834 E. P. 14 678/93 Ber. 8, 290 Ann. 205, 104 DRP. 73 369	1, 3-Diaminobenzol-4, 6-disulfosäure: 1 T. salzsaures m-Phenylendiamin unter Kühlung in 5 T. Oleum (40%) eintragen, einige Stunden auf 100°, dann 6—10 St. auf 120° erhitzen, bis eine alkalisierte Probe mit diazotiertem Primulin gekuppelt Baumwolle orange-gelb und nicht braun oder braunstichig färbt. In Eiswasser gießen, auskalken, das Na-Salz herstellen. Direkt in Lösungen weiterverwendbar oder zur Gewinnung der freien Sulfosäure stark eindampfen, mit überschüssiger Salzsäure versetzen, filtrieren, Niederschlag trocknen. Farbloses Krystallpulver.
------	--	---

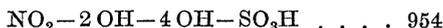
1148	DRP. 202 016 DRP. 78 834	1, 3-Diaminobenzol-4, 6-disulfosäure erhält man auch direkt durch Sulfierung des m-Phenylendiamins.
------	------------------------------------	--

1149	Anm. B. 31 237 Kl. 12 q 2. 10. 02 Badische DRP. 202 016	1, 3-Diaminobenzol-2, 5-disulfosäure: 1-Chlor-2, 6-dinitrobenzol-4-sulfosäure mit neutralem Alkalisulfid behandeln und die erhaltene 1, 3-Dinitrobenzol-2, 5-disulfosäure reduzieren. Mit Schwefelsäure (75—80%) erhitzt, gibt die 1, 3-Phenylendiamin-2, 5-disulfosäure unter Abspaltung einer Sulfogruppe 1, 3-Diaminobenzol-5-sulfosäure .
------	---	---

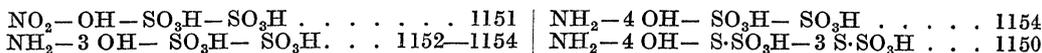
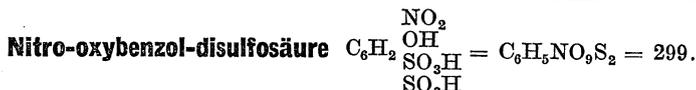
1150	DRP. 120 560 A. P. 641 588 F. P. 341 587	1, 4-Diaminobenzol-2, 5-dithiosulfosäure  = C ₆ H ₂ N ₂ O ₆ S ₄ = 332.
<p>30,7 T. Phenylendiaminchlorhydrat in 50 T. Wasser lösen, 400 Vol.-T. Aluminiumsulfatlösung (440 g im Liter) zugeben, bei 0° mit 400 Vol.-T. Natriumthiosulfatlösung (445 g im Liter) rühren und sofort eine Mischung von 500 Vol.-T. Kaliumbichromatlösung (91,6 g im Liter) und 144 Vol.-T. Essigsäure (50%) in dünnem Strahl zufließen lassen. (Temperatur soll 5° nicht übersteigen.) Aus der neutralisierten, vom Chrom befreiten Lösung fällt das Kalisalz der p-Phenylendiamindithiosulfosäure C₆H₂(NH₂)₂(S₂O₃K)₂ + 2 aq, das mit Salzsäure zerlegt die freie Dithiosulfosäure gibt. Quarzähnliche, in Soda gelb (Monothiosulfosäure farblos) lösliche Krystalle. — Analog erhält man Dialkyl-p-phenylen-</p>		

diamin-, p-Aminophenol- und Hydrochinon- und p-Toluyldiamindithiosulfosäuren. Mit Basen oder Aminophenolen zusammen oxydiert, geben die Dithiosulfosäuren schwefelfarbstoffartige Farbstoffe. — Durch schnelles Einlaufenlassen eines Lösungsgemisches von 750 T. Thiosulfat und 283 T. Bichromat in je 1200 T. Wasser, in eine Lösung von 54 T. p-Phenylendiamin in 440 T. Eisessig + 1200 T. Eis, erhält man nach dem Aus-salzen mit Chlorkali rote Nadeln des K-Salzes der **1, 4-Diaminobenzol-2, 3, 5, 6-tetra-thiosulfosäure.**

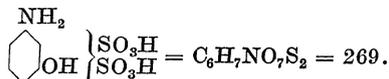
v) N—O—O—S.



w) N—O—S—S.

1151 **DRP. 67 074**

100 T. Phenol + 1000 T. Schwefelsäure (66°) 2 St. auf 160°—170° erhitzen. In die erhaltene Lösung der Phenoldisulfosäure portionenweise 96 T. (1 Mol.) Chilisalpeter eintragen, schließlich auf 140° erhitzen. Kalt verdünnen usw. wie [1129].

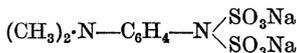
1152 **DRP. 83 447****1-Amino-3-oxybenzol-disulfosäure**

Resorcindisulfosäure mit der doppelten Menge Ammoniak (15%) 8—10 St. im Autoklaven unter 35—40 Atm. Druck erhitzen.

1153 **DRP. 65 236**E. P. 15 692/92
F. P. 216 780

Ann. 215, 237

5 T. Nitrosodimethylanilin mit 15 T. Natriumbisulfidlösung (38°) auf 55° erwärmen, Lösung der entstandenen Disulfosäure (Na-Salz)



von etwas Harz filtrieren, Filtrat mit 23 T. konz. Salzsäure fällen, Dampf einleiten und so 2 St. kochen. Kalt krystallisiert die α -Säure als saures Na-Salz in langen, verzigten Nadeln aus. Filtrieren, waschen, trocknen. Wird obige Lösung für sich kochend bis zur Temperatur von 115°—120° eingedampft, kalt mit etwas Wasser und dem gleichen Volumen konz. Salzsäure versetzt, so fällt in einigen Stunden ein dichter Niederschlag des sauren Na-Salzes der β -Säure aus (Wanderung der SO_3H -Gruppe). Aus kochendem Wasser umkrystallisiert, in kleinen, kurzen Prismen erhaltbar. Beide Sulfosäuren zeigen in verdünnter alkalischer Lösung blaue Fluorescenz. Die α -Säure bildet mit Bleizucker sofort das unlösliche Bleisalz, mit Eisenchlorid in wässriger Lösung wird sie zunächst rotviolett, dann mißfarbig. Die β -Säure gibt mit Bleizucker keine Fällung, dagegen bei Ammoniakgegenwart weißen Niederschlag des basischen Bleisalzes, mit Eisenchlorid violettschwarze, unbestimmte Färbung. — Nach

1154 **Zus. DRP. 71 368**

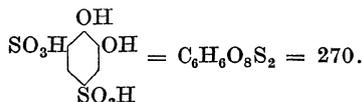
a) Schweflige Säure in eine lauwarme Suspension von 9 T. feuchtem (= 6,3 T. trockenem) Nitrosophenol in 50 T. Wasser einleiten, Lösung aufkochen, kalt von der Sulfosäure c) filtrieren, Filtrat mit Soda neutralisieren, stark eindampfen, mit überschüssiger konz. Salzsäure versetzen, Salzmasse aus heißem Wasser umkrystallisieren: Flache Nadeln des salzsauren Natriumsalzes einer **p-Aminophenoldisulfosäure**. b) 9 T. feuchtes Nitrosophenol in 35 T. Natriumbisulfid-lauge (30°) lösen, die warm gewordene Lösung mit 30 T. konz. Salzsäure aufkochen, nach einiger Zeit erkalten lassen, Salzmasse filtrieren, mit heißem Wasser von der schwerlöslichen Sulfosäure c) trennen, im Filtrat ist das saure Natriumsalz der β -Sulfosäure [1153] c) 9 T. feuchtes Nitrosophenol mit 34 T. Natriumbisulfid (30°) einkochen, bis die Salzmasse auskrystallisiert, mit 50 T. konz. Salzsäure versetzen, erkalten lassen, filtrieren, mit heißem Wasser anrühren, wobei die schwerlösliche p-Aminophenolsulfosäure zurückbleibt. Aus siedendem Wasser quadratische Blättchen. c) fluoresciert in Lösungen im Gegensatz zu a) und b) gar nicht. Die Mutterlauge dieser Säure c) ist auf a) und b) verarbeitbar. — S. 2. Ann. S. 48006. Kl. 12q: **Herst. d. 2-Amino-1-oxybenzol-4, 6-disulfosäure.**

x) 0-0-0-S.

OH-2 OH-3 OH-5 SO₃H 959

y) 0-0-S-S und 0-S-S-S.

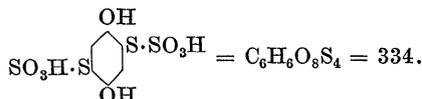
OH-4 OH-SH-SH	1157	OH-4 OH-S·SO ₃ H-S·SO ₃ H	1150, 1157
OH-4 OH-2 S·COCH ₃ -5 S·COCH ₃	967	O-4 O-2 S·SO ₃ H-5 S·SO ₃ H	1157
OH-2 OH-4 SO ₃ H-6 SO ₃ H	1155	OH-2 SO ₃ H-4 SO ₃ H-6 SO ₃ H	1116
OH-3 OH-4 SO ₃ H-6 SO ₃ H	1155		

1155 **DRP. 81 210**Ber. 12, 1260;
12, 2179
J. pr. 20, 300**1, 2-Dioxybenzol-4, 6-disulfosäuren**

10 T. gemahlenes, bei 100° getrocknetes Tetra-Na-Salz der Phenol-trisulfosäure portionenweise in eine 230° heiße Schmelze von 15–17 T. Ätznatron und 2,5 T. Wasser eintragen und schließlich einige Zeit auf 250°–260° erhitzen. Die Schmelze in 40 T. Wasser lösen, mit Schwefelsäure (40–50%) neutralisieren, vom Glaubersalz trennen, dieses mit kaltem Wasser waschen, Filtrat etwas eindampfen, in Eis kühlen, von Glaubersalzresten abfiltrieren. Die Lauge ist direkt zur Brenzcatechingewinnung nach [970] verwendbar. Oder: Durch Eindampfen das Na-Salz gewinnen. — Die freie Säure ist sirupös. Lösung + Eisenchlorid zeigt blaugrüne, nach Sodazugabe violette, dann rote Färbung. Das Ba-Salz ist ziemlich schwer löslich. — Über **1, 3-Dioxybenzol-disulfosäure** siehe Ber. 9, 1479.

1156 **DRP. 276 273**E. P. 15 275/14
DRP. 80 817
97 099

20 T. Phenol in 100 T. Oleum (20%) eintragen, 1 St. auf dem Wasser bad erwärmen, die erhaltene Lösung der **1-Phenol-2, 4-disulfosäure** auf 200 Vol.-T. verdünnen, 15 T. Chlor (oder 34 T. Brom) bei Temperaturen unter 30° einleiten, auskalken, mit Sodälösung neutralisieren, auf 200 Vol.-T. eindampfen, mit 10 T. Ätznatron 12 St. auf 180° bis 190° (wenn Brom verwendet worden war, auf 160°) erhitzen, dann mit Schwefelsäure schwach ansäuern und eindampfen. Es kristallisiert das Natriumsalz aus, das in wässriger Lösung mehrere Stunden auf 220° erhitzt reines **Brenzcatechin** liefert.

1157 **DRP. 175 070****1, 4-Dioxybenzoldithiosulfosäuren**

43,2 T. Chinon in 320 T. Eisessig lösen, bei 25°–30° mit einer Lösung von 110 T. Natriumthiosulfat in 150 T. Wasser versetzen, 50 T. Wasser und 50 T. Chlorkalium zugeben. Nach mehrstündigem Rühren scheidet sich bei Eiskühlung α -hydrochinondithiosulfosaures Kalium ab. Bei der Reduktion entsteht daraus ein **1, 4-Dioxydithiophenol** vom Sch.-P. 190°–192°. — 12,9 T. chinonmonothiosulfosaures Kalium in 60 T. Wasser bei 65°–70° lösen, 5 T. Eisessig zusetzen und die Mischung in eine Lösung von 14 T. Natriumthiosulfat in 30 T. Wasser bei 10° eintropfen, durch Chlorkaliumzusatz das K-Salz der β -hydrochinondithiosulfosäure abscheiden. Durch Reduktion entsteht daraus ein Dimercaptan vom Sch.-P. 163°–166°, durch Oxydation **Chinondithiosulfosäure** (41 T. β -hydrochinondithiosulfosaures Kalium in 125 T. Schwefelsäure, 98 g H₂SO₄ in 400 ccm enthaltend, 9,8 T. K-Bichromat in 70 T. Wasser).

5. Benzol mit fünf Substituenten.

Cl-Cl-Cl-Cl-CH ₃	1158	Br-3 Br-5 Br-2 CHO-4 NH ₂	1165
Cl-Cl-Cl-Cl-CH ₂ Cl	1159	Cl-3 Br-5 Br-2 CHO-4 OH	1165
Cl-Cl-Cl-Cl-CHCl ₂	1159	Cl-2 Cl-5 Cl-6 CH ₃ -3 SO ₂ Cl	1001
Cl-Cl-Cl-Cl-CHO	1160	Cl-2 Cl-6 Cl-3 NO ₂ -5 NO ₂	1731
Cl-2 Cl-4 Cl-5 Cl-6 NO ₂	1161	Cl-3 Cl-4 Cl-5 NO ₂ -6 NH·CHO	1166, 2190
Cl-Cl-Cl-Cl-NHR	1162	Cl-3 Cl-4 Cl-5 NO ₂ -6 NH·COCH ₃	1166, 2199
Cl-2 Cl-3 Cl-4 Cl-5 NH·CHO	1163	Cl-2 Cl-4 Cl-3 NH ₂ -6 OH	1167
Cl-3 Cl-4 Cl-5 Cl-6 NR·COCH ₃	1164	Cl-3 Cl-4 Cl-5 NH ₂ -6 NH·CHO	2190
Cl-3 Br-5 Br-2 CHO-4 NH ₂	1165		

Cl-3 Cl-4 Cl-5 NH ₂ -6 NH-COCH ₃	2199	CH ₃ -NO ₂ -NO ₂ -NO ₂ -OH	1174
Cl-2 Cl-4 Cl-3 NH ₂ -5 SO ₃ H	1167	CH ₃ -2 NO ₂ -4 NO ₂ -6 NH ₂ -5 OH	1175
Cl-2 Cl-4 Cl-3 O-5 O	1193	CH ₃ -2 NO ₂ -6 NO ₂ -3 OH-4 SO ₃ H	1171
Cl-3 Cl-2 NO ₂ -4 NO ₂ -6 NO ₂	1168	CH ₃ -2 NO ₂ -5 NH ₂ -4 OH-3 SO ₃ H	1171
Cl-4 Cl-2 N ₂ Cl-3 OH-6 SO ₃ H	1169	CH ₃ -2 NO ₂ -5 NH ₂ -6 OH-3 SO ₃ H	1171
Cl-4 Cl-[2N ₂ OH-3 OH] Anh.-6 SO ₃ H	1169	CH ₃ -NO ₂ -3 NH ₂ -4 OH-5 SO ₃ H	1177
Cl-3 Cl-2 OH-5 OH-6 SH	1170, 1194	CH ₃ -2 NH ₂ -5 NH ₂ -S-SO ₃ H-S-SO ₃ H	1150
Cl-3 Cl-2 OH-5 OH-6 S-SO ₃ H	1170	CN-NO ₂ -NO ₂ -NH ₂ -OH	1174
Cl-3 Cl-2 OH-5 OH-4 S-CSOC ₂ H ₅	968	CN-NO ₂ -NH ₂ -NHOH-OH	1174
Cl-2 NO ₂ -5 NH ₂ -4 OH-3 SO ₃ H	1171	[1 COOH-2 OH] Anhyd.-NO ₂ -NO ₂	
Cl-2 NO ₂ -5 NH ₂ -6 OH-3 SO ₂ H	1171	-NO ₂	476
CH ₃ -CH ₃ -NO ₂ -NH-NH ₂ -SO ₃ H	1172	COOH-3 OH-4 OH-5 OH-6 SO ₃ H	1178
CH ₃ -3 CH ₃ -2 OH-4 OH-6 OH	1173	NO ₂ -2 NO ₂ -3 NO ₂ -5 NO ₂ -6 NH ₂	1179, 1797
CN-COOH-NO ₂ -NHOH-OH	1174	NO ₂ -3 NO ₂ -5 NO ₂ -2 NH ₂ -6 OH	1179
CH ₃ -NO-NO-OH-OH	1176		

1158 **DRP. 282 567**
E. P. 16 317/14
Ann. 139, 327
150, 287

Cl
Cl
Tetrachlor-methylbenzol C₆H Cl = C₇H₄Cl₄ = 228.
Cl
Cl
CH₃

Man leitet unter Benützung von Eisen oder wasserfreiem Eisenchlorid (1 T.) als Überträger bei anfänglicher Kühlung auf 12°-15° Chlor über die Oberfläche des gerührten Toluols (92 T.), steigert nach erfolgter Bildung des Trichlortoluols die Temperatur auf 35°-50°, so daß die Masse eben noch dünnflüssig bleibt und erreicht so, da das Chlor durch den gebildeten Chlorwasserstoff verdünnt wird, eine Ausbeute von 90% **Tetrachlortoluol**, das zwischen 266° und 276° überdestilliert.

1159 **DRP. 290 209**
E. P. 13 970/15
Ann. 152, 245
150, 303

Cl
Cl
Tetrachlorbenzalchlorid C₆H Cl = C₇H₂Cl₆ = 296.
Cl
Cl
CHCl₂

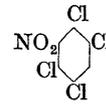
Tetrachlortoluol tief unter seinem Siedepunkt, zweckmäßig bei 100°-130°, am besten im Licht einer Quecksilberbogenlampe, wobei nur Chlorwasserstoff und kein Chlor entweicht, bis zur theoretischen Gewichts- bzw. Volumzunahme chlorieren, schließlich fraktioniert destillieren und die Fraktion bei 305°-306° als analysenreines Produkt auffangen. Krystallisiert aus Petroläther in langen, farblosen Nadeln vom Sch.-P. 97°-98°.

1160 **DRP. 290 209**
E. P. 13 970/15

Cl
Cl
Tetrachlorbenzaldehyd C₆H Cl = C₇HCl₄O = 242.
Cl
CHO

Tetrachlorbenzalchlorid bei 90° in 7 T. starker Schwefelsäure lösen, mit Eiswasser den Aldehyd als weißes Pulver ausfällen, über die Bisulfiteverbindung reinigen. Aus Petroläther farblose Nadeln vom Sch.-P. 97°-98°. In organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser nicht, in Schwefelsäure (konz.) gelblich löslich.

1161 **DRP. 167 297**
Ann. 225, 206

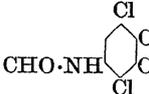
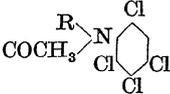
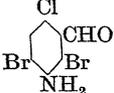
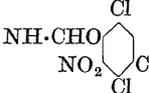
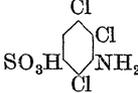
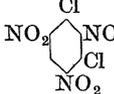
1, 2, 4, 5-Tetrachlor-6-nitrobenzol  = C₆HCl₄NO₂ = 259.

Nitrobenzol bei 100° und in Gegenwart eines Überträgers chlorieren.

1162 **DRP. 180 204**

Tetrachlor-alkylaminobenzole C₆H Cl
Cl
Cl
NHR

Ass. Tetrachloralkylaniline durch Chlorieren der niederer chlorierten Alkylanilinchlorhydrate, welche ein Chloratom in Metastellung zur Aminogruppe enthalten.

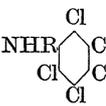
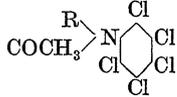
1163	DRP. 180 204 Ber. 32, 3636	1, 2, 3, 4-Tetrachlor-5-formylaminobenzol
		 $\text{CHO}\cdot\text{NH}\text{-}\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4 = \text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_4\text{NO} = 257.$
1, 2, 3, 4-Tetrachlor-5-aminobenzol mit 90-prozentiger Ameisensäure in geringem Überschuß erwärmen.		
1164	DRP. 180 203 E. P. 8077/06 F. P. 365 297	1, 3, 4, 5-Tetrachlor-6-alkylacetylaminobenzole
		
100 T. 1, 3, 4, 5-Tetrachlor-6-acetaminobenzol mit einer Lösung von 15 T. Ätznatron in 250 T. Holzgeist und 20 T. Chlormethyl im Autoklaven 24 St. im Wasserbad erhitzen, Alkohol abdestillieren, Rückstand mit warmem Wasser auslaugen und aus Alkohol umkrystallisieren: 1, 3, 4, 5-Tetrachlor-6-methylacetylaminobenzol , Sch.-P. 96°—97°. — Analog: 1, 3, 4, 5-Tetrachlor-6-äthylacetylaminobenzol , Sch.-P. 73°—74°.		
1165	DRP. 213 502	1-Chlor-3, 5-dibrom-4-amino-2-benzaldehyd
		 $\text{C}_7\text{H}_4\text{ClBr}_2\text{NO} = 313.$
Bromieren von 1-Chlor-4-amino-2-benzaldehyd in wässriger Suspension. Aus Benzol krystallisiert der Aldehyd als braunes Pulver vom Sch.-P. 124°. — Ferner: 1, 3, 5-Tribrom-4-amino-2-benzaldehyd durch Bromieren von m-Aminobenzaldehyd. Aus Benzol umkrystallisieren. Sch.-P. 136° bis 137°, und 1-Chlor-3, 5-dibrom-4-oxy-2-benzaldehyd durch Bromieren von 1-Chlor-4-oxy-2-benzaldehyd in wässriger Lösung. Aus Sprit gelblichbraune Nadeln vom Sch.-P. 116°.		
1166	DRP. 178 299 E. P. 10 228/06	1, 3, 4-Trichlor-5-nitro-6-formylaminobenzol
		 $\text{NH}\cdot\text{CHO}\text{-}\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{NO}_2 = \text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_3 = 268.$
Nitrieren des 1, 3, 4-Trichlor-6-formylaminobenzols. Sch.-P. 164°. — Ebenso 1, 3, 4-Trichlor-5-nitro-6-acetaminobenzol durch Nitrieren von 1, 3, 4-Trichlor-6-acetaminobenzol. Sch.-P. 194°.		
1167	DRP. 139 327 DRP. 131 288	1, 2, 4-Trichlor-3-aminobenzol-5-sulfosäure
		 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{S} = 275.$
92 T. Trichlorbenzol unter 50° in 350 T. Oleum (23%) einfließen lassen. Wenn eine Probe wasserlöslich ist (Trichlorbenzolmonosulfosäure , Ann. 192, 231), unter 50° 100 T. Mischsäure, enthaltend 36% HNO ₃ und 14% freies SO ₃ eintropfen lassen, auf 500 T. Eis gießen, mit 20 T. Kochsalz aussalzen, 250 T. des abfiltrierten, gewaschenen Na-Salzes in 1200 T. Wasser mit 100 T. Eisenpulver und 25 T. Essigsäure (30%) reduzieren, sodaalkalisch filtrieren, Filtrat heiß mit Salzsäure ansäuern und die farblosen, glänzenden Schuppen abfiltrieren. — 1, 2, 4-Trichlor-3-amino-6-phenol nach J. pr. 23, 437.		
1168	DRP. 137 108 A. P. 695 835 E. P. 6546/01 F. P. 293 138 Zus.	1, 3-Dichlor-2, 4, 6-trinitrobenzol
		 $\text{C}_6\text{HCl}_2\text{N}_3\text{O}_6 = 281.$
400 T. Dinitro-m-dichlorbenzol mit 280 T. Salpetersäure (1,5) und 800 T. Oleum (23%) 3 St. auf 140°—145° erhitzen, auf Eis gießen, Produkt aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 128°—129°.		

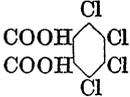
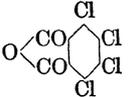
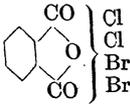
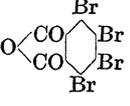
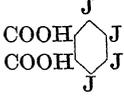
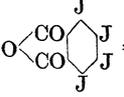
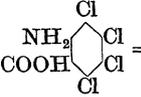
1169	DRP. 139 327 Ber. 39, 79	<p style="text-align: center;">1, 4-Dichlor-2-diazo-3-oxybenzol-6-sulfosäure</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> SO_3H $\text{N}_2 \cdot \text{Säurerest}$ </div> <div style="text-align: center;"> </div> </div> <p>14 T. 1, 2, 4-Trichlor-3-aminobenzol-5-sulfosäure [1167] in etwa 150 T. heißem Wasser lösen, bei 25°—30° mit einer konz. Lösung von 3,5 T. Nitrit und 12 T. Salzsäure (21°) diazotieren. Die Diazoverbindung scheidet sich als gelblicher, pulveriger Niederschlag ab. Nun eine Lösung von 34 T. Acetat in 100 T. Wasser zugeben, bei gewöhnlicher Temperatur digerieren, wobei das 3-Chloratom gegen OH ausgetauscht wird. Die neue Diazoverbindung scheidet sich z. T. in glänzenden Krystallen ab, z. T. bleibt sie in Lösung. Direkt zum Kuppeln verwenden.</p>
1170	DRP. 175 070	<p style="text-align: center;">1, 3-Dichlor-2, 5-dioxybenzol-6-thiosulfosäure</p> <div style="text-align: center;"> $\text{S} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ $= \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_5\text{S}_2 = 290.$ </div> <p>180 T. 2, 6-Dichlororhinon in 1500 T. Eisessig lösen, bei 5°—10° unter Rühren eine Lösung von 250 T. Natriumthiosulfat in 250 T. Wasser einlaufen lassen. Das Na-Salz scheidet sich aus. Durch Reduktion mit Zink in saurer Lösung entsteht das 1, 3-Dichlor-2, 5-dioxy-6-thiophenol vom Sch.-P. 171°—172°.</p>
1171	DRP. 197 807 Zusatz zu DRP. 188 378	<p style="text-align: center;">1-Chlor-2-nitro-5-amino-4-oxybenzol-3-sulfosäure</p> <div style="text-align: center;"> $= \text{C}_6\text{H}_5\text{ClN}_2\text{O}_6\text{S} = 268.$ </div> <p>Wie [1134]: In 22,3 T. p-Chlor-o-aminophenol-o-sulfosäure, gelöst in wenig Wasser und 19 T. Natronlauge (40°), bei 5°—10° Phosgen einleiten, bis freie Salzsäure nachweisbar ist, das abgeschiedene Na-Salz der Carbonylverbindung aus Wasser umkrystallisieren. 27,2 T. dieses Na-Salzes in 160 T. Monohydrat eintragen und bei 10°—20° 25 T. Mischsäure (26% HNO₃) allmählich zugeben, 1—2 St. rühren, auf Eis gießen und mit Chlorkalium das K-Salz der Nitrosäure ausfällen. 33,2 T. dieses K-Salzes in heißem Wasser lösen, mit 45 T. Calciumhydroxyd bis zur vollständigen Verseifung kochen, filtrieren, mit Soda in das Na-Salz verwandeln. Durch Ansäuern fällt die 1-Chlor-2-nitro-5-amino-4-oxybenzol-3-sulfosäure z. T. als Salz aus. — Analog: 1-Methyl-2-nitro-5-amino-4-oxybenzol-3-sulfosäure aus 1-Methyl-3-amino-4-oxybenzol-5-sulfosäure; 1-Methyl-2-nitro-5-amino-6-oxybenzol-3-sulfosäure aus 1-Methyl-3-amino-2-oxybenzol-5-sulfosäure; 1-Chlor-2-nitro-5-amino-6-oxybenzol-3-sulfosäure aus 1-Chlor-3-amino-2-oxybenzol-5-sulfosäure.</p>
1172	Anm. O. 1238, Kl. 22 10. 4. 90 Oehler	<p style="text-align: center;">Nitroxilylhydrazinsulfosäure</p> <div style="text-align: center;"> C_6H $= \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S} = 261.$ </div> <p>Nitroxylidinsulfosäure diazotieren, die Diazoverbindung mit Natriumbisulfid oder Zinnchlorür reduzieren. Bräunliches Krystallpulver; in kaltem Wasser sehr schwer löslich, aus heißem Wasser kurze Prismen. Das Na-Salz kryst. in langen Nadeln.</p>
1173	DRP. 103 683 Zusatz zu DRP. 102 358 Ber. 17, 2427 Ann. 144, 277	<p style="text-align: center;">1, 3-Dimethyl-2, 4, 6-trioxybenzol</p> <div style="text-align: center;"> $= \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3 = 154.$ </div> <p>Wie [1109] aus salzsauerm 1, 3-Dimethyl-2, 4, 6-triaminobenzol durch 8—10-stündiges Kochen mit der 15-fachen Wassermenge unter Rückfluß, eindampfen, ausäthern. Aus Xylol wiederholt umkrystallisieren. Sch.-P. 163°. Aus Wasser krystallisiert der Stoff mit 2 aq.</p>

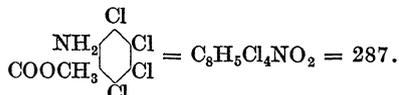
1174	DRP. 194 883 Lit. wie [1120]	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{Methyl-trinitro-oxybenzol} \quad \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3 = \text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7 = 243. \\ \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{array}$
<p>Wie [1120] aus Toluol, Quecksilbernitrat und Salpetersäure. Zugleich entsteht Mono-nitrooxybenzoesäure, welche auch durch Nitrierung der Benzoesäure mit Salpetersäure (1,35) bei Gegenwart von Quecksilbernitrat erhalten werden kann. — Über die Purpursäuren: $\text{C}_6\text{H}(\text{CN})(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)(\text{NHOH})(\text{OH})$ und $\text{C}_6\text{H}(\text{CN})(\text{NO}_2)(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)(\text{OH})$ ferner $\text{C}_6\text{H}(\text{COOH})(\text{CN})(\text{NO}_2)(\text{NHOH})\text{OH}$ siehe Ber. 38, 3538, 3938. Vgl. Ber. 37, 1843, Ber. 37, 4388.</p>		
1175	DRP. 129 283 Ann. 128, 166 163, 104	1-Methyl-2, 4-dinitro-6-amino-5-oxybenzol $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \quad \text{NO}_2 \\ \text{OH} \quad \text{NO}_2 \end{array} = \text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_5 = 213.$
<p>1-Methyl-2, 4, 6-trinitro-5-oxybenzol partiell reduzieren.</p>		
1176	DRP. 78 924 Ber. 5, 1084; 20, 3135	Methyl-dinitroso-dioxybenzol $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{NO} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \quad \text{C}_6\text{H}(\text{NO})_2 = \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4 = 182.$
<p>Aus Dimethylamino-p-kresol mit Nitrit in verdünnt wässrigsaurer Lösung. (Dinitroso-kresorzin)</p>		
1177	DRP. 168 857 F. P. 346 005	1-Methyl-?-nitro-3-amino-4-oxybenzol-5-sulfosäure $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_3\text{H} \quad \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_3\text{H} \quad \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{array}} \right\} \text{NO}_2 = \text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6\text{S} = 248.$
<p>23 T. 1-Methyl-3-amino-4-oxybenzol-5-sulfosäure (88% rein) in 100 T. heißem Wasser lösen, neutralisieren und bei 25° 13 T. Essigsäureanhydrid zugeben. Es tritt Selbsterhitzung auf 45° ein. Zur Trockne dampfen, in 120 T. Schwefelsäure eintragen, bei höchstens 5° mit 16,2 T. Mischsäure (38,34% HNO_3) nitrieren, 6 St. bei 12° rühren, auf Eis gießen, die Nitrosäure absaugen, mit wenig Wasser umlösen, von einem Nebenprodukt filtrieren, zur Verseifung mit 10 T. Salzsäure aufkochen, kalt die Krystalle abfiltrieren, pressen und trocknen.</p>		
1178	DRP. 74 602	3, 4, 5-Trioxo-6-sulfo-1-benzoesäure $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{SO}_3\text{H} \quad \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_8\text{S} = 250.$
<p>10 T. wasserfreie, bei 120° getrocknete Gallussäure allmählich in 50 T. Oleum (25%) unter 50° einrühren (oder in 18,75 T. Monohydrat lösen und mit 31,25 T. Oleum (40%) sulfieren), 1 St. bei 50° halten, in 50 T. Eiswasser gießen, 24 St. stehenlassen, Krystalle abfiltrieren. Aus Wasser umkrystallisieren oder mit Salzsäure fällen.</p>		
1179	DRP. 243 079 E. P. 9520/11 F. P. 425 706 Ber. 41, 3095 Z. f. Farben- und Text.-Chem. 1, 632 u. 654	1, 2, 3, 5-Tetranitro-6-aminobenzol $\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{NH}_2 \quad \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \quad \text{NO}_2 \end{array} = \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_8 = 273.$ <p>1 T. m-Nitroanilin und 3 T. Kaliumnitrat unter Kühlung in 36 T. Schwefelsäure (98%) lösen, auf 70° erwärmen, evtl. kühlen, wenn die Temperatur sich 100° nähert; wenn die Reaktion vorüber ist, kurze Zeit auf 100° erwärmen und kalt filtrieren. Statt Nitroanilin sind auch seine Nitro-, Sulfo- oder Carboxylderivate und Substitutionsprodukte (Aminogruppe durch -CO·Alkyl-, -CO·Aryl- oder SO_2·Aryl substituiert) verwendbar. — Z. B.: 2-Amino-4-nitrobenzol-1-sulfo- bzw. -carbonsäure, oder m-Nitroacetanilid im Gemenge mit m-Nitroanilin oder m-Nitrobenzyliden-m-nitroanilin usw. Aus Eisessig gelbe Krystalle vom Sch.-P. 210° unter Zersetzung. Die 2-Nitrogruppe ist leicht austauschbar. So entsteht aus Tetranitroanilin in Acetonlösung mit Acetat bei gewöhnlicher Temperatur 1, 3, 5-Trinitro-2-amino-6-oxybenzol.</p>

6. Benzol mit sechs Substituenten.

Cl-2 Cl-3 Cl-4 Cl-5 Cl-6 Cl	1180
Cl-2 Cl-3 Cl-4 Cl-5 Cl-6 CHCl ₂	1181
Cl-2 Cl-3 Cl-4 Cl-5 Cl-6 CHO	1181
Cl-2 Cl-3 Cl-4 Cl-5 Cl-6 NHR	1182
Cl-2 Cl-3 Cl-4 Cl-5 Cl-6 N(R)(COCH ₃)	1183
Cl-2 Cl-3 Cl-4 Cl-5 COOH-6 COOH	1184, 1185
Cl-2 Cl-3 Cl-4 Cl-[5 COOH-6 COOH] Anhydr.	1184, 1185
Cl-Cl-Br-Br-[5 COOH-6 COOH] Anhydr.	1186
Br-2 Br-3 Br-4 Br-[5 COOH-6 COOH] Anhydr.	1187
J-2 J-3 J-4 J-5 COOH-6 COOH	1188
J-2 J-3 J-4 J-[5 COOH-6 COOH] Anhydr.	1188
Cl-2 Cl-3 Cl-4 Cl-5 COOH-6 NH ₂	1189
Cl-2 Cl-3 Cl-4 Cl-5 COOCH ₃ -6 NH ₂	1190
Cl-2 Cl-3 Cl-4 Cl-5 COOH-6 NH·CH ₂ CN	1191
Cl-2 Cl-3 Cl-4 Cl-5 COOH-6 NH·CH ₂ ·COOH	1191
Br-Br-BrH-BrH-4 CHO-6 OH	1192
Cl-2 Cl-3 Cl-4 Cl-5 NH ₂ -6 NH·COCH ₃	2199
Cl-2 Cl-4 Cl-5 Cl-3 O-6 O	200, 1193
Cl-3 Cl-2 OH-5 OH-4 SH-6 SH	1194
Cl-3 Cl-2 OH-5 OH-4 S·SO ₃ H-6 S·SO ₃ H	1194
Cl-3 Cl-2 O-5 O-4 S·SO ₃ H-6 S·SO ₃ H	1194
COOH-2 COOH-3 COOH-4 COOH-5 COOH-6 COOH	1195
CH ₃ -3 CH ₃ -5 CH ₃ -2 NH ₂ -4 NH ₂ -6 NH ₂	1196
CH ₃ -3 CH ₃ -5 CH ₃ -2 OH-4 OH-6 OH	1197
NH ₂ -4 NH ₂ -2 S·SO ₃ H-3 S·SO ₃ H-5 S·SO ₃ H-6 S·SO ₃ H	1150
OH-4 OH-2 S·SO ₃ H-3 S·SO ₃ H-5 S·SO ₃ H-6 S·SO ₃ H	1198
OH-OH-OH-OH-OH-OH	1199
:O-:O-:O-:O-:O-:O	1199
:O-:O-OH-OH-OH-OH	1199
:O-:O-:O-:O-OH-OH	1199

1180	DRP. 167 297 Ann. 225, 206	<div style="text-align: center;">  <p>Hexachlorbenzol $\text{C}_6\text{Cl}_6 = 282.$</p> </div> <p>Nitrobenzol über 100° bei Gegenwart eines Überträgers chlorieren.</p>
1181	DRP. 243 416 A. P. 998 140 F. P. 428 369 Ann. 150, 286; 150, 308; 152, 224; 152, 246	<div style="text-align: center;">  <p>Pentachlorbenzaldehyd $\text{C}_7\text{HCl}_5\text{O} = 276.$</p> </div> <p>10 T. Pentachlorbenzalchlorid (erhalten durch Chlorierung von Benzalchlorid oder aus Pentachlortoluol oder Pentachlorbenzylchlorid) bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung mit 50 T. Schwefelsäure (86°) bei 60°—100° verrühren und auf Eis gießen. Aus Sprit + Benzol genommen und dieses mit dem Pentachlorbenzalchlorid auf 40°—50° erwärmt, so erhält man eine citronengelbe Lösung, aus welcher erst beim Eintragen in Eis der Chlorwasserstoff entbunden wird.</p>
1182	DRP. 180 204	<div style="text-align: center;">  <p>Pentachlor-alkylaniline</p> </div> <p>Chlorieren der niedrigeren Chlorerivate der Alkylanilinchlorhydrate, die zwei Chloratome in m-Stellung zur Alkylaminogruppe enthalten.</p>
1183	DRP. 180 204	<div style="text-align: center;">  <p>Pentachlor-alkylacetylaniline</p> </div> <p>Acetylieren der Pentachloralkylaniline [1182]. — Über Tetra- und Pentachlorphenol siehe Ber. 37, 4003.</p>

1184	DRP. 32 564 A. P. 322 368 Ann. 238, 330; 238, 355 E. P. 447/79	<p style="text-align: center;">Tetrachlorphthalsäure und -anhydrid</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  $= C_6H_2Cl_4O_4 = 302$ </div> <div style="text-align: center;">  $= C_6Cl_4O_3 = 284.$ </div> </div> <p>5 T. Phthalsäureanhydrid + 30 T. Antimonpentachlorid einige Stunden auf 200° erwärmen und durch die geschmolzene Masse während 8—12 St. Chlor leiten. Bei der darauffolgenden Destillation geht zuerst das Antimonpentachlorid und dann das Anhydrid der Tetrachlorphthalsäure über. — Eigenschaften der Säure in Americ. Chem. J. 1909, 393.</p>
1185	DRP. 50 177 Ber. 14, 1205; 20, 2837 M. f. Ch. II, 192	<p>10 T. Phthalsäureanhydrid mit 30 T. Oleum (50—60%) und 0,5 T. Jod mischen, bei 50°—60° trockenes Chlor einleiten; wenn die Masse dick wird, Temperatur auf 200° steigern. Wenn das Jod als Chlorjod entwichen ist (auch gebildete Chlorsulfosäure, SO₃HCl destilliert ab), so viel Eis zugeben, daß die Temperatur sich auf 50° einstellt. Ausgeschiedenes Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit kaltem Wasser waschen, trocknen. Zur Umwandlung des Anhydrids in die Säure löst man es in kochender Sodalösung und fällt mit Schwefelsäure.</p>
1186	DRP. 50 177 Lit. wie [1185]	<p style="text-align: center;">Dichlordibromphthalsäureanhydrid</p> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center;">  $= C_6Cl_2Br_2O_3 = 374.$ </div> <p>10 T. Dichlorphthalsäureanhydrid (Sch.-P. 187°) in 50 T. Oleum (50—60%) lösen, bei 60° 15 T. Brom zufließen lassen, sonst wie [1185]. Produkt krystallisiert aus dem Oleum in glänzenden Prismen. Sch.-P. 261°, höher sublimiert es unzersetzt.</p>
1187	DRP. 50 177 Lit. wie [1185]	<p style="text-align: center;">Tetrabromphthalsäureanhydrid</p> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center;">  $= C_6Br_4O_3 = 464.$ </div> <p>10 T. Phthalsäureanhydrid in 60 T. Oleum (50%) lösen, bei 60° allmählich 40 T. Brom zufließen lassen, Temperatur bis 200° steigern, jedoch so regeln, daß das Brom nicht zu stark abdestilliert. (Jodzusatzt wirkt günstig, ist jedoch nicht nötig.) Aufarbeitung wie [1185]. Sch.-P. 270°.</p>
1188	DRP. 50 177 Lit. wie [1185]	<p style="text-align: center;">Tetraiodphthalsäure und -anhydrid</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  $= C_6H_2I_4O_4 = 670.$ </div> <div style="text-align: center;">  $= C_6I_4O_3 = 652.$ </div> </div> <p>10 T. Phthalsäureanhydrid in 60 T. Oleum (50—60%) lösen, bei 90°—100° vorsichtig (um starkes Schäumen zu verhüten) 40 T. Jod zusetzen, Temperatur auf 180° steigern, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das Tetraiodphthalsäureanhydrid krystallisiert in schweren, gelben Prismen; Flüssigkeit abgießen. Krystalle mit schwefligsäurehaltigem Wasser waschen. Sch.-P. 325°, etwas höher sublimiert das Produkt in feinen gelben Nadeln, dann tritt Verkohlung ein. Durch Kochen mit Lauge und Ansäuern der Lösung wird die Tetraiodphthalsäure gefällt. Sie geht schon beim Trocknen über konz. Schwefelsäure teilweise in ihr Anhydrid über.</p>
1189	DRP. 220 839 Ber. 20, 2441; 42, 3549	<p style="text-align: center;">Tetrachlor-o-aminobenzoesäure</p> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center;">  $= C_7H_3Cl_4NO_2 = 273.$ </div> <p>Tetrachlorphthalsäureanhydrid unter Kühlung mit Ammoniak (15—20%) bis zur Lösung digerieren, die Tetrachlorphthalaminsäure mit Salzsäure ausfällen und in stark alkalischer Lösung mit Hypochlorit oxydieren. Aus Wasser feine Nadeln vom Sch.-P. 182°. Schwer lösliches Ba- und Ca-Salz.</p>

1190 **DRP. 231 687****Tetrachlor-o-aminobenzoesäuremethylester**

Wie [715] aus 137 T. Tetrachloranthranilsäure [1189], 500 T. Methylalkohol, 150 T. Monohydrat und 15 T. Methylal bei 50°. Aus Methylalkohol krystallisiert der Ester in Nadeln vom Sch.-P. 120°—121°.

1191 **DRP. 220 839****Tetrachlorphenylglycin-o-carbonsäure**

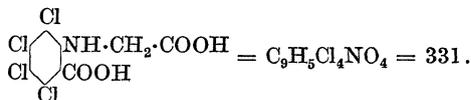
A. P. 948 241

E. P. 6992/09

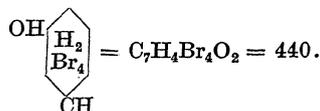
F. P. 401 506

Ber. 42, 3529

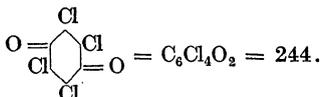
DRP. 226 689



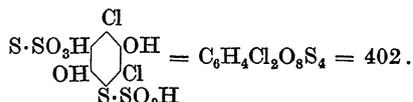
Wie [994]; 265 T. frisch gefällte Tetrachloranthranilsäure [1189] als 20%ige Paste mit 24 T. Formaldehyd im Wasserbade verrühren, wenn nicht mehr diazotierbar (Formaldehydverbindung aus Aceton Sch.-P. 216°), die konz. wässrige Lösung von 15 T. Cyankalium zugeben, bei 40°—60° digerieren, mit Salzsäure die *o*-Cyanmethyltetrachloranthranilsäure als rasch erstarrendes Öl fällen. Aus Wasser Sch.-P. 178°. Zur Überführung in die Carbonsäure wie [994] mit Lauge kochen. Aus Wasser weiße Krystalle vom Sch.-P. 198° (Zersetzung).

1192 **DRP. 68 583****Tetrabromdihydro-m-oxybenzaldehyd**

1 Mol. m-Oxybenzaldehyd in wässriger Lösung mit 3 Mol. Brom rühren, Fällung abfiltrieren, mit Wasser waschen, aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 118°. Bei höherer Erhitzung tritt Zersetzung und Bromwasserstoffabspaltung auf. In Bisulfitlösung löslich, ebenso in Soda (unter Kohlensäureentwicklung). Letztere Lösung ist intensiv gelb. Säuren zersetzen die Salze unter Rückbildung des Aldehydes.

1193 **DRP. 256 034**Ann. 263, 19
Ann. Suppl. 6, 209
Ber. 5, 460**Tetrachlorchinon**

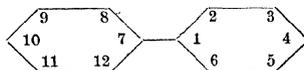
Neben **Trichlorchinon** aus Phenol mit chlorsaurem Kali und Salzsäure (Ann. 52, 57; 267, 15; Ber. 36, 4390). — Ohne Nebenprodukte wird es in reiner krystallinischer Form folgendermaßen gewonnen: In 100 T. Phenol + 2000 Vol.-T. konz. Salzsäure bis zur Sättigung Chlor einleiten, überschüssiges Königswasser zugeben, erwärmen, solange sich **Chloranil** in gelben Krystallen abscheidet, und das Produkt erst mit Wasser, dann mit Sprit waschen. Sch.-P. 285°—286°. Ausbeute 90%. — Oder: In 20 T. Phenol + 450 Vol.-T. konz. Salzsäure unter Kühlung 150 Vol.-T. konz. Salpetersäure eintragen, auf 100° erwärmen, solange Chlor und Stickoxyde entweichen (24 St.). Ausbeute 50%. Gibt sublimiert chemisch reines Tetrachlorchinon. — Oder: p-Phenylendiamin oder Hydrochinon mit Königswasser oder letzteres mit Chloral und HCl chlorieren und oxydieren (Am. Chem. Soc. 1914, 1011).

1194 **DRP. 175 070****1, 3-Dichlor-2, 5-dioxybenzol-4, 6-dithiosulfosäure**

Wie [975]. 16 T. 2, 6-dichlorchinonmonothiosulfosaures Natrium mit 100 T. Eisessig anreiben, 30 T. Natriumthiosulfat in 30 T. Wasser gelöst einstürzen. Mit Chlorkalium das K-Salz abscheiden. Bei der Reduktion entsteht **1, 3-Dichlor-2, 5-dioxy-4, 6-dithiophenol** (Sch.-P. 215°), (das **Dichlorhydrochinonmonomercaptan** schmilzt bei 171°—172°) bei der Oxydation die **2, 6-Dichlorchinondithiosulfosäure**.

1195	DRP. 214 252	<p>Benzolhexacarbonsäure</p> $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \diagdown \quad \diagup \text{COOH} \\ \text{COOH} \quad \text{C}_6\text{H}_2 \quad \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} = \text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12} = 342.$ <p>450 T. Holzkohle (Korngröße: Sieb von 1250 Maschen pro cm²) mit 3750 T. Salpetersäure (1,5) 24 St. rühren, dann 3 Tage stark kochen, bis die Kohle gelöst ist. Entweichende Stickoxyde auffangen. Salpetersäureüberschuß im Ölbad bei 130°—140° abdestillieren und die Mellitsäure von 90% Reinheit (Ausbeute 475 T.) abcheiden.</p>
1196	DRP. 103 683 Zusatz zu DRP. 102 358	<p>1, 3, 5-Trimethyl-2, 4, 6-triaminobenzol</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \diagdown \quad \diagup \text{NH}_2 \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} = \text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3 = 165.$ <p>Reduktion des 1, 3, 5-Trimethyl-2, 4, 6-trinitrobenzols mit Zinn und Salzsäure (Ann. 179, 176 und M. f. Ch. 19, 250).</p>
1197	DRP. 103 683 Zusatz zu DRP. 102 358	<p>1, 3, 5-Trimethyl-2, 4, 6-trioxybenzol</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \diagdown \quad \diagup \text{OH} \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{array} = \text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3 = 168.$ <p>Wie [1109] aus 1, 3, 5-Trimethyl-2, 4, 6-triaminobenzol [1196]. Sch.-P. 184°. Keine Fichtenspanreaktion.</p>
1198	DRP. 175 070	<p>1, 4-Dioxybenzoltetrathiosulfosäure</p> $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{S}\cdot\text{SO}_3\text{H} \diagdown \quad \diagup \text{S}\cdot\text{SO}_3\text{H} \\ \text{S}\cdot\text{SO}_3\text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_2 \quad \text{S}\cdot\text{SO}_3\text{H} \\ \text{OH} \end{array} = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_{14}\text{S}_8 = 558.$ <p>Man erhält die Hydrochinontetrathiosulfosäure [975] durch Vereinigen der Lösung von 11 T. Hydrochinon in 300 T. Essigsäure (20%) mit jener (konzentriert) von 28 T. Chromsäure und 100 T. Thiosulfat bei 0°; bräunliche Lösung mit so viel Kalilauge fällen, daß Rotfärbung auftritt; auf heißem Wasser umkrystallisieren, weiße Nadeln. — Über</p>
1199	Hexaoxybenzol (Kohlenoxydkali: C ₆ O ₆ K ₃) und seine Überführung in das Trichinon (C ₆ O ₆), Tetraoxychinon [C ₆ O ₂ (OH) ₄], Dioxydichinoyl [C ₆ (O ₂ (O ₂)(OH) ₂] und Trichinoyl [C ₆ (O ₂)(O ₂)(O ₂)] s. Ber. 18, 505, 1836.	

II. Zwei und mehr Benzolreste direkt verbunden.



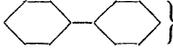
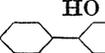
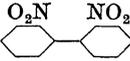
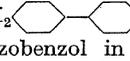
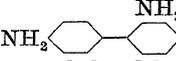
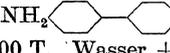
1. Diphenyl mit einem Substituenten.

4 CH ₂ OH	1214
2 (4) NH ₂	1200, 1598
2 (4) OH	1290, 1849

1200	DRP. 62 309	<p>4-Aminodiphenyl = C₁₂H₁₁N = 169.</p> <p>Ber. 25, 1973 Ann. 260, 233</p> <p>Wie [1598]. 10 T. Diazoaminobenzol schnell in 80 T. 120° heißes Anilin eintragen, auf 150° erhitzen, wenn die Stickstoffentwicklung beendet ist, bei 180°—200° den größten Teil des Anilins abdestillieren, Rückstand mit der 30-fachen Menge Wasser und Salzsäure (fuchsin-sauer) aufkochen, heiß von Harz und Diphenylamin abfiltrieren, kalt die Krystalle des p-Aminodiphenyls abfiltrieren, Rest mit Glaubersalz aussalzen. Aus dem Filtrat wird durch Übersättigen mit Alkali ein Gemisch von Anilin und o-Aminodiphenyl abgeschieden, das durch fraktionierte Destillation in die Komponenten zerlegt wird. (Die Hauptfraktion zwischen 290° und 300° enthält das o-Aminodiphenyl.)</p>
------	--------------------	--

2. Diphenyl mit zwei Substituenten.

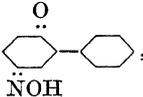
F—F	1201	4 NH ₂ -CO-COOH—10 NH ₂ -CO-COOH	1208
2 (4) CH ₃ —10 (12) OH	1849	4 NR ₂ —10 NR ₂	1209
4 COOH—2 OH	1202	4 N ₂ -NR ₂ —10 N ₂ OH	1211
2 NO ₂ —8 NO ₂	1203, 1242	4 NH ₂ —10 OH	1214
2 NH ₂ —10 NH ₂	1205	4 N ₂ NR ₂ —10 OH	1211
4 NH ₂ —10 NH ₂ Metallverb.	87	6: NOH—2: O	1214
4 NH ₂ —10 NH ₂	1204, 1216	4 NH ₂ —3 SO ₃ H	1215
4 (NH ₂ —10 NH ₂)H ₂ CrO ₄	312	4 N·Pyrazol.—10 N·Pyrazol.	1212
4 NH ₂ —10 NH ₂ -CO-COOH	1206	4 N·Triazin—10 N·Triazin	1213
4 NH ₂ —10 N ₂ Cl	1207	2 (3) OH—8 (9) OH	1214
[4 NHH—10 N ₂ OH] Anhydr.	1207		

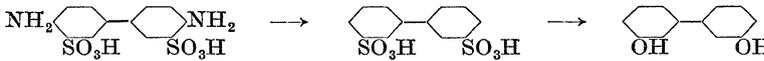
1201	DRP. 186 005	Difluordiphenyl  } F = C ₁₂ H ₈ F ₂ = 190.
Die salzsaure Lösung von Benzidintetrazochlorid unter Zusatz von Eisenchlorid in 10%iger Lösung mit konz. wässriger Flußsäure bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erwärmen. Das Produkt wird zur Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben. — Ebenso die Fluorverbindungen des Benzols und seiner Homologen, des <i>ψ</i> -Cumidins und Naphthylamins. — Herst. von Diphenyl : A. P. 1 322 983.		
1202	DRP. 61 125 E. P. 5122/91	2-Oxydiphenyl-3-carbonsäure  = C ₁₃ H ₁₀ O ₃ = 214.
160 T. o-Oxydiphenyl (Sch.-P. 80°) + 40 T. Natronlauge zur Trockne dampfen, mit Kohlensäure im Autoklaven auf 100°—220° erhitzen, Produkt in Wasser lösen, mit Salzsäure fällen, den dicken Niederschlag abfiltrieren. Sch.-P. 180°.		
1203	DRP. 126 961 E. P. 1766/01 F. P. 307 467	2, 8-Dinitrodiphenyl  = C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₄ = 244.
Ber. 23, 1126; 33, 1826; 33, 2549; 34, 3802; 24, 197; 25, 133		
14 T. o-Nitranilin in 60 T. Salzsäure (1,17) ^m und Wasser lösen, mit 7 T. Nitrit diazotieren, die stark verdünnte Diazolösung bei 0° mit einer Lösung von 12 T. Cuprochlorid in 40 T. roher Salzsäure versetzen. Milchige Trübung und Stickstoffentwicklung. Niederschlag (Gemenge von Dinitrodiphenyl und Nitrochlorbenzol) abfiltrieren, letzteres mit Dampf abtreiben, den bräunlichen Rückstand abfiltrieren und trocknen. Aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 124°. (Identisch mit Ber. 25, 133.)		
1204	DRP. 172 569 Ann. 85, 328; 165, 202 C. Bl. 1903, II, 1270	4, 10-Diaminodiphenyl  = C ₁₂ H ₁₂ N ₂ = 184.
45 T. feingepulvertes Azobenzol in 250 Vol.-T. Salzsäure (1,18) suspendieren, 5 T. Jodkali zusetzen, 6—10 St. Schwefeldioxyd durchleiten, Benzidinsulfat absaugen, zur Entfernung von etwas Jod mit Wasser anschlämmen, mit etwas Natriumsulfat auf 60° erwärmen, filtrieren, mit wenig Wasser waschen, die Mutterlauge (die auch Diphenylin enthält) zur Jodrückgewinnung mit Kupfervitriol versetzen, Schwefeldioxyd einleiten und das Jodkupfer filtrieren. — Ebenso m- oder o-Tolidin (neben etwas Ditolylin) aus <i>m-</i> bzw. <i>o</i> -Azotoluol (bei 40°—50° Schwefeldioxyd einleiten); o-Dianisidin aus <i>o</i> -Anisol, wobei das abgeschiedene Sulfat seiner größeren Löslichkeit wegen in warmem Wasser suspendiert mit Bichromat in das schwerlösliche Dianisidinchromat verwandelt wird. Aus dem K-Salz der <i>m</i> -Azobenzoldisulfosäure erhält man ebenso Benzidin-2, 8-disulfosäure .		
1205	DRP. 90 070 Ann. 207, 330; 207, 354	2, 10-Diaminodiphenyl  = C ₁₂ H ₁₂ N ₂ = 184.
Hydrazobenzol mit Salzsäure behandeln und das Benzidin mit Schwefelsäure abscheiden. Die Mutterlauge enthalten das Diphenylin , das zur Darstellung von Disazofarbstoffen nicht abgeschieden zu werden braucht. Lösung titrieren. Krystallisiert in Nadeln. Sch.-P. 45°, S.-P. 363°.		
1206	DRP. 95 060	4-Aminodiphenyl-10-oxaminsäure  = C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃ = 256.
100 T. Benzidin + 1500 T. Wasser + 200 T. Oxalsäure unter Rückfluß kochen. Wenn Probe in 70°—80° warmem, verdünntem Ammoniak völlig löslich ist, kalt absaugen, mit Wasser waschen. Auch in heißem Wasser völlig unlöslich; NH ₄ -Salz bildet weiße Blätter. Na-Salz ist unlöslich, als Gallerte aussalzbar.		

1207	DRP. 51 576	<p style="text-align: center;">4-Amino-10-diazodiphenylchlorhydrat</p> $\text{N}\equiv\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2\cdot\text{HCl} = \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Cl}_2 = 267.$ <p style="text-align: center;"> </p> <p>25,7 T. salzsaures Benzidin in 500 T. Wasser + 6 T. Eisessig lösen, unter Kühlung bei 10°—15° 6 T. Nitrit zusetzen. Braunen Niederschlag (Diazoaminodiphenyl $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4-\text{NH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \end{matrix}$) mit 100—200 T. Wasser und 30 T. Salzsäure 12—18 St. stehenlassen. Es entsteht eine Lösung von 4-Amino-10-diazodiphenylchlorhydrat, die unmittelbar weiter verwendet werden kann.</p>
1208	DRP. 95 060	<p style="text-align: center;">Diphenyl-4, 10-dioxaminsäure</p> $\text{COOH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH} = \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6 = 316.$ <p>J. B. 1860, 356. Oxalsaures Benzidin auf 200°—210° erhitzen. Enthält keine freie Aminogruppe.</p>
1209	DRP. 127 179	<p style="text-align: center;">4, 10-Disdialkylaminodiphenyl $\text{NR}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NR}_2.$</p> <p>Ber. 14, 2161; 17, 115; 24, 41</p> <p>Zur Gewinnung tertiärer Basen der Diphenylreihe oxydiert man tertiäre Basen der Benzolreihe mittels Schwefelsäure, und bei Gegenwart organischer Verbindungen, die bei 180°—220° Schwefelsäure leichter zu zersetzen vermögen, als die Ausgangsstoffe, bzw. mittels Schwefelsäure unter Zusatz von Quecksilber oder seinen Verbindungen bei der genannten Temperatur. Man erhält so Tetramethylbenzidin aus 100 T. Dimethylanilin, 0,3—1 T. Quecksilber und 300 T. Schwefelsäure bei 200°. Oder:</p> <p>100 T. Dimethylanilin in 300 T. Schwefelsäure lösen, bei 200°—210° 0,5—5 T. einer die Reaktion beschleunigende Substanz (Nitroderivate oder Aldehyde des Benzols, Naphthalins, ferner Diphenylamin oder Terpentinöl) zugeben und weitererhitzen, bis eine alkalisierte Probe kein Öl mehr abscheidet. In Wasser gießen und die Base mit Alkali ausfällen. Nach</p>
1210	Zus. DRP. 127 180	<p>eignen sich als Beschleuniger auch 0,1—3% Quecksilber oder ein Quecksilbersalz. Dabei entstehen jedoch zugleich bis zu 40% spritunlösliche komplexe Basen, die vom spritlöslichen Tetraalkylbenzidin (60%) getrennt werden. — Ebenso Tetraäthylbenzidin, Tetraäthylolidin, Tetramethylolidin usw.</p>
1211	DRP. 79 727	<p style="text-align: center;">4, 10-Tetrazodiphenyldiäthylamid</p> $\text{HO}\cdot\text{N}=\text{N}\rightarrow-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O} = 297.$ <p>Ber. 8, 148</p> <p>18,4 T. Benzidin in 44 T. Salzsäure (22°) (4 Mol.) + 500 T. Wasser lösen, Eis zusetzen, mit der konz. Lösung von 14 T. Nitrit (2 Mol.) diazotieren. Zu dieser Diazolösung 11 T. salzsaures Diäthylamin, gelöst in wenig Wasser, zufügen und die Mischung in eine kalte Lösung von 18 T. Soda eingießen, den tieforange gelben Niederschlag abfiltrieren, in Wasser lösen und aussalzen. In Lösungen oder feucht auch in kalten verdünnten Mineralsäuren haltbar. Die schwach alkalische Lösung gibt gekocht unter Stickstoffabspaltung 10-Oxy-4-diazodiphenyldiäthylamid $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Diese Tetrazodialphalyldialkylamine entstehen allgemein außer mit Benzidin auch mit Tolidin oder Anisidin oder Phenetid in bzw. Dimethylamin statt Diäthylamin.</p>
1212	DRP. 289 290	<p style="text-align: center;">Diphenylendihydrazin-Pyrazolonderivat</p> $\text{Pyraz}\cdot\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}\cdot\text{Pyraz}.$ <p>Aus 28,7 T. Diphenylendihydrazindichlorhydrat und 26 T. Acetessig- bzw. Oxallessigsäureäthylester bei Gegenwart von 150 T. Essigsäure (90%) und 30 T. kristallisiertem Acetat kochen, wenn das Hydrazin verschwunden, filtrieren. Das erhaltene Diphenylmethylpyrazolon schmilzt bei 300° bzw. die aus dem gebildeten Dipyrazolondicarbonsäureester erhaltene Carbonsäure über 320°.</p>
1213	DRP. 78 006	<p style="text-align: center;">Benzidintriazine</p> $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 = \text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{N}_8 = 590.$ <p style="text-align: center;"> </p> <p>21,1 T. des Kombinationsproduktes aus Tetrazodiphenyl und m-Phenylendiamin mit 11 T. Benzaldehyd, 22 T. konz. Salzsäure und 50 T. Eisessig im Wasserbade lösen, ver-</p>

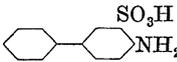
dünnen, filtrieren, die Base als hellgraues Pulver fällen. — Ebenso werden die Produkte aus Benzidin, Salicylsäure und m-Toluyldiamin oder anderen gemischten Körpern verarbeitet.

1214 **DRP. 52 661** **4-Amino-10-oxydiphenyl** $\text{OH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{NH}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO} = 135$.

Die Lösung von 4-Amino-10-diazodiphenylchlorhydrat [1207] mit 22 T. Schwefelsäure (66°) kochen, bis die Stickstoffentwicklung aufhört, mit überschüssiger Natronlauge versetzen, kalt filtrieren, Filtrat mit Salzsäure fällen, solange ein Niederschlag entsteht, das salzsaure Salz der Base abfiltrieren, pressen, mit der fünffachen Menge Spirit (96%) auskochen (Entfernung des beigemengten Diphenylalkohols), Rückstand aus schwach salzsaurem Wasser umkristallisieren. Kleine, farblose Blätter, in kaltem Wasser kaum löslich. Aus der wässrigen Lösung kristallisiert nach Sodazusatz die freie Base nach dem Erkalten aus. — Über die Herstellung von **2, 8-Dioxydiphenyl**, aus dem leicht zugänglichen Phenylbenzochinon-3-oxim , ferner die Darstellung des **3, 9-Diphenols** aus Benzidindisulfosäure durch Entamidieren und Kalischmelze



siehe Ber. 50, 596 u. 827.

1215 **DRP. 283 271** **4-Aminodiphenyl-3-sulfosäure**  $= \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S} = 249$.

In die mit 1 Äquiv. Nitrit versetzte Benzidin-3-sulfosäure bei 10°—15° eine 1/2-normale Lösung von 1—1 1/2 Äquiv. Essigsäure eintropfen lassen, gebildete Monodiazoverbindung absaugen, mit wenig Wasser anrühren, bei —5° unter Rühren die Lösung von 750 T. Zinnchlorür in 750 T. Salzsäure eintropfen lassen, oder durch Eintragen der Verbindung in die konz. Lösung von Natriumsulfit und folgende Zerlegung des hydrazonsulfosauren Salzes mit konz. Salzsäure das Hydrazin abscheiden, in die kochende Lösung von 500—600 T. Kupfersulfat in 5000 T. Wasser eintragen, nach Beendigung der Stickstoffentwicklung alkalisch stellen, Natriumsalzlösung von den Kupferoxyden absaugen und die Sulfosäure mit Säure ausfällen. Man kann die Diazogruppe auch durch Verkochen der Verbindung mit Alkohol abspalten. — Ebenso **4-Amino-10-oxydiphenyl-3-sulfosäure** durch Eintragen der diazotierten Benzidin-3-monosulfosäure in 24-grädige Schwefelsäure bei 85°—95°, ferner **4-Amino-10-cyandiphenyl-3-sulfosäure** durch Umkochen der Diazoverbindung mit der Lösung von 260 T. Kupfervitriol und 290 T. Cyankalium in 1 1/2 l Wasser, und **10-Äthylthio-4-aminodiphenyl-3-sulfosäure** durch Umkochen mit Xanthogenat.

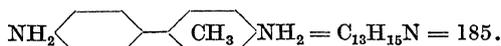
3. Diphenyl mit drei Substituenten.

$\text{CH}_3\text{---}4 \text{NH}_2\text{---}10 \text{NH}_2$	1216, 1217, 1218, 1773	$4 \text{NH}_2\text{---}10 \text{NH}_2\text{---OH}$	1222, 1223
$3 \text{CH}_3\text{---}4 \text{NH}_2\text{---}10 \text{NH}_2$	1218	$4 \text{NH}_2\text{---}10 \text{NH}_2\text{---OC}_2\text{H}_5$	1224
$10 \text{CN---}4 \text{NH}_2\text{---}3 \text{SO}_3\text{H}$	1215	$4 \text{NH}_2\text{---}10 \text{NH}_2\text{---SO}_3\text{H}$	1225
$\text{COCH}_3\text{---}4 \text{NH}_2\text{---}10 \text{NH}_2$	1219	$4 \text{NH}_2\text{---COCH}_3\text{---}10 \text{NH}_2\text{---COCH}_3\text{---SO}_3\text{H}$	1227
$2 \text{NO}_2\text{---}4 \text{NH}_2\text{---}10 \text{NH}_2$	1220	$4 \text{NH}_2\text{---}10 \text{OH---}3 \text{SO}_3\text{H}$	1215
$4 \text{NO}_2\text{---}2 \text{NH}_2\text{---}10 \text{NH}_2$	1221	$4 \text{NH}_2\text{---}10 \text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{---}3 \text{SO}_3\text{H}$	1215
$\text{NO}_2\text{---NH}_2\text{---NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$	1221		

1216 **DRP. 54 112**

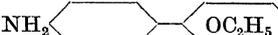
Ber. 23, 3222
DRP. 52 839

Methyl-4, 10-diaminodiphenyl



Das bei alkalischer Reduktion eines molekularen Gemenges von Nitrobenzol und o-Nitrotoluol erhaltene Basengemisch (z. B. aus 47 T. Nitrobenzol und 53 T. Nitrotoluol in 500 T. Spirit, mit Zinkstaub und Lauge) nach Entfernen des Spirits mit Salzsäure umlagern und 15 T. des Basengemenges zur Abtrennung des unlöslichen **Tolidins** (2,5 T.) zuerst mit 1000, dann nochmals mit 400 T. Wasser auskochen. Die Lösungen bei 25° auskristallisieren lassen, das ausgeschiedene **Benzidin** und **Methylbenzidin** abfiltrieren, im Filtrat mittels Schwefelsäure den größten Teil des Methylbenzidins als Sulfat abscheiden und aus dieser Ausscheidung durch Kochen mit Natronlauge das Methylbenzidin in Freiheit setzen.

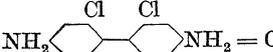
1217	DRP. 54 599 A. P. 429 350 E. P. 13 558/89	3-Methyl-4, 10-diaminodiphenyl: 10 T. Anilin in 42,5 T. Salzsäure (25%) gelöst, + 20 T. Eis, mit 7,8 T. Nitrit (96%) gelöst in 20 T. Wasser diazotieren. Diazolösung + 60 T. o-Toluidin 12 St. rühren, bis Probe mit überschüssiger Salzsäure erhitzt keinen Stickstoff mehr abspaltet. Mit Dampf das überschüssige o-Toluidin abtreiben, die braunen Krystalle des Gemenges von Aminoazobenzotoluol und o-Aminoazotoluol abfiltrieren; 10 T. dieses Gemenges in 100 T. Sprit (95%) + 12,5 T. Schwefelsäure (66°) lösen, kühlen und rühren, bei 0° 3,4 T. Nitrit (96%), gelöst in 4,5 T. Wasser, zusetzen, einige Stunden unter Kühlung weiterrühren, dann bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade erhitzen, mit Ligroin extrahieren, Ligroin abdestillieren, Rückstand mit überhitztem Dampf destillieren; es hinterbleibt Azobenzotoluol als orangefarbenes Öl. 10 T. dieses Öles in 20 T. Sprit (95%) warm lösen, langsam in eine Lösung von 26 T. Chlorzink in 60 T. Salzsäure (25%) einfließen lassen, auf dem Wasserbade unter Rückfluß bis zur Krystallabscheidung des m-Methylbenzidinchlorhydrates erwärmen, kalt filtrieren, Rückstand mit Salzsäure (25%) waschen, pressen; Kuchen in 60 T. warmem Wasser lösen, mit Zinkblech entzinnen, Filtrat mit einer Lösung von 20 T. Natriumsulfat in 40 T. Wasser fällen, das abgeschiedene benzidinsulfatfreie, jedoch o-m-Tolidinsulfat enthaltende m-Methylbenzidinsulfat pressen und trocknen. Die Base konnte kristallisiert noch nicht erhalten werden.
1218	Anm. E. 1840, Kl. 12 27. 10. 87 Ewer & Pick	<p style="text-align: center;">Benzidinhomologe</p> $\text{NH}_2 \text{---} \langle \text{R} \rangle \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---} \text{NH}_2; \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5 \text{ usw.}$ <p>1 Mol. normales oder basisches halogenwasserstoffsaures Benzidin mit 1—4 Mol. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Benzyl- usw. -alkohol auf Temperaturen über 250° erhitzen.</p>
1219	DRP. 56 971 Ber. 33, 662	<p style="text-align: center;">p-Diaminoacetyldiphenyl</p> $\text{NH}_2 \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---} \text{NH}_2 \quad \text{COCH}_3$ <p>5 T. Diacetylbenzidin, 7 T. Eisessig und 13 T. strengflüssige Phosphorsäure wie [347] 20 St. im Sandbade erhitzen, die Stickstoff-Acetylgruppen mit Salzsäure abspalten, evtl. vorhandenes Benzidin mit Schwefelsäure ausfällen, im Filtrat die Ketonbase mit Alkali abscheiden. Hellgelbes, amorphes, acetylierbares Pulver.</p>
1220	DRP. 72 867 DRP. 94 635 Ber. 23, 794	<p style="text-align: center;">2-Nitro-4, 10-diaminodiphenyl</p> $\text{NH}_2 \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---} \text{NH}_2 \quad \text{NO}_2$ $\text{NH}_2 \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---} \text{NH}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2 = 215.$ <p>Benzidin in Schwefelsäure lösen und mit 1 Äquiv. Salpetersäure + Schwefelsäure nitrieren.</p>
1221	Anm. F. 34 720, Kl. 12 q 22. 6. 12 Elberfeld	<p>4-Nitro-2, 10-diaminodiphenyl, erhaltbar durch Nitrieren des Diphenylins (2, 10-Diaminodiphenyls) nach den üblichen Methoden. — Über Nitroaminodiphenyloxaminsäuren siehe J. pr. 1908, 353.</p>
1222	DRP. 44 770 Zusatz zu DRP. 44 209	<p style="text-align: center;">Diaminooxydiphenyl</p> $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} = 200.$ <p>Durch Erhitzen der Diaminooxydiphenylsulfosäure mit Wasser über 100°.</p>
1223	DRP. 90 960 E. P. 25 136/97 F. P. 258 735	<p>10 T. Acetyl-Oxyazobenzol (Ber. 14, 2617), feinst zerrieben, bei höchstens 40° in 60 cm³ Zinnchlorürlösung — 40 T. SnCl₂ + 100 T. Salzsäure (38°) — eintragen. Nach 24 St. das Zinndoppelsalz scharf absaugen, pressen, in 20 T. Wasser lösen, mit Schwefelwasserstoff warm entzinnen, vom Zinn abfiltrieren, im Kohlensäurestrom eindampfen, mit verdünnter Schwefelsäure das Benzidin als Sulfat fällen. Wenn die filtrierte Lösung mit Schwefelsäure keine Fällung mehr gibt, partiell mit Natronlauge, völlig mit konz. Sodalösung neutralisieren. Teils krystallinische, teils harzige Fällung der Base. Aus Wasser oder Benzol umkrystallisieren, Sch.-P. 148°. Schwer nur in Benzol löslich. Die alkalische Lösung färbt sich braun. Mit je 2 Mol. Essigsäureanhydrid bzw. Aldehyd erhält man: das Diacetyl-derivat, Sch.-P. 269°; p-Nitrobenzaldehydderivat, orangefarbenes Pulver, Sch.-P. 218°; Salicylaldehydderivat, goldglänzende Blätter, Sch.-P. 206°—207°.</p>

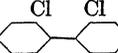
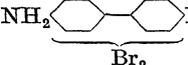
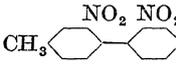
1224	DRP. 44 209 A. P. 380 067 E. P. 14 464/87	4, 10-Diaminoäthoxydiphenyl
	Ber. 20, 3171	 NH_2    $\text{NH}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O} = 245.$
		30,8 T. Äthoxybenzidinmonosulfosäure [1249] mit 100 T. Wasser im Autoklaven 6 St. auf 170° erhitzen, die Sulfogruppe wird abgespalten. Den Brei weißer Krystalle des Diaminoäthoxydiphenylsulfates abfiltrieren, evtl. mit Soda die in Wasser unlösliche freie Base abscheiden.
1225	DRP. 38 664 E. P. 3198/86 F. P. 174 814	4, 10-Diaminodiphenylsulfosäure
		 NH_2    $\text{NH}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{S} = 265.$
		1 T. Benzidinsulfat + 2 T. Monohydrat 1½ St. auf 170° erhitzen. In Wasser gießen, filtrieren, Rückstand in Alkali lösen, filtrieren, Filtrat mit Salzsäure oder mit Essigsäure fällen. Letzteres, wenn durch zu weitgehende Sulfierung Tri- und Tetrasulfosäuren gebildet wurden. Krystallinisch, auch in kochendem Wasser schwer löslich, in Spirit oder Äther unlöslich.
1226	DRP. 71 556	Wie [163]. Es entsteht Benzidinmonosulfosäure neben Benzidinsulfon [1254].
1227	DRP. 129 000	Diacetylbenzidinmonosulfosäure [628] aus Benzidinsulfosäure durch Diacetylieren mit Essigsäureanhydrid.

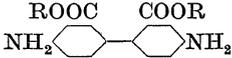
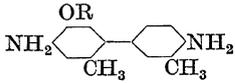
4. Diphenyl mit vier Substituenten.

4 (3) Cl—10 (9) Cl—2 NO ₂ —8 NO ₂ 1228	4 NH ₂ —10 NH ₂ —2 u. 8 N ₂ O 1244
Cl—Cl—4 NH ₂ —10 NH ₂ 1229, 1230	4 NH ₂ —10 NH ₂ —2 OR—8 OR 1204, 1245
2 Cl—8 Cl—4 N·Pyraz.—10 N·Pyraz. 1231	4 NH ₂ —10 NH ₂ —2 O·CH ₂ ·COOH
Br—Br—4 NH ₂ —10 NH ₂ 1232	—8 O CH ₂ COOH 1246
4 CH ₃ —10 CH ₃ —2 NO ₂ —8 NO ₂ 1233	[4 NHH—10 NHH—2 O·CH ₂ ·COOH
2 CH ₃ —8 CH ₃ —4 NH ₂ —10 NH ₂ 1204, 1216	—8 O·CH ₂ ·COOH] 2 mal Anhydr. 1246
CH ₃ —CH ₃ —NH ₂ —NH·CO·COOH 1234	4 NH ₂ —10 NH·CO·COOH—OCH ₃
2 CH ₃ —8 CH ₃ —4 NR ₂ —10 NR ₂ 1210	—OCH ₃ 1247
CH ₃ —COOH—4 NH ₂ —10 NH ₂ 1235	NH ₂ —NH ₂ —OH(R)—SO ₃ H 1248, 1249
2 COOH—8 COOH—3 NH ₂ —9 NH ₂ 1236	2 NO ₂ —8 NO ₂ —4 SO ₃ H—10 SO ₃ H 1250
4 COOH—8 (10) COOH—2 (10) NH ₂	4 NH ₂ —10 NH ₂ —2 SO ₃ H—8 SO ₃ H
—10 (8) NH ₂ 1237	1204, 1252, 1253, 1259
2 COOR—8 COOR—4 NH ₂ —10 NH ₂ 1238, 1239	4 NH ₂ —10 NH ₂ —2 u. 8 S 1251
CH ₃ —(4) NH ₂ —(10) NH ₂ —OR 1240	4 NH ₂ —10 NH ₂ —2 u. 8 SO ₂ 1226, 1254
2 NO ₂ —4 NO ₂ —8 NO ₂ —10 NO ₂ 1241, 1242	2 OH—4 OH—8 OH—10 OH 1255
NO ₂ —NO ₂ —4 N(CH ₃) ₂ —10 N(CH ₃) ₂ 1243	Isatinderivat 2139

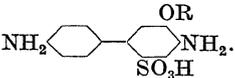
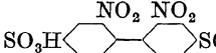
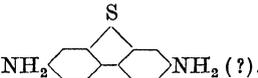
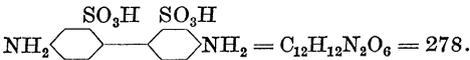
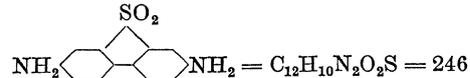
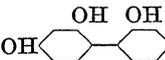
1228	DRP. 126 961 Lit. wie [1203]	Dichlordinitrodiphenyl C_{12}H_6 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right. = \text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 = 312.$
		Wie [1203]. Aus dem bei 115° schmelzenden p-Chlor-o-nitroanilin erhält man das 2, 3-Dinitro-4, 10-dichlordiphenyl . Bräunliche, in Spirit schwer, in Eisessig leicht lösliche Nadeln vom Sch.-P. 136°. Aus m-Chlor-o-nitroanilin erhält man auf gleiche Weise das 2, 3-Dinitro-3, 9-dichlordiphenyl . Gelbbraune Nadeln, Sch.-P. 170°.

1229	DRP. 94 410 E. P. 25 752/96 F. P. 265 155	Dichlor-4, 10-diaminodiphenyl
	Ber. 33, 3552	 NH_2    $\text{NH}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2 = 252.$
		In 26,8 T. Diacetylbenzidin in feinst verteilter Form (in 50—75 T. Schwefelsäure (90%) lösen und mit Eiswasser fällen), bei 0° 4 Mol. Chlorlauge einfließen lassen, wenn primäre Grünfärbung verschwunden, auf 40° erwärmen, ausgeschiedene sehr schwer lösliche Krystalle abfiltrieren. Zur Verseifung 3 St. mit der vierfachen Menge Salzsäure (20%) unter Rückfluß kochen, bis Probe in verdünnter Salzsäure völlig löslich ist, verdünnen, als salzsaures Salz aussalzen oder die freie Base durch überschüssiges Alkali

1230	Zus. DRP. 97 101 Ber. 14, 82	26,8 T. Diacetbenzidin in 55 T. Schwefelsäure (66°) lösen, mit 350 T. Eis in fein verteilter Form fällen, in 200 T. Salzwasser suspen dieren, nach Zusatz von etwas Eisendraht unter Kühlung Chlor einleiten, bis eine verseifte, tetrazotierte Probe mit Naphthionsäure keine Zu nahme nach Blaurot zeigt. Zur Verseifung: 1 T. Acetylverbindung mit 2 T. Schwefelsäure (50%) 2—3 St. kochen, die freie Base mit Alkali ausfällen.
1231	DRP. 289 290	2, 8-Dichlorbenzidin-Pyrazolonderivat  Pyraz. N  -  N · Pyraz. Wie [1212] aus dem betreffenden Dichlorbenzidin durch Tetrazotierung und Kondensation des Dichlordiphenyldihydrindichlorhydrates mit Acetessigester. Das erhaltene Dipyrazolon schmilzt unter Zersetzung bei 195°—200°.
1232	DRP. 97 101 Zusatz zu DRP. 94 410	Dibrom-4, 10-diaminodiphenyl  NH_2  -  $\text{NH}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_2 = 342$. 26,8 T. feinverteiltetes Diacetylbenzidin [1229] in 400 T. Wasser suspendieren, allmählich 300 T. unterbromigsaures Natrium (im Liter 160 g aktives Brom) zusetzen, den schwarzen Niederschlag mit verdünnter Sodalösung auskochen, die zurückgebliebene, gelbgefärbte Acetylverbindung wie [1229] verseifen. Leicht lösliche Salze. Ebenso erfolgt die Bildung des Dibrombenzidins in einem mit Bromdampf gesättigten Luftstrom.
1233	DRP. 126 961 Lit. wie [1203]	4, 10-Dimethyl-2, 8-dinitrodiphenyl  CH_3  -  $\text{CH}_3 = \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4 = 284$. Wie [1203] mit m-Nitro-p-toluidin (vom Sch.-P. 114°). Der Nitrokörper bildet gelbbraune, in Spirit schwer, in Eisessig oder Benzol leicht lösliche Krystalle vom Sch.-P. 139°.
1234	DRP. 95 060	Dimethylaminodiphenyloxaminsäure $\text{C}_{12}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} \end{array} \right. = \text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3 = 284$. Wie [1208] aus Tolidin. Das Na-Salz ist in Flocken abscheidbar.
1235	DRP. 145 063 DRP. 114 839	Diaminomethyldiphenylcarbonsäure $\text{C}_{12}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right. = \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} = 226$. 10 T. o-Nitrotoluol + 20 T. Natronlauge (50°) + 13 T. Eisenpulver auf 100° erhitzen. Wenn die Reduktion größtenteils beendet ist, mit Wasser auf 10° B _e verdünnen, so daß das Azoxytoluol beim Eisen ungelöst bleibt und die gebildete Tolylazobenzoessäure in Lösung geht; filtrieren, Filtrat ansäuern: blau schillernde Nadeln, Sch.-P. 148°. Das Na-Salz der Säure mit Natronlauge + Zinkstaub bis zur Entfärbung erwärmen, verdünnen, kalt mit verdünnter Säure die Hydrazoverbindung fällen, Sch.-P. 136°. Diese mit starker Salzsäure bis zur klaren Lösung auf 40° erwärmen, die klare Lösung von etwas ungelöster Azosäure abfiltrieren, das Filtrat mit Natronlauge neutralisieren und das rasch erstarrende ausgefallene Öl aus Wasser umkrystallisieren; weiße Nadelchen vom Sch.-P. 183°. Die Säuresalze sind in Wasser leicht, die Basensalze schwer löslich.
1236	DRP. 43 524 Ber. 8, 1609	Diaminodiphenyldicarbonsäuren $\text{C}_{12}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right. = \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4 = 272$. 3, 9-Diaminodiphenyl-2, 8-dicarbonsäure: In ein Gemisch von 1 T. o-Nitrobenzoessäure, 1 T. Natronlauge (40°) und 1 T. Wasser bei Siedehitze 1 T. Zinkstaub eintragen;

		wenn farblos, die Reduktionsmasse mit überschüssiger Salzsäure aufkochen, filtrieren; kalt kristallisiert das salzsaure Salz aus, filtrieren, Niederschlag in Ammoniak lösen, die o-Diaminodiphensäure mit Essigsäure fällen [1238]. Die m-Diaminodiphensäure gewinnt man nach Ann. 196, 1; 167, 144; Ber. 10, 75; Ann. 193, 133; 203, 95 [1238] aus Phenanthren über sein Chinon, Dinitrophenanthrenchlon und Dinitrodiphensäure oder nach Ber. 7, 1509 aus m-Nitrobenzoesäure.
1237	DRP. 69 541	4, 10-Diaminodiphenyl-2, 8-dicarbonsäure: 5 T. m-Nitrobenzaldehyd in 25 T. Natronlauge (40°) und 40 T. Wasser warm lösen, kochen, bis kalte Probe an Äther nichts mehr abgibt, 5 T. Zinkstaub zufügen (heftige Reaktion!), wenn entfärbt, langsam mit 36 T. roher Salzsäure sauer stellen, filtrieren. Im Rückstand ist neben überschüssigem Zink das schwer lösliche salzsaure Salz einer isomeren Diaminodiphenyldicarbonsäure (2, 10-Diaminodiphenyl-4, 8-dicarbonsäure oder 2, 8-Diaminodiphenyl-4, 10-dicarbonsäure). Das Filtrat mit Soda entzinken, filtrieren, Natriumacetat zugeben und mit Salzsäure die 4, 10-Diaminodiphenyl-2, 8-dicarbonsäure fällen.
1238	DRP. 41 819 Ann. 196, 1; 167, 144; 203, 95 Ber. 10, 75	4, 10-Diaminodiphenyl-2, 8-dicarbonsäureester  Salzsaures Salz der m-Diaminodiphensäure in Methylalkohol suspendieren, Chlorwasserstoffgas einleiten, bis Lösung eintritt. Methylalkohol abdestillieren, Rückstand in Wasser gießen, vom unlöslichen Produkt abfiltrieren, Filtrat fast zur Trockne dampfen, mit NH ₃ versetzen: Methylester scheidet sich in kleinen Öltröpfchen aus, unveränderte Diaminodiphensäure geht in Lösung. Harzige Öltröpfenmasse mit Wasser waschen, in Salzsäure lösen, ausäthern, salzsaures Salz als Harz fällen, Harz in Wasser lösen, mit Salzsäure den Ester als krystallinisches salzsaures Salz fällen. — Dinitrodiphensäureester (Ann. 196, 1; aus Sprit hellgelbe Krystalle, Sch.-P. 158°—160°) in Sprit lösen, ¼ Vol. konz. Ammoniak zufügen, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung einleiten, Sprit z. T. abdestillieren, vom Schwefel abfiltrieren, Sprit völlig verdampfen, Harz mit verdünnter Salzsäure erwärmen, wieder vom Schwefel abfiltrieren, im kalten Filtrat kristallisiert das salzsaure Salz des Esters aus.
1239	Anm. P. 3099, Kl. 22 13. 11. 86 L. Paul	Umlagerung der m-Azobenzoesäureester durch Kochen mit Zinn und Salzsäure. Mit Wasser verdünnen, mit Schwefelwasserstoff entzinnen, Lösung eindampfen, Rückstand in Wasser lösen, filtrieren. Aus dem Filtrat kristallisiert der Ester in feinen Nadeln.
1240	DRP. 42 006 Ber. 20, 3171	Methylalkoxydiaminodiphenyle C ₁₂ H ₆ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{OR} \end{array} \right.$ 21,2 T. Azobenzol-p-kresol in 5 T. Alkohol lösen, eine Lösung von 4 T. Ätznatron und 5 T. Chlormethyl zufügen und einige Stunden auf 100° erhitzen, Rückstand in Salzsäure lösen, 20 T. Zinnsalz zufügen und aus dem abgeschiedenen Zinndoppelsalz das Methylmethoxydiaminodiphenyl vom Sch.-P. 82° in bekannter Weise gewinnen. — Analog aus o-Azotoluol-p-kresol Dimethyl-methoxydiaminodiphenyl : 
1241	Anm. F. 13 650 1. 4. 01 Kl. 12 Höchst	Tetranitrodiphenyl C ₁₂ H ₆ $\left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right. = \text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_8 = 334.$ Chlordinitrobenzol + Kupferpulver in Naphthalin oder anderen hochsiedenden Lösungsmitteln auf 200° erhitzen. Vgl. Ber. 29, 1878 und 34, 2174.
1242	DRP. 129 147	m-Dinitrobenzidin tetrazotieren, Tetrazolösung in kochenden Sprit einlaufen lassen, 1 T. des erhaltenen 2, 8-Dinitrodiphenyls [1203] durch Eintragen in eine Mischung von 4 T. rauchender Salpetersäure und 3 T. Schwefelsäure nitrieren und wie üblich aufarbeiten. Auch nach Ber. 4, 405 erhaltbar aus p, p'-Dinitrodiphenyl. Sch.-P. roh 144°, aus Sprit (Soxhlet-Extraktion) weiße Krystalle, Sch.-P. 165°—166°.

1243	DRP. 126 165 Ber. 23, 795	<p style="text-align: center;">Dinitro-4, 10-dis-dimethylaminodiphenyl</p> $\text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \text{---} \text{N}(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4 = 330.$ <p style="text-align: center;">(NO₂)₂</p> <p>Tetramethylbenzidin (1 Mol.) in Schwefelsäure (66°) lösen und langsam 2 Mol. Kalisalpeter einrühren. Nach kurzer Zeit aufarbeiten; rote Krystalle vom Sch.-P. 231° evtl. filtrieren; wenn man jedoch nach 12 St. abermals mit 2 Mol. Kalisalpeter weiternitriert, resultiert Tetranitrotetramethylbenzidin.</p>
1244	Anm. E. 7699, Kl. 12 13. 3. 02 Epstein Ber. 24, 3084	<p style="text-align: center;">4, 10-Diaminodiphenylen-2, 8-azomonoxyd</p> $\text{NH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{N}_2\text{O}) \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{N}_2\text{O}) \text{---} \text{NH}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O} = 226.$ <p>o, o-Dinitrobenzidin mehrere Stunden mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelnatrium auf 130° erhitzen.</p>
1245	DRP. 38 802 J. pr. (2) 19, 381	<p style="text-align: center;">Diaminodialkyloxydiphenyle $\text{C}_{12}\text{H}_6 \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{OR} \\ \text{OR} \end{cases}$</p> <p>Nitrophenolmethyl-(alkyl)-äther alkalisch reduzieren, die erhaltenen Hydrazoverbindungen umlagern.</p>
1246	DRP. 55 506 J. pr. 20, 283, 145	<p style="text-align: center;">4, 10-Diaminodiphenyl-2, 8-diglykolsäureanhydrid</p> $\text{NH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH})_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH})_2 \text{---} \text{NH}_2 \text{ minus } 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6 = 330.$ <p>2 T. o-Nitrophenoxylessigsäure in 10 T. Wasser + 3 Vol.-T. Natronlauge (40°) lösen, kochend bei Luftabschluß abwechselnd in kleinen Mengen Zinkstaub und Natronlauge (40°) zusetzen, bis gerade farblos. Wenn entfärbt, sofort in überschüssige konz. Salzsäure gießen, erwärmen, bis der Zinkstaub gelöst ist, Ausscheidung kalt abfiltrieren, waschen, Produkt als Paste verarbeiten. Abgeschieden und getrocknet ist das Säureanhydrid ein weißes krystallinisches Pulver, Sch.-P. über 300°, in neutralen Lösungsmitteln fast unlöslich, in konz. Schwefelsäure farblos, in konz. warmer Natronlauge leicht löslich, krystallisiert kalt aus, wenn nur kurze Zeit erwärmt wurde. — Oder: 2 T. Azophenoxylessigsäure (oder die entsprechende Menge Azoxyverbindung) portionenweise in eine heiße Lösung von 3 T. Zinnchlorür und 9 T. Salzsäure (1,19) eintragen, so lange auf dem Wasserbade erwärmen, bis die rote Farbe des Niederschlages verschwunden ist und eine filtrierte Probe weitererhitzt keinen weißen Niederschlag mehr gibt. Mit Wasser verdünnen, filtrieren, Niederschlag waschen. — Das so erhaltene Anhydrid $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ gibt bei einstündigem Kochen mit der 2¹/₂-fachen Menge Natronlauge (40°) und der 2¹/₂-fachen Menge Wasser die 4, 10-Diaminodiphenyl-2, 8-diglykolsäure, die man beim Auszelen als Na-Salz gewinnt. Gibt mit verdünnten Säuren erhitzt oder bei längerem Stehen in konz. saurer Lösung das Anhydrid zurück.</p>
1247	DRP. 95 060	<p style="text-align: center;">4-Aminodimethoxydiphenyl-10-oxaminsäure</p> $\text{COOH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \text{---} \text{NH}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6 = 334.$ <p>Wie [1208] aus Dianisidin. Alle Derivate sind in Wasser bedeutend löslicher als eine der Aminodiphenyloxaminsäure.</p>
1248	DRP. 44 770 Zusatz zu DRP. 44 209	<p style="text-align: center;">Diaminoxydiphenylsulfosäure</p> $\text{NH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H}) \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H}) \text{---} \text{NH}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S} = 264.$ <p>Wie [1249, 1763] aus 30 T. benzolazo-phenolsulfosaurem Natrium. Entzinnte Lösung zur Krystallisation stark eindampfen.</p>

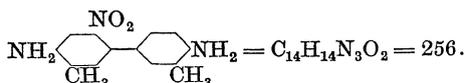
1249	DRP. 44 209 A. P. 380 067 E. P. 14 464/87 Ber. 20, 3171	Diaminoalkoxydiphenylsulfosäure  32,8 T. benzolazo-p-phenetolsulfosaures Natrium [1763] in wässriger Lösung mit einer Lösung von 19 T. Zinnchlorür in 40 T. Salzsäure reduzieren. Nach kurzer Zeit die entfärbte Lösung mit Zink oder Schwefelwasserstoff entzinnen; Base vorsichtig mit Soda oder Acetat ausfällen. Farblose Nadeln, in Wasser schwer löslich. Ebenso erhält man andere, z. B. den Isoamyläther.
1250	DRP. 126 961 Lit. wie [1203]	2, 8-Dinitrodiphenyl-4, 10-disulfosäure  $\text{SO}_3\text{H}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_{10} = 338.$ Diazoverbindung aus 20 T. 2-nitro-1-anilin-4-sulfosaurem Ammon langsam in eine kalte Lösung von 12 T. Cuprochlorid in 40 T. Salzsäure einfließen lassen. Heftige Stickstoffentwicklung. Die braune Lösung stark verdünnen, filtrieren, mit Schwefelwasserstoff das Kupfer entfernen und die gelbbraune Lösung zur Entfernung der Salzsäure wiederholt mit Wasser eindampfen. Es hinterbleibt die Disulfosäure als braune Masse, deren leicht lösliches K-Salz durch Neutralisation mit Pottasche entsteht.
1251	DRP. 33 795	Thiobenzidin  Molekulare Mengen Benzidin mit Schwefel auf 180°—200° erhitzen. Wenn Schwefelwasserstoffentwicklung beendet, mit verdünnter Salzsäure auskochen, Filtrat mit viel Wasser kochen, mit Ammoniak neutralisieren, kochend filtrieren. Thiobenzidin bleibt als gelbes Harz zurück. In Wasser unlöslich, in Spirit oder Äther leichter löslich.
1252	DRP. 43 100	4, 10-Diaminodiphenyldisulfosäure  $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_2-\text{NH}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6 = 278.$ 4, 10-Diaminodiphenyl-2, 8-disulfosäure: m-Nitrobenzolsulfosäure mit Zinkstaub alkalisch reduzieren, die erhaltene m-Hydrazobenzolsulfosäure mit Salzsäure umlagern, Benzidin-o-disulfosäure abscheiden.
1253	DRP. 44 779 Ber. 22, 2459; 23, 3625 [1225] trennen.	Pulvertrocken eingedampftes Gemenge von 50 T. Benzidinsulfat, genau 17,5 T. Monohydrat und Wasser (dünner Brei) auf Blechen in dünner Schicht 24 St. bei 200° backen. Schmelze mahlen, mit Kalk kochen, Kalksalz lösen, kalt mit Salzsäure schwach ansäuern, den grauweißen Niederschlag des Gemenges von Mono- und Disulfosäure nach Eigenschaften und Herstellungsmethode durch kurzes Erhitzen von Benzidin mit der doppelten Menge Oleum auf 170° (siehe Ber. 14, 300).
1254	DRP. 33 088 E. P. 1099/84 Ber. 14, 300	4, 10-Diaminodiphenyl-2, 8-sulfon  $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_2)-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_2)-\text{NH}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S} = 246.$ 1 T. Benzidin mit 3—4 T. Oleum (40%) im Wasserbad 1 St. erhitzen, bis aus Probe + Natronlauge kein Benzidin mehr ausfällt. In Wasser gießen, nach 24 St. filtrieren, Rückstand mit Natronlauge auskochen, filtrieren, gelben Rückstand heiß in verdünnter Salzsäure lösen, mit Natronlauge fällen. Gelb, amorph, auch in heißem Wasser schwer löslich, Sch.-P. über 300°. Schwefelsaures Salz in heißem, saurem Wasser leicht löslich.
1255	DRP. 90 341	2, 4, 8, 10-Tetraoxydiphenyl  $\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2-\text{OH} = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4 = 218.$ 4, 10-Dioxydiphenyl-2, 8-disulfosäure mit Ätzalkali verschmelzen. Sch.-P. des Di-resoreins 222°.

5. Diphenyl mit fünf Substituenten.

$\text{CH}_3-\text{CH}_3-\text{NO}_2-4 \text{ NH}_2-10 \text{ NH}_2$. . . 1256	$\text{CH}_3-4 \text{ NH}_2-10 \text{ NH}_2-\text{OR}-\text{SO}_3\text{H}$. . . 1257
$5 \text{ CH}_3-12 \text{ CH}_3-4 \text{ NH}_2-10 \text{ NH}_2-9 \text{ OR}$. 1240	$\text{CH}_3-4 \text{ NH}_2-10 \text{ NH}_2-2 \text{ u. } 8 \text{ SO}_3$. . . 1258
$\text{CH}_3-\text{CH}_3-4 \text{ NH}_2-10 \text{ NH}_2-\text{SO}_3\text{H}$. . . 1270	$4 \text{ NH}_2-10 \text{ NH}_2-\text{SO}_3\text{H}-\text{SO}_3\text{H}-\text{SO}_3\text{H}$. 1259
$\text{CH}_3-4 \text{ NH}_2-10 \text{ NH}_2-\text{OH}-\text{SO}_3\text{H}$. . . 1257	$\text{N}\cdot\text{Pyraz.}-\text{N}\cdot\text{Pyraz.}-\text{SO}_3\text{H}-\text{SO}_3\text{H}$. . . 1260

1256 **DRP. 81 036**

Ber. 25, 1032

Dimethylnitrodiaminodiphenyl

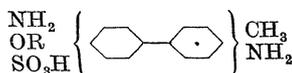
1 Mol. Tolidinsulfat, gelöst in Schwefelsäure (66°), unter Kühlung mit 1 Mol. Kalisalpeter oder der entsprechenden Menge Nitriersäure nitrieren. Die Nitrogruppe steht zur Aminogruppe in m-Stellung. Aus Sprit rote Nadeln, Sch.-P. 156°.

1257 **DRP. 44 209**

A. P. 380 067

E. P. 14 464/87

Ber. 20, 3171

Methyl-diamino-alkyloxydiphenylsulfosäure

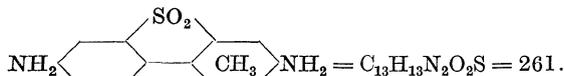
Wie [1249] aus toluolazo-alkyloxyphenyl-sulfosaurem Natrium. Zur Reduktion jedoch mit 8 T. Zinkstaub und Natronlauge erwärmen. — **Methyldiaminooxydiphenylsulfosäure** wird ebenso aus 31,4 T. toluolazophenolsulfosaurem Na erhalten und nach den Zusätzen [1222, 1248, 1257, 2809] und [1257, 1265, 1764, 1772] aufgearbeitet.

1258 **DRP. 53 436**Zusatz zu
DRP. 33 088

DRP. 27 954

DRP. 44 784

DRP. 52 839

Methyl-4, 10-diaminodiphenyl-2, 8-sulfon

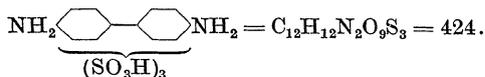
1 T. Diaminophenyltolylsulfat mit 4 T. Oleum (40%) 2 St. auf 80° erhitzen, auf Eis gießen, abgeschiedenes Sulfon abfiltrieren, mit Alkali behandeln, filtrieren, mit Sprit auskochen, Rückstand in Salzsäure lösen, mit Natronlauge fällen. Grüngelb, amorph; das salzsaure Salz krystallisiert in braunen Nadeln. Die Salze mit Wasser gekocht geben die Base.

1259 **DRP. 27 954**

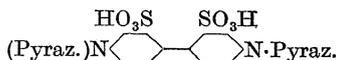
E. P. 1099/84

Ber. 22, 2469

Ann. 261, 311

4, 10-Diaminodiphenyltrisulfosäure

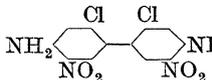
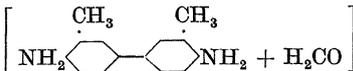
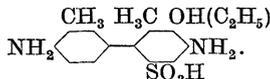
Neben der **Benzidindisulfosäure** und **-tetrasulfosäure** sowie einer **Mono- und Disulfosäure des Benzidinsulfons** beim ein-, auch mehrstündigen Erhitzen von Benzidin mit Oleum (auch Pyroschwefelsäure usw.) auf 170°—200°. In 20-fache Wassermenge gießen: Tri- und Tetrasulfosäure lösen sich (A, B), Mono- und Disulfosäure des Sulfons (C, D) ebenso wie Disulfosäure (E) bleiben als Rückstand zurück. Filtrieren, auswaschen. Trennung: A und B über Calcium- und Natriumsalze reinigen, Ba-Salze bilden; jenes von A ist leicht, jenes von B schwer löslich. C, D, E mit heißem Wasser wiederholt auskochen: D löslich, aussalzen, Rückstand C und E in kochendem Wasser lösen, mit Calcium- oder Bariumcarbonat die löslichen, z. B. Ba-Salze bilden. Vom Baryt abfiltrieren, gibt beim Erkalten im Filtrat gelbe Krystalle von C, Mutterlauge eingedampft und ausgesalzen gibt E. D am wertvollsten, aus C darstellbar durch weiteres Erhitzen mit zwei- und mehrfacher Menge Oleum auf 170° und mehr.

1260 **DRP. 289 290****Benzidin-o, o-disulfosäure-Pyrazolonderivate**

Wie [1212] über die Hydrazinsulfosäure.

6. Diphenyl mit sechs Substituenten.

Cl—Cl—3 CH ₃ —9 CH ₃ —4 NH ₂ —10 NH ₂	1261
2 Cl—8 Cl—5 NO ₂ —11 NO ₂ —4 NH ₂ —10 NH ₂	1263
3 CH ₃ —9 CH ₃ —4 NH ₂ —10 NH ₂ Formaldehydprod.	1264
CH ₃ —CH ₃ —4 NH ₂ —10 NH ₂ —OH(R)—SO ₃ H	1265
3 CH ₃ —9 CH ₃ —4 NH ₂ —10 NH ₂ —6 u. 12 S	1266
3 CH ₃ —9 CH ₃ —4 NH ₂ —10 NH ₂ —6 u. 12 SO ₂	1267
3 CH ₃ —9 CH ₃ —4 NH ₂ —10 NH ₂ —SO ₃ H—SO ₃ H	1268—1271
3 CH ₃ —4 NH ₂ —10 NH ₂ —6 u. 12 SO ₂ —SO ₃ H	1272
2 NO ₂ —6 NO ₂ —NO ₂ —NO ₂ —4 NR ₂ —10 NR ₂	1243
4 NH ₂ —10 NH ₂ —5 OR—11 OR—2 SO ₃ H—6 SO ₃ H	1273, 1274
4 NH ₂ —10 NH ₂ —6 u. 12 SO ₂ —SO ₃ H—SO ₃ H	1275
4 NH ₂ —10 NH ₂ —2 SO ₃ H—8 SO ₃ H—SO ₃ H—SO ₃ H	1259, 1276

1261	DRP. 82 140 M. f. Ch. 22, 490	Dichlor-dimethyl-diaminediphenyle $C_{12}H_4 \begin{cases} Cl \\ Cl \\ CH_3 \\ CH_3 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{cases} = C_{14}H_{14}N_2Cl_2 = 280.$ <p>In 30 T. o-Nitrotoluol 1,5 T. sublimiertes Eisenchlorid lösen, im Wasserbad vorwärmen, bis zur Gewichtszunahme von 8,4 T. raschen Chlorstrom durchleiten, Luft einblasen, Natronlauge zusetzen, 6-Chlor-2-nitrotoluol mit Wasserdampf abblasen; öliges Destillat in Wasser lösen, mit Zinkstaub, Natronlauge und etwas Sprit reduzieren, die so erhaltene Hydrazoverbindung mit Salzsäure umlagern. Aus Benzol hellbraune Krystalle, Sch.-P. 202°, in Wasser fast unlöslich, in organischen Lösungsmitteln löslich; das salzsaure Salz ist in salzsäurehaltigem Wasser kaum löslich, weiße Nadeln. — Eine isomere Verbindung entsteht nach Ber. 21, 746 beim Chlorieren des Diacettolidins (Ber. 5, 236).</p>
1262	DRP. 97 101 Zusatz zu DRP. 94 410 Ber. 21, 746	Wie [1230] aus Diacettolidin (Ber. 5, 236) vom Sch.-P. 306. Das aus dem Diacetylprodukt erhaltene Dichlortolidin färbt sich an der Luft dunkel, ist in Wasser unlöslich, in organischen Solvenzien leicht löslich. Sch.-P. 290°.
1263	DRP. 229 029 Zusatz zu DRP. 226 241	Dichlordinitro-4, 10-diaminodiphenyl  $NH_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(Cl)_2(NO_2)_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(Cl)_2(NO_2)_2 \text{---} NH_2 = C_{12}H_8N_4O_4Cl_2 = 342.$ <p>Diacetyl-m, m'-dichlorbenzidin mit Salpetersäure (2 Mol.) nitrieren und das Produkt verseifen.</p>
1264	DRP. 96 104 E. P. 5143/94 DRP. 66 737	Kondensprod.: 3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenyl u. Formaldehyd  $\left[\text{NH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(CH_3)_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(CH_3)_2 \text{---} NH_2 + H_2CO \right] \text{Anhydr.}$ <p>21,2 T. Tolidin in 200 T. Schwefelsäure lösen, kalt langsam 11,25 T. Formaldehyd (40%) zufließen lassen, nach 12-stündigem Stehen auf 300 T. Eis gießen, Sulfat filtrieren, mit kaltem Wasser waschen, Base zur Reinigung in Salzsäure lösen, Chlorhydrat mit überschüssiger Salzsäure fällen. Base aus Sprit oder Benzol umkrystallisieren; weiße Nadelchen, Sch.-P. 216°.</p>
1265	DRP. 45 827 Zusatz zu DRP. 44 209	2, 9-Dimethyl-4, 10-diamino-3-oxydiphenyl-6-sulfosäure (Äthyläther)  <p>Aus o-Kresoläther-p-sulfosäure wie [1763]. In diese Sulfosäuren des Diaminooxy-tolidyls werden dann zur Bildung der Phenoläther Alkylreste eingeführt.</p>

1266	DRP. 38 795	3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenyl-6, 12-sulfid
		Wie [1251] aus Tolidin.
1267	DRP. 44 784	3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenyl-6, 12-sulfon
		1 T. Tolidinsulfat und 4 T. Oleum (40%) 2 St. auf 80° erhitzen, auf Eis gießen, Sulfon-sulfat abpressen, mit Alkali in die freie Base überführen, filtrieren, mit Sprit auskochen (Tolidinentfernung), Rückstand in Salzsäure lösen, mit Natronlauge fällen. Sulfat in quantitativer Ausbeute, gelbgrün, amorph, in verdünnter Salzsäure heiß löslich, kalt kristallisiert das salzsaure Salz in braungelben Nadeln aus.
1268	Anm. A. 24 478, Kl. 12 q 22. 8. 13 Geigy	m-Tolidindisulfosäure
		Im Gegensatz zum o-Tolidinprodukt in einheitlicher Form erhaltbar durch Sulfurierung des 3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenyls mit gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure. Liefert eine einheitliche, schön kristallisierende Tetrazoverbindung.
1269	DRP. 29 957	3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenyldisulfosäure
		o-Nitrotoluol bei 105° mit 3 T. Oleum sulfieren, die erhaltene Nitrosulfonsäure z. B. elektrolytisch reduzieren, Aminsäure umlagern. Ausbeute an Tolidindisulfosäure 50—60%. Vgl. Anm. A. 24 478 Kl. 12 q.
1270	DRP. 44 779	Wie [1253] durch Erhitzen von Tolidinsulfat auf 220°. Trennung des Gemenges von Mono- und Disulfosäure: Die Tolidinmonosulfosäure ist in schwach essigsaurer Lösung unlöslich, die Disulfosäure löslich und wird daher erst mit Mineralsäuren abgeschieden. Die Monosulfosäure ist in Wasser (auch heißem) kaum löslich, man erhält sie bei wiederholtem Ausfällen mit Salzlösung als körnigen Niederschlag. Die Disulfosäure dagegen ist leichter in Wasser löslich, kristallisiert aus heißen, gesättigten Lösungen beim Erkalten aus. Die Salze der Monosulfosäure haben geringes, jene der Disulfosäure ausgeprägtes Krystallisationsvermögen.
1271	DRP. 50 140 Zusatz zu DRP. 48 709 Ber. 22, 2474	Wie [1252]. o-Nitrotoluol-m-sulfosäure alkalisch reduziert gibt Tolidin-o-disulfosäure , d. i. 3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenyl-5, 11-disulfosäure.
1272	DRP. 53 436	3-Methyl-4, 10-diaminodiphenyl-6, 12-sulfonsulfosäure
		Rohe Schmelze von [1258] auf 120°—170° erhitzen, bis Probe in verdünntem Alkali löslich ist; auf Eis gießen, das abgeschiedene Gemenge der Sulfosäuren in Alkali lösen, Filtrat mit Essigsäure schwach sauer stellen. Nach 24 St. scheidet sich die Monosulfosäure fast völlig ab. Im Filtrat die Disulfosäure mit Salzsäure fällen. Operation wiederholen. Die Monosulfosäure ist in kochendem Wasser schwer, die Disulfosäure leicht, beide sind in Alkali gelb löslich.

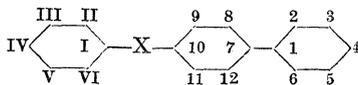
1273	DRP. 172 106 F. P. 359 214 Ber. 14, 300; 22, 2459; 22, 2473	4, 10-Diamino-5, 11-dimethoxydiphenyl-2, 8-disulfosäure
		$\text{NH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_2(\text{OCH}_3)_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_2(\text{OCH}_3)_2 \text{---} \text{NH}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2 = 404.$
		25 T. Di-o-anisidinbase (97,3%) bei höchstens 4° in 100 T. Oleum (10%) eintragen, auf 20°—25° erwärmen, auf Eis gießen, kalken, mit Soda aus dem Kalk das Na-Salz herstellen, das schwer löslich ist und sich in glänzenden Blättchen ausscheidet. Freie Säure aus der Na-Salzlösung mit viel Mineralsäure oder Kochsalz ausfällen. Nach
1274	Zus. DRP. 174 497	ebenso 4, 10-Diamino-5, 11-disäthoxydiphenyl-2, 8-disulfosäure . Das Na-Salz ist ebenfalls schwer, die freie Säure leicht löslich.
1275	DRP. 33 088 E. P. 1099/84 Ber. 14, 300; 22, 2469 DRP. 27 954	4, 10-Diaminodiphenyl-6, 12-sulfondisulfosäure
		$\text{NH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_2)_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_2)_2 \text{---} \text{NH}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2 = 374.$
		1 T. schwefelsaures Benzidin mit 4 T. Oleum (40%) im geschlossenen Gefäß 1 St. auf 100° erhitzen (Sulfon [1254]), dann auf 150° weitererhitzen, bis das Sulfon verschwunden und Probe in kochendem Wasser leicht löslich ist und mit Basen kein gelber Niederschlag entsteht. In Wasser gießen, Benzidinsulfondisulfosäure filtrieren, nach [1259] reinigen.
1276	DRP. 27 954 Ber. 22, 2466	4, 10-Diaminodiphenyl-tetrasulfosäure
		$\text{NH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_2(\text{SO}_3\text{H})_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_2(\text{SO}_3\text{H})_4 \text{---} \text{NH}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_4 = 476.$
		Siehe [1259]: Gewinnung von Benzidinsulfosäuren.

7. Diphenyl mit sieben (acht) Substituenten.

- 3 CH₃—9 CH₃—4 NH₂—10 NH₂—6 u. 12 SO₂—SO₃H 1277
- 3 CH₃—4 NH₂—10 NH₂—6 u. 12 SO₂—SO₃H—SO₃H 1272
- 3 CH₃—9 CH₃—4 NH₂—10 NH₂—6 u. 12 SO₂—SO₃H—SO₃H 1277

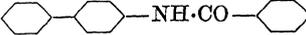
1277	DRP. 44 784 DRP. 27 954 DRP. 33 088	3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenyl-6, 12-sulfonsulfo- und -disulfosäure
		$\text{NH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{SO}_2)_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{SO}_2)_2 \text{---} \text{NH}_2.$
		Tolidinsulfon [1267] mit Oleum auf 120° oder die bei 80° erhaltene Tolidinsulfon-schmelze weiter auf 120° erhitzen, bis Probe in verdünntem Alkali löslich ist. In Wasser gießen. Das Gemenge der Mono- und Disulfosäure fällt aus. Trennung: Die Monosulfosäure wird aus ihren Salzen mit Essigsäure ausgeschieden, die Disulfosäure nicht. Salze beider gelb, aussalzbar. Freie Monosulfosäure in kochendem Wasser unlöslich, Disulfosäure löslich.

8. Diphenyl und ein Benzolrest.



- 3 CH₃—9 CH₃—4 NH₂—10 NH·CH₂·C₆H₄(NH₂) 1278
- 3 CH₃—9 CH₃—4 NH₂—10 NH·CH₂·C₆H₃(NH₂)(NH₂) 1279
- 3 CH₃—9 CH₃—4 NH₂—10 NH·CH₂·C₆H₃(NH₂)(OH) 1280

4 NH ₂ -OCH ₃ -OCH ₃ -10 NH-CH ₂ -C ₆ H ₄ (NH ₂)	1278
4 NH ₂ -OCH ₃ -OCH ₃ -10 NH-CH ₂ -C ₆ H ₃ (NH ₂)(NH ₂)	1279
4 NH ₂ -OCH ₃ -OCH ₃ -10 NH-CH ₂ -C ₆ H ₃ (NH ₂)(OH)	1280
4 NH ₂ -10 NH-CO-C ₆ H ₅	1281
3 CH ₃ -9 CH ₃ -4 NH ₂ -10 NH-CO-C ₆ H ₅	1281
4 NH ₂ -10 NH-C ₆ H ₃ (NO ₂)(SO ₃ H)	1282
4 NH ₂ -10 NH-C ₆ H ₃ (NH ₂)(SO ₃ H)	1282
4 NH ₂ -10 N:C ₆ H ₄ :O	1283
3 NH ₂ -4 OH(R)-6 N:N-C ₆ H ₅	1290

 subst. 417

1278 **DRP. 72 431**
Zusatz zu
DRP. 66 737
Vgl. Ber. d. ind.
Ges. Mühl. 75, 43

Kondensationsprodukte von: Formaldehyd mit 3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenyl und Aminobenzol

$$\left[\text{CH}_2\text{O} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \text{NHH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NH}_2 \\ \text{H} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH}_2 \end{array} \right] \text{Anh.}$$

Wie [1287] aus Anilin, Tolidin und Formaldehyd. Sch.-P. 50°—55°. — Ebenso die Verbindung aus Dianisidin, Anilin und Formaldehyd. Sch.-P. 75°—80°.

1279 **DRP. 74 386**
Zusatz zu
DRP. 66 737

Formaldehyd mit 3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenyl und 1, 3- oder 1, 4-Diaminobenzol

$$\left[\text{CH}_2\text{O} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \text{NHH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NH}_2 \\ \text{NHH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH}_2 \end{array} \left(\text{oder } \text{NHH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH}_2 \right) \right] \text{Anh.}$$

Wie [1287] aus Tolidin, (Anisidin), m- oder p-Phenylendiamin und Formaldehyd. Sch.-P. unscharf über 130°.

1280 **DRP. 74 642**
Zusatz zu
DRP. 66 737

Formaldehyd mit 3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenyl und 1-Amino-2-oxybenzol

$$\left[\text{CH}_2\text{O} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \text{NHH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \\ \text{NHH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right] \text{Anh.}$$

Wie [1287]. Sch.-P. über 75°. Bei 100° Zersetzung. — Statt Tolidin ebenso Anisidin.

1281 **DRP. 60 332**

4-Amino-10-benzoyliminodiphenyl

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---NH---C}_6\text{H}_4\text{---C}_6\text{H}_4\text{---NH}_2 = \text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} = 288.$$

10 T. Benzidin in 400 T. Toluol gelöst mit 7 T. Benzoylchlorid unter Rückfluß auf 100° erhitzen. Nach 2—3 St., wenn das Benzoylchlorid verschwunden ist, Toluol abdestillieren, Rückstand in 200 T. Wasser + 5 T. Salzsäure (21°) lösen, filtrieren, mit 100 T. Wasser waschen, Rückstand mit verdünntem Ammoniak digerieren, mit viel Wasser waschen, Rückstand im Extraktionsapparat mit Sprit ausziehen, wobei etwas **Dibenzoylbenzidin** zurückbleibt. In Wasser und Äther unlöslich, in Schwefelkohlenstoff, Sprit oder Benzol schwer löslich. Aus Sprit, Sch.-P. 203°—205°. Das salzsaure Salz ist in Wasser unlöslich. — Ebenso **Mono- u. Dibenzoyltolidin**. Aus Sprit; Sch.-P. 198°—200°.

1282 Anm. A. 4667,
Kl. 12
31. 8. 96
Berlin
F. P., 255 157
DRP. 97 105
DRP. 86 250

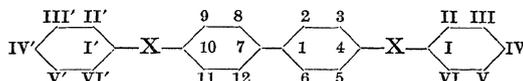
4-Amino-10-iminodiphenyl-IV-aminobenzol-II-sulfosäure

$$\text{NH}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---NH---C}_6\text{H}_4\text{---C}_6\text{H}_4\text{---NH}_2 = \text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S} = 355.$$

184 T. Benzidin mit 27,8 T. 1-Chlor-4-nitro-2-benzolsulfosäure (als Na-Salz) in heißem Sprit (50%) lösen, 6 St. im Autoklaven auf 150° erhitzen, in Wasser lösen, aussalzen, 4,08 T. braune Krystalle des Na-Salzes der **Benzidin-4-nitrobenzol-2-sulfosäure** mit 5 T. Schwefelnatrium reduzieren. Die schmutzigrüne Lösung gibt kalt das Na-Salz der Aminosäure; vollends aussalzen, graue Flocken filtrieren, mit Essigsäure die freie Sulfosäure darstellen.

1283	Anm. W. 44 546, Kl. 12 q 27. 2. 14 Weil	Indophenolartige Oxydationsprodukte aus p-freien Phenolen oder Naphtholen mit Benzidin oder dessen Methylhomologen in wässriger, alkalischer oder neutraler Flüssigkeit.
------	--	--

9. Diphenyl und zwei Benzolreste.



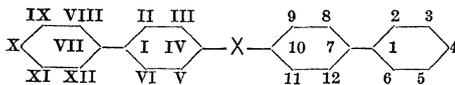
4 NH·CO·C ₆ H ₅ —10 NH·CO·C ₆ H ₅	1281
4 NH·CH ₂ ·C ₆ H ₄ (NO ₂)—10 NH·CH ₂ ·C ₆ H ₄ (NO ₂)	1284
4 NH·CH ₂ ·C ₆ H ₄ (NH ₂)—10 NH·CH ₂ ·C ₆ H ₄ (NH ₂)	1284
3 CH ₃ —9 CH ₃ —4 NH·CH ₂ ·C ₆ H ₄ (NO ₂)—10 NH·CH ₂ ·C ₆ H ₄ (NO ₂)	1285
3 CH ₃ —9 CH ₃ —4 NH·CH ₂ ·C ₆ H ₄ (NH ₂)—10 NH·CH ₂ ·C ₆ H ₄ (NH ₂)	1285
3 CH ₃ —9 CH ₃ —4 NH·CO·C ₆ H ₅ —10 NH·CO·C ₆ H ₅	1281
4 N:N·C ₆ H ₄ (NH ₂)—10 N:N·C ₆ H ₄ (NH ₂) (Homologe)	1286, 1766
4 NH·SO ₂ ·C ₆ H ₄ ·(CH ₃)—10 NH·SO ₂ ·C ₆ H ₄ ·(CH ₃)	1801
2 NO ₂ —4 NH·SO ₂ ·C ₆ H ₄ (CH ₃)—10 NH·SO ₂ ·C ₆ H ₄ (NH ₂)	1801

1284	DRP. 53 282	IV, IV'-Diamino-dis-benzyl-4, 10-diimidodiphenyl Ber. 6 1056 $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{—NH—C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH—CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 = \text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4 = 394.$ 18,4 T. Benzidin + 34 T. p-Nitrobenzylchlorid + 70 T. Wasser unter Rückfluß 3—4 Tage auf 100° erhitzen. Krystallmehl (Dinitrodibenzylbenzidin) filtrieren, Rückstand zweimal mit verdünnter Salzsäure auskochen, filtrieren, Rückstand mit 35 T. Zinn + 155 T. Salzsäure reduzieren, Produkt in Wasser gießen, filtrieren, mit Zink entzinnen. Die so erhaltene Lösung der Diaminobase darf mit Schwefelsäure keinen Niederschlag von Benzidinsulfat geben. Eigenschaften wie [1285].
------	--------------------	--

1285	DRP. 53 282	IV, IV'-Diamino-dis-benzyl-3, 9-dimethyl-4, 10-diimidodiphenyl Ber. 6, 1056 $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{—NH—C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{—C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{—NH—CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}_2 = \text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_4 = 424.$ Wie [1284] über das Dinitrodibenzyltolidin . Weißes Pulver, in Sprit leicht, in Wasser schwer löslich. Das salzsaure Salz ist in Wasser und, zum Unterschiede von Benzidin, auch in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich. Das Sulfat ist aus der Spritlösung der Base (nicht aus der wässrigen Lösung!) durch Fällung mit Schwefelsäure erhaltbar; getrocknet ist es sehr schwer löslich.
------	--------------------	--

1286	DRP. 42 227 und Zus. DRP. 43 486	IV, IV'-Diamino-4, 10-dis-azobenzol-diphenyl und Homologe $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{—N}=\text{N—C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 = \text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_6 = 392.$ Durch Kuppeln von diazotiertem Benzidin oder Homologen (in schwefelsaurer Lösung) mit Anilin und Umlagerung der Dis-Diazoverbindung bei Gegenwart von Anilin und salzsaurem Anilin (in der Wärme angeblüht als Paste erhalten).
------	--	---

10. Zwei Diphenylreste.



4 NH ₂ —10 NH·CH ₂ ·NH·C ₆ H ₄ ·C ₆ H ₄ (NH ₂)	1287, 1288
3 CH ₃ —9 CH ₃ —4 NH ₂ —10 NH·CH ₂ ·NH·C ₆ H ₃ ·C ₆ H ₃ (CH ₃) (CH ₃) (NH ₂)	1287
4 NH ₂ —3 OR—9 OR—10 NH·CH ₂ ·NH·C ₆ H ₃ ·C ₆ H ₃ (NH ₂) (OR) (OR)	1288
4 NH ₂ —10 NH ₂ —2 NH·S·IX·NH·C ₆ H ₃ ·C ₆ H ₄ (NH ₂) (NH ₂)	1289

1287	DRP. 66 737 F. P. 220 724 Ber. 11, 831	Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit 3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenyl und mit 4, 10-Diaminodiphenyl $\left[\text{CH}_2\text{O} + 2 \left(\text{NHH} \begin{array}{c} (\text{CH}_3) \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ (\text{CH}_3) \end{array} \text{—} \begin{array}{c} (\text{CH}_3) \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ (\text{CH}_3) \end{array} \text{NH}_2 \right) \right] \text{Anh.}$ 21,2 T. Tolidin + 24,8 T. basisches, salzsaures Tolidin + 10 T. Sprit als Paste mit 7,5 T. Formaldehyd (40%) verreiben, 12 St. stehenlassen, die graugrüne Masse auf dem
------	---	--

Wasserbade 12 St. erwärmen; die zuerst dünne Masse wird dick, harzig und schließlich zu grünem Pech. Kalt pulverisieren, Pulver mit etwas mehr als der theoretischen Menge verdünnter heißer Schwefelsäure extrahieren, vom Tolidin filtrieren, im Filtrat mit Soda das harzige, erstarrende Produkt fällen. Beginnt bei 60°—65° zu sintern, bei 85°—90° ist alles geschmolzen. Leicht in Spirit, kaum in Benzol löslich, in Äther unlöslich. Die Salze sind leicht löslich. Nach

1288

Zus.
DRP. 68 920

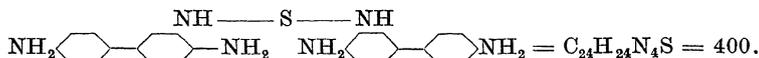
wird ebenso die Benzidin-formaldehydverbindung vom unscharfen Sch.-P. zwischen 84° und 100°, und ferner das Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit 3,9-Dimethoxy-4,10-diaminodiphenyl vom Sch.-P. 75—90° erhalten.

1289

DRP. 86 096

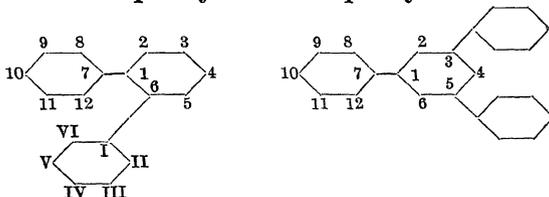
Lit wie [1879]

4, 10, IV, X-Tetramino-dis-diphenyl-II, 8-disimidosulfid



Wie [1879] Kleine Blättchen. Schmilzt unter Schwarzfärbung bei 190°.

11. Triphenyl und Triphenylbenzol.



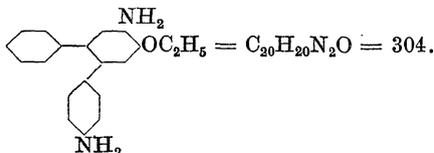
3 NH₂—4 OH(R)—6 C₆H₄·NH₂ 1290
3 C₆H₅—5 C₆H₅ 1291

1290

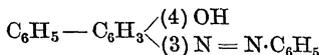
DRP. 58 295

DRP. 44 209

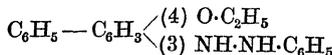
6-(IV-Aminophenyl)-3-amino-4-äthoxydiphenyl



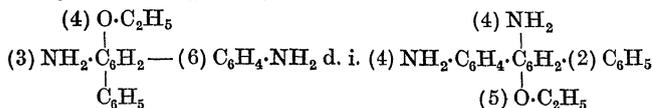
10 T. p-Oxydiphenyl (nach [1849] oder durch Verschmelzen von Diphenylsulfosäure mit Ätzalkali) in 200 T. Wasser + 4,5 T. Natronlauge lösen, kalt eine Diazolösung aus 5,5 T. Anilin + 20 T. Salzsäure + 100 T. Wasser + 4,1 T. Nitrit zusetzen, den ausgeschiedenen Azokörper



filtrieren, pressen, trocknen, in 2,5 T. Natronlauge + 80 T. Spirit lösen, mit 7,5 T. Brommethyl oder 6,2 T. Bromäthyl 1 St. auf 50° erwärmen. Kalt rote Nadeln des alkylierten Azokörpers filtrieren, mit einer Lösung von 20 T. Chlorzink in 40 T Salzsäure übergießen; die entstandene Hydrazoverbindung



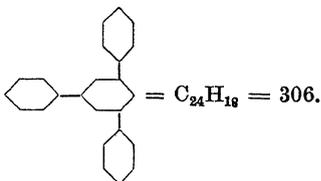
wird durch die vorhandene Salzsäure in den weißen Krystallbrei von Phenyläthoxybenzidin = (Äthoxydiaminotriphenyl)



übergeführt. Zinnhaltige Mutterlauge filtrieren, Salz in sehr wenig heißem Wasser lösen, filtrieren, mit Glaubersalz fällen. — Das Sulfat ist in heißem Wasser leichter löslich als das Benzidinsulfat, die salzsauren Salze sind sehr schwer löslich. Die Basen sind aus wässerigen Salzlösungen mit Ammoniak in weißen Flocken fällbar, in Wasser unlöslich, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

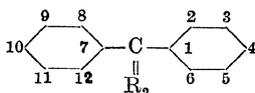
1291 **DRP. 250 236**
 Z. Bl. 1900, II, 255
 Ber. 31, 1020

1, 3, 5-Triphenylbenzol



Wie [129] aus Acetophenon und 1% Jod bei 180°—190° Sch.-P. des Produktes 169°—170°.

III. Benzolreste durch —C— verbunden.

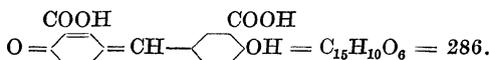


1. $R_2 = H$ (ein Kern chinoid).

3 COOH—9 COOH—4 OH—10:O 1292
 5 CH₃—11 CH₃—3 COOH—9 COOH—4 OH—10:O 1292

1292 **DRP. 223 337**
 und
DRP. 231 992
 Ber. 31, 148

4-Oxyphenyl-7-methyliden-10-chinon-3, 9-dicarbonsäure und Homologe



Durch Oxydation von Methylendisalicylsäure bzw. Methylendi-o-kresotinsäure in konz. schwefelsaurer Lösung mit der berechneten Menge nitroser Schwefelsäure. Gelb-rotes Pulver der **Formaurindicarbonsäure** aus Aceton. (Ber. 31, 148.)

2. $R_2 = H_2$.

a) Diphenylmethan unsubstituiert und mit einem Substituenten.

Unsubstituiert 1293, 1363 | 4 NH₂ 1294
 4 CH₃ 23 | 4 OH 454, 1295

1293 **DRP. 281 802**

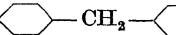
Diphenylmethan = C₁₃H₁₂ = 168.

12,6 T. Benzylchlorid, 47 T. Benzol und 0,3 T. Phosphorpentoxyd 7 St. auf 230° erhitzen, Produkt unter vermindertem Druck destillieren. Ausbeute 80%.

1294 Anm. F. 4927,
 Kl. 22
 25. 9. 90
 Elberfeld

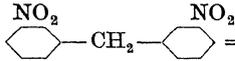
4-Aminodiphenylmethan = C₁₃H₁₃N = 183.

10 T. salzsaures Aminobenzylanilin [1466] evtl. im Autoklaven, jedenfalls aber unter Luftabschluß, 8—12 St. auf 180°—220° erhitzen. Masse in wenig (5—10 T.) Wasser lösen, mit 15—20 T. konz. Salzsäure fällen. Oder: Masse in Sprit lösen und mit 5 T. Schwefelsäure das sehr reine Sulfat fällen. Base aus wässriger Lösung mit Alkali fällen; das ölige Produkt erstarrt bald zu einer gelblich-weißen Krystallmasse. In Benzol, Sprit leicht, in Äther schwer löslich. — Ebenso gewinnt man: **Aminophenyl-o-aminotolylmethan**, **Aminophenyl-amino-m-xylylmethan**, **Aminophenyldiaminophenylmethan**, **Aminophenyl-o-methoxyaminophenylmethan**, **Aminophenyldiaminoditolylmethan** aus Aminobenzyl-o-toluidin, -xyloidin-, -benzidin, -anisidin, -tolidin.

1295	DRP. 18 977 Ber. 5, 435; 6, 735 S.-P. 198°—200°	4-Oxydiphenylmethan  $= C_{13}H_{11}O = 183$. Molekulare Mengen Phenol und Benzylchlorid mit wenig Chlorzinn innig vermischen. Reaktion unter Selbsterwärmung in 40 Min. beendet, waschen, trocknen, unter 10 mm Druck fraktioniert destillieren. Sch.-P. 84°. — Ebenso Benzyl-naphthol , Sch.-P. 68°.
------	---	---

b) Diphenylmethan mit zwei Substituenten.

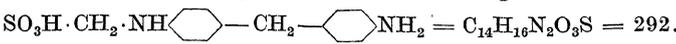
3 CH ₃ —4 NH ₂	1294	4 NH ₂ —10 NH ₂	1303
3 NO ₂ —9 NO ₂	1296	4 NH ₂ —10 NR ₂	1301
4 NH ₂ —10 NH ₂	750, 1297—1299, 1467	4 NH ₂ —10 OR	1294
4 NH ₂ —10 NH ₂ .CH ₂ .SO ₃ H	1300	4 OH—10 OH	1304
4 NH ₂ —10 NR ₂	1301, 1302	2 OH—4 OH	454

1296	DRP. 67 001 Ber. 27, 3314	3, 9-Dinitrodiphenylmethan und Homologe  $= C_{13}H_{10}N_2O_4 = 270$. 21 T. Nitrobenzol in 3—5 T. konz. Schwefelsäure gelöst + 9 T. Formaldehyd (34%) 24—26 St. auf 40°—50° erwärmen, in Wasser gießen, mit Dampf das Nitrobenzol abtreiben, Rückstand reinigen. Sch.-P. 174°. (Ber. 5, 795.) Ebenso wie die Homologen in Spirit oder Benzol leicht, in Äther schwer löslich. Dinitrodi-o-ditolylmethan , Sch.-P. 170°; Dinitrodi-p-ditolylmethan , Sch.-P. 153°. Die Reaktion erfolgt nach Ber. 27, 2321 nicht glatt, doch entstehen jedenfalls m, m-Dinitrodiphenylmethane. Nach Ber. 27, 2295 auch aus Nitrobenzol + m-Nitrobenzylalkohol erhaltbar.
------	-------------------------------------	---

1297	DRP. 53 937 Ber. 5, 796; 17, 652; 18, 3309 Ch.-Z. 1889, 1089 J. pr. 35, 319; 36, 226	4, 10-Diaminodiphenylmethan  $= C_{13}H_{14}N_2 = 210$. 50 T. Anhydroformaldehydanilin (Ber. 18, 3309) + 70 T. salzsaures Anilin + überschüssiges Anilin, oder nach [1305]: 100 T. Anhydroformaldehyd-p-toluidin + 250 T. salzsaures Anilin + 800 T. Anilin (da die Anhydroverbindungen nur als Überträger des Formaldehydes dienen) bis zur Dickflüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmen. Nach 12 St. alkalisch stellen, das Anilin mit Dampf abtreiben. Der Rückstand erstarrt zum Krystallkuchen. Aus Benzol derbe Krystalle, aus Wasser silberglänzende Blättchen (ähnlich wie Benzidin). Sch.-P. 80° (?).
------	---	--

1298	DRP. 55 848	Durch Erhitzen der entsprechenden Aminobenzylbasen-Chlorhydrate auf 160°—250° unter Druck oder bei gewöhnlichem Druck erhält man ebenfalls Diaminodiphenylmethan, Aminophenyl-amino- und -diaminodiphenyl- und -tolylmethane und Aminophenyl-o-methoxyaminophenylmethan .
------	--------------------	---

1299	DRP. 96 762 DRP. 83 544 DRP. 95 184	12,3 T. Aminobenzylalkohol (wasserlösliche oder schwerlösliche Form) in 50 T. Wasser lösen, mit einer Lösung von 13 T. salzsaurem Anilin bei 80° digerieren, bis die erste Ausscheidung wieder gelöst ist und eine Probe mit Alkali keinen Anilingeruch gibt. Die gelbliche Lösung mit Natronlauge neutralisieren, das bald erstarrende Öl filtrieren und waschen. Aus Wasser umkrystallisieren, Sch.-P. 93°.
------	--	---

1300	DRP. 143 760 DRP. 105 862 F. P. 274 473 F. P. 289 482 Ann. 316, 128	4-Amino-10-methyliminodiphenylmethan-ω-sulfosäure, Stellungsisomere und Homologe  $= C_{14}H_{16}N_2O_3S = 292$. Schweflige Säure und Formaldehyd auf aromatische Amine mit freien o- oder p-Stellen bei 70°—90° oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lassen. Die Sulfosäuren spalten sich beim Kochen ihrer alkalischen Lösungen in Diaminodiarylmethane, Formaldehyd und Alkalibisulfid. Z. B.: 37,2 T. Anilin in 60 T. Salzsäure (20°) und 250 T. Wasser lösen, 140 T. Bisulfid (38°), dann 36,4 T. Formaldehyd (38%) zugeben. Selbsterwärmung auf 50°. Sofort auf 70° weitererhitzen, nach 1 St. die abgeschiedenen Krystalle filtrieren, waschen und bei möglichst niedriger Temperatur trocknen. Sch.-P. 168° (Zersetzung). Löst sich in Ammoniak (20%), aus der Lösung krystallisiert das NH ₃ -Salz in silberglänzenden Blättern aus. In konz. Schwefelsäure unter Abspaltung von Schwefeldioxyd löslich.
------	--	---

1301	DRP. 107 718 DRP. 55 848 DRP. 87 934 DRP. 104 230 DRP. 105 797 DRP. 108 064 Ber. 30, 61 Z. f. Farbenind. 10, 18	4, 10-Diaminodiphenylmethan tetra- oder unsymmetrisch dialkyliert $\text{NR}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—CH}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—NH}_2,$ $\text{NR}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—CH}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—NR}_2.$ <p>Aus p-Aminobenzylanilin bzw. -p-toluidin, o- und p-Amino-m-xylyl-p-toluidin, Dimethyl- und Diäthylaminobenzyl-p-toluidin, o-Aminomesidyl-m-xylylidin mit: Anilin, o-Toluidin, m-Phenyl- und Toluylen-diamin, Alkyl- und Dialkylanilin und -toluidin, Diphenylamin, wobei der mit dem Aminobenzylrest verbundene Anilinrest durch ein anderes Anilinmolekül verdrängt wird, und nicht, wie man annahm, eine Umlagerung in dem Sinne</p> $\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—NH—CH}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle \rightarrow \langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—CH}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—NH}_2$ <p>stattfindet. Weiteres bei den einzelnen Verbindungen [z. B. 1315]. — Tetramethyldiaminodiphenylmethan erhält man z. B. aus 24 T. Dimethylaminobenzyl-p-toluidin [1477] + 12,1 T. Dimethylanilin + 200 T. Wasser + 30 T. Salzsäure (21°). — Ebenso das unsymmetrische Dimethyldiaminodiphenylmethan aus 19,8 T. p-Aminobenzylanilinbase [1466] 12,1 T. Dimethylanilin, 400 T. Wasser und 30 T. HCl. Der Rückstand der Dampfdestillation erstarrt krystallinisch. In organischen Solvenzien, außer Ligroin, leicht löslich. Aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 84°.</p>
1302	DRP. 96 762 Lit. wie [1297] Ber. 21, 3296	4-Amino-10-dimethylaminodiphenylmethan $(\text{CH}_3)_2\text{N—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—CH}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—NH}_2 = \text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2 = 226.$ <p>12,3 T. p-Aminobenzylalkohol (unlösliche Form) + 48,4 T. Dimethylanilin + 12 T. Salzsäure (20°) 12 St. im Wasserbade erwärmen, Dimethylanilin abtreiben, die Base waschen und trocknen. Sch.-P. 93°. Mit Bleisuperoxyd entsteht das Hydrol, das in Eisessig blaviolett löslich ist.</p>
1303	DRP. 63 011 Zusatz zu PDR. 67 478	4, 10-Dis-Methyliminodiphenylmethan $\text{CH}_3\text{—NH—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—CH}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—NH—CH}_3 = \text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2 = 226.$ <p>Wie [1318]: 10,7 T. Monomethylanilin + 14,5 T. seines salzsauren Salzes + 7 T. Formaldehyd (40%), 10 St. auf 100°—120° erwärmen. Aus Ligroin, Sch.-P. 56°—57°. — Über 4, 10-Diaminodiphenylmethandiglycin s. J. pr. 1908, 353.</p>
1304	DRP. 74 629	4, 10-Dioxydiphenylmethan $\text{OH—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—CH}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—OH} = \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2 = 200.$ <p>Aus 2 Mol. geschmolzenem Phenol mit 1 Mol. Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure.</p>

c) Diphenylmethan mit drei Substituenten.

3 CH ₃ —4 NH ₂ —10 NH ₂ 1294, 1305, 1306 CH ₃ —4 NH ₂ —10 NH ₂ 1484 3 CH ₃ —4 NH ₂ —10 NR ₂ 1307 10 CHO—4 OH—9 OH 1308 10 COOH—4 OH—9 OH 1308 2 NO ₂ —4 NH ₂ —10 NH ₂ 1309	2 NH ₂ —4 NH ₂ —10 NH ₂ 1294 2 NO ₂ —4 NR ₂ —10 NR ₂ 1310 2 NH ₂ —4 NR ₂ —10 NR ₂ 1311 4 NH ₂ —10 NH ₂ —3 OR 1294, 1298 4 NR ₂ —10 NR ₂ —2 SO ₃ H 1312
---	--

1305	Anm. C. 4640, Kl. 22 28. 7. 90 Zus. DRP. 53 937 F. P. 202 769	3-Methyl-4, 10-diaminodiphenylmethan $\text{NH}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—CH}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—NH}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_3 = 200.$ <p>Wie [1297]: 100 T. Anhydroformaldehyd-o-toluidin + 250 T. salzsaures Anilin + 500 T. Anilin auf dem Wasserbade erhitzen, bis Probe mit verdünnter Schwefelsäure gekocht keinen Formaldehyd mehr abspaltet. Aus Wasser oder Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 129°.</p>
1306	DRP. 96 762 Lit. wie [1297] Ber. 18, 3302	<p>13,5 T. p-Amino-m-tolylalkohol (wasserlösliche Form) + 28 T. Anilin + 13 T. salzsaures Anilin 12 St. im Wasserbade erwärmen, das Anilin alkalisch abblasen, die Base waschen. Sch.-P. 129°.</p>

1307	DRP. 107 718 Lit. wie [1297]	3-Methyl-4-methylimino-10-dimethylaminodiphenylmethan $(CH_3)_2N \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - CH_2 - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \overset{CH_3}{\text{N}} = C_{17}H_{22}N_2 = 254.$
Wie [1297] aus 24 T. Dimethylaminobenzyl-p-toluidin + 12,1 T. Monomethyl-o-toluidin. Sch.-P. 85°.		
1308	DRP. 117 890 DRP. 113 723 DRP. 114 194	4,9-Dioxydiphenylmethan-10-carbonsäure, -aldehyd und Derivate $\text{COOH} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \rangle - CH_2 - \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \rangle \text{OH}.$
Das sehr leicht bewegliche Halogenatom in [778] und [776] ist auch gegen die Reste aromatischer Oxyverbindungen austauschbar. Z. B.: 1900 T. Chlormethylsalicylsäure [778] + 1440 T. 2-Naphthol in Eisessiglösung kochen und wenn die Chlorwasserstoffentwicklung beendet ist, kalt die Krystalle filtrieren. Aus Eisessig oder Wasser umkrystallisieren, Sch.-P. 198°. In Soda und Ammoniak sehr leicht löslich. Mit Eisenchlorid intensiv blau. — Ebenso entstehen mit Resorcin, Phenol, o-Kresol usw. derartige Kondensationsprodukte.		
1309	DRP. 139 989	2-Nitro-4, 10-diaminodiphenylmethan $NH_2 \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - CH_2 - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \overset{NO_2}{\text{N}} = C_{13}H_{13}N_3O_2 = 243.$
Zur Vermeidung der Bildung von Dinitroverbindung 2 Mol. Diaminodiphenylmethan in schwefelsaurer Lösung mit 1 Mol. Kalisalpeter bzw. Mischsäure nitrieren und das erhaltene Gemenge von unveränderter Base und Mononitroverbindung durch fraktionierte Fällung der schwefelsauren Lösung mit Soda trennen. Aus Spirit gelbe Nadeln. Sch.-P. 100—101°.		
1310	DRP. 79 250 E. P. 5711/94 F. P. 239 031	2-Nitro-4, 10-dis-dimethylaminodiphenylmethan $R_2N \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - CH_2 - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \overset{NO_2}{\text{N}} R_2.$
25,4 T. Tetramethyldiaminodiphenylmethan in 200 T. Schwefelsäure (66°) lösen, mit 10,8 T. Salpetersäure (40°) + 14,2 T. Schwefelsäure (66°) bei max. 10° nitrieren, in Eiswasser gießen, Nitroverbindung mit Alkali oder Acetat ausfällen. Aus Spirit rote Krystalle, Sch.-P. 95°.		
1311	DRP. 79 250 E. P. 5711/94 F. P. 239 031	2-Amino-4, 10-dis-dimethylaminodiphenylmethan $R_2N \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - CH_2 - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \overset{NH_2}{\text{N}} R_2.$
30 T. [1310] in 100 T. Salzsäure (20°) und Eis mit 20 T. Zinkstaub reduzieren, filtrieren, Filtrat mit überschüssiger Natronlauge fällen, Base aus Äther + Ligroin umkrystallisieren. Große Krystalle, Sch.-P. 96°. Die Acetylverbindung aus Benzol + Ligroin, umkrystallisiert schmilzt bei 136°.		
1312	DRP. 183 793 E. P. 25 498/05 DRP. 65 017 DRP. 88 085	4, 10-Dis-dialkylaminodiphenylmethan-2-sulfosäure $R_2N \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - CH_2 - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \overset{SO_3H}{\text{N}} R_2.$
In eine 15° warme Lösung von 62,5 T. dimethylmetanilsaurem Natrium + 30 T. Dimethylanilin in 100 T. Wasser + 30 T. Schwefelsäure (66°) 19 T. Formaldehyd (40%) eintragen, 48 St. bei 25°—30° stehenlassen, mit 520 T. Wasser verdünnen, eine Lösung von 18 T. Soda in 100 T. Wasser zusetzen und die krystallinisch erstarrende Sulfosäure filtrieren. Das Na-Salz ist aus der wässrigen Lösung aussalzbar. — Ebenso Tetraäthyldiaminodiphenylmethansulfosäure .		

d) Diphenylmethan mit vier Substituenten.

3 Cl—9 Cl—4 NH ₂ —10 NH ₂ 1313	2 CH ₃ —8 CH ₃ —3 NH ₂ —9 NH ₂ 239
3 Cl—9 Cl—10 NH ₂ —4 NH·CH ₂ ·SO ₃ H 1313	6 CH ₃ —12 CH ₃ —3 NO ₂ —9 NO ₂ 1296
3 Cl—9 Cl—4 Pyrazolon—10 Pyrazolon 1320	3 CH ₃ —5 CH ₃ —4 NH ₂ —10 NH ₂ 1294
8 Cl—2 CH ₃ —5 COOH—4 OH 1314	3 CH ₃ —9 CH ₃ —4 NH ₂ —10 NH ₂ 1315, 1316, 1491
2 (4) CH ₃ —8 (10) CH ₃ —3 NO ₂ —9 NO ₂ 1296	3 CH ₃ —9 CH ₃ —4 NH ₂ —10 NH·R 1317

2 (3) CH ₃ —8 (9) CH ₃ —4 (6) NH ₂ —10 (12)	2 NO ₂ —8 NO ₂ —4 NH ₂ —10 NH ₂ 1323
NH·CH ₂ ·SO ₃ H 1313	2 NO ₂ —8 NO ₂ —4 NR ₂ —10 NR ₂ 1323, 1325
3 CH ₃ —9 CH ₃ —4 NH·R—10 NH·R 1318, 1319	2 NH ₂ —4 NH ₂ —8 NH ₂ —10 NR ₂ 1324
3 CH ₃ —9 CH ₃ —4 Pyrazolon—10 Pyrazolon 1320	2 NH ₂ —8 NH ₂ —4 NH·R—10 NR ₂ 1324
3 CH ₃ —5 COOH—10 NHR—4 OH 1334	2 NH ₂ —8 NH ₂ —4 NR ₂ —10 NR ₂ 1325
3 CH ₃ —5 COOH—10 N (R ₂)—4 OH 1321	4 NO ₂ —10 NO ₂ —3 OH—9 OH 1326, 1327
3 CH ₃ —5 COOH—10 NR ₂ —4 OH 1334	3 NO ₂ —9 NO ₂ —5 OR—11 OR 1328
3 CH ₃ —10 COOH—4 OH—9 OH 1308	3 NO ₂ —9 NO ₂ —4 OR—10 OR 1329
2 COOH—8 COOH—4 NH ₂ —10 NH ₂ 1809	3 NH ₂ —9 NH ₂ —4 OR—10 OR 1329
3 CH ₃ —4 NH ₂ —6 NH ₂ —10 NH ₂ 1322	4 NR ₂ —10 NR ₂ —2 OH—8 OH 1331, 1332
10 COOH—3 OH—4 OH—9 OH 1308	4 NR ₂ —10 NR ₂ —SO ₃ H—SO ₃ H 1333

1313	DRP. 148 760 Lit. wie [1300]	3, 9-Dichlor-10-aminodiphenylmethan-4-methylimido-ω-sulfosäure $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{S} = 360.$
------	--	---

25,5 T. o-Chloranilin mit 260 T. wässriger schwefliger Säure (5%) übergießen und unter starkem Rühren 18,2 T. Formaldehyd (33%) zugeben. Es fällt ein dichter Niederschlag der noch am Stickstoff substituierten Verbindung **(1-Chlor-**

benzol-2-methylimido-ω-sulfosäure). Rasch auf 80°—85° erwärmen, wobei Lösung erfolgt, den dann erst abgeschiedenen Krystallbrei der Methansulfosäure kalt filtrieren und bei 30°—40° trocknen. Sch.-P. 168°—169°. Das Ammonsalz krystallisiert nicht aus, sonst wie [1300]. — Ebenso: **Monomethyl-p-diamino-o-ditolylmethan-ω-sulfosäure** aus 21,4 T. m-Toluidin, jedoch nicht erwärmen, sondern einige Tage stehenlassen und die Methanbase filtrieren. Sch.-P. 178°—180°. Bei Bildung der **Monomethyl-o-diamino-m-ditolylmethan-ω-sulfosäure** aus 21,4 T. p-Toluidin erwärmt man auf 70°. Sch.-P. 159°—160°. **Monomethyl-p-diamino-m-ditolylmethan-ω-sulfosäure** aus 42,0 T. o-Toluidin wie [1300], jedoch ohne zu erwärmen. Sch.-P. 172°. — Das **4, 10-Diamino-3, 9-dichlordiphenylmethan** selbst entsteht aus Methylendi-o-chloranilin durch Umlagerung. Vgl. J. pr. 1909, 492.

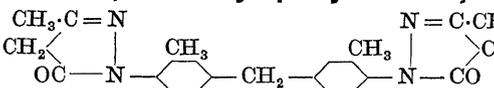
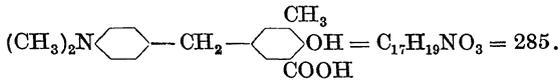
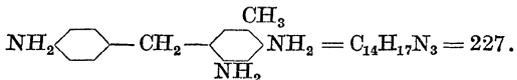
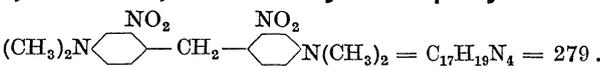
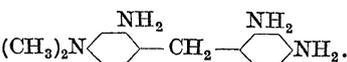
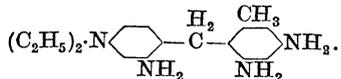
1314	DRP. 234 026	8-Chlor-3-methyl-4-oxydiphenylmethan-5-carbonsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{COOH}) = \text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClO}_3 = 276.$ Durch Kondensation von o-Chlorbenzylalkohol und o-Kresotinsäure.
------	---------------------	---

1315	DRP. 107 718 Lit. wie [1301]	3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenylmethan $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}_2 = \text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2 = 226.$ 22,6 T. Aminobenzylbase [1487] (aus Anhydroformaldehyd-p-toluidin + o-Toluidin) + 10,7 T. o-Toluidin + 300 T. Wasser + 30 T. Salzsäure (21°) einige Stunden im Wasserbade erwärmen, das p-Toluidin alkalisch mit Dampf abblasen, den Rückstand auf Base verarbeiten [1301].
------	--	--

1316	Anm. C. 4640, Kl. 22. 28. 7. 90	Wie [1297] aus 100 T. Anhydroformaldehydanilin + 250 T. saurem o-Toluidin + 500 T. o-Toluidin.
------	------------------------------------	--

1317	DRP. 107 718 Lit. wie [1301]	3, 9-Dimethyl-10-amino-4-äthylimidodiphenylmethan $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2 = 254.$ Wie [1315] mit 13,5 T. Monoäthyl-o-toluidin.
------	--	--

1318	DRP. 67 478	3, 9-Dimethyl-4, 10-dis-methylimidodiphenylmethan $\text{CH}_3\text{NH}\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}\cdot\text{CH}_3 = \text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2 = 254.$ In ein Gemenge von 2 Mol. Monomethyltoluidin und 1 Mol. Formaldehyd unter Kühlung 1 Mol. Chlorwasserstoff einleiten, 10 St. auf dem Wasserbade erwärmen (oder: 1 Mol.
------	--------------------	---

1319	Zus. DRP. 68 004	Methyltoluidin + 1 Mol. seines salzsauren Salzes + 1 Mol. Formaldehyd, mit Wasser verdünnen, mit Soda fällen, Dampf einleiten. Kalt erstarrt die Base im Rückstand krystallinisch. Aus Sprit oder Ligroin farblose Tafeln, Sch.-P. 86°—87°. — Nach
		gewinnt man sym. Diäthyl-diaminoditolylmethan ebenso. Es bildet aus Sprit oder Ligroin gelbliche Tafeln vom Sch.-P. 92°—93°.
1320	DRP. 264 287	<p>3, 9-Dimethyldiphenylmethan-4, 10-dipyrazolon</p>  <p style="text-align: right;">$\text{CH}_2 = \text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2 = 400.$</p> <p>Kondensation von Diphenylmethanderivaten: 4, 4'-Dihydrazino-3, 3'-dimethyldiphenylmethan, 4, 4'-Diamino-3, 3'-dichlor- oder -2, 5, 2', 5'-tetramethyldiphenylmethan mit Acetessigester in alkalischer Lösung. Farbloses, in Wasser unlösliches Pulver, ohne scharfen Sch.-P. Das Dipyrazolon des 4, 4'-Diamino-3, 3'-dimethylbenzophenons ist gelblich und löst sich in Schwefelsäure orange-gelb.</p>
1321	DRP. 236 046	<p>3-Methyl-10-dimethylamino-4-oxydiphenylmethan-5-carbonsäure</p>  <p style="text-align: right;">$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3 = 285.$</p> <p>50 T. p-Chlormethyl-o-kresotinsäure [1065] als neutrale Paste (50%) in 50 T. Diäthylanilin eintragen. Selbsterwärmung auf 70°, weitererwärmen auf 100°, bis eine Probe bis auf geringe Mengen Methylendi-o-kresotinsäure in Salzsäure klar löslich ist, die Masse mit verdünnter Sodalösung aufkochen, das Diäthylanilin mit Dampf entfernen, den Rückstand einengen, die Krystalle der gebildeten Methanverbindung filtrieren, mit Salzwasser waschen, trocknen, die freie Säure aus der wässrigen Na-Salzlösung mit Essigsäure fällen und aus verdünntem Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 171°.</p>
1322	DRP. 107 718 Lit. wie [1301]	<p>3-Methyl-4, 6, 10-triaminodiphenylmethan</p>  <p style="text-align: right;">$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3 = 227.$</p> <p>Wie [1315] aus 19,8 T. Aminobenzylbase [1487] + 12,2 T. m-Toluyldiamin. Aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 135°.</p>
1323	DRP. 139 989	<p>2, 8-Dinitro-4, 10-dis-dimethylaminodiphenylmethan</p>  <p style="text-align: right;">$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_4 = 279.$</p> <p>Herstellung nach Ber. 27, 3163 durch Nitrierung des Tetramethyldiaminodiphenylmethans in schwefelsaurer Lösung mit 1/2 Mol. Kalisalpet oder der entsprechenden Menge Mischsäure. — 2, 8-Dinitro-4, 10-diaminodiphenylmethan wird nach Ber. 25, 304 erhalten.</p>
1324	DRP. 133 709 A. P. 675 568 E. P. 11 035/00 F. P. 301 256	<p>Tetraaminodiphenylmethanbasen unsym. alkyliert</p>  <p>1 Mol. asym. dialkyliertes m-Diamin + 1 Mol. nicht- oder monoalkyliertes m-Diamin + 1 Mol. Formaldehyd kondensieren oder die entsprechend alkylierten Diaminodiphenylmethanbasen dinitrieren und folgend reduzieren. Man erhält so z. B.: Dimethyltetraaminodiphenylmethan, aus Toluol, Sch.-P. 189°. — Dimethyl(-äthyl)tetraaminophenyl-otolylmethan,</p>  <p>aus Chloroform Blätter vom Sch.-P. 177°, bzw. aus Sprit Körner vom Sch.-P. 120°. — Trimethyltetraaminodiphenylmethan und Trimethyltetraaminophenyl-o-tolylmethan,</p>  <p>aus Toluol umkrystallisieren, Sch.-P. 95° bzw. 155°. — Farblose, krystallinische, in Wasser unlösliche Körper, die in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Die Salzlösungen werden an der Luft gelbbraun.</p>

1325	DRP. 60 505	2, 8-Diamino-4, 10-dis-dimethylaminodiphenylmethan
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—CH}_2\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{N}(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4 = 284.$		
<p>10 T. Tetramethyldiaminodiphenylmethan in 200 T. Schwefelsäure (66°) eintragen, bei 0° mit Mischsäure aus 9,5 T. Salpetersäure (53%) und 30 T. Schwefelsäure (66°) unter + 5° nitrieren, in 1000 T. Eiswasser gießen, Dinitrotetramethyldiaminodiphenylmethan direkt mit 40 T. Zinkstaub reduzieren, filtrieren, kalt (5°—10°) gleich weiterverarbeiten (diazotieren usw.).</p>		
1326	DRP. 72 490	3, 9-Dinitro-dioxydiphenylmethan
Ber. 27, 2331		
$\langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{OH}) \rangle \text{—CH}_2\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{OH}) \rangle = \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6 = 292.$		
<p>Wie [1296] aus 200 T. Schwefelsäure + 56 T. o-Nitrophenol + 15 T. Formaldehyd. In Spirit, Äther, Benzol, Chloroform usw. fast unlöslich, besser löslich in Xylol, Amylalkohol und Ätzalkali. Aus Xylol, Sch.-P. 200°. Ebenso die isomeren Verbindungen nach</p>		
1327	DRP. 73 946	aus p- oder m-Nitrophenol. In Spirit, Methylalkohol, Aceton, Ätzalkali
DRP. 73 951		
<p>leicht, in Xylol, Benzol schwer, in Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die m-Verbindung schmilzt bei 110°, die p-Verbindung (aus wässrigem Spirit) bei 230° (unter Zersetzung), beide zeigen ähnliche Löslichkeitseigenschaften.</p>		
1328	DRP. 73 946	Dinitro-dis-äthoxydiphenylmethan
DRP. 73 951		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \rangle \text{—CH}_2\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \rangle \text{OC}_2\text{H}_5 = \text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6 = 346.$		
<p>Wie [1326] aus p- oder m-Nitrophenol. In abs. Spirit und Methylalkohol fast unlöslich, leichter löslich in Benzol, Toluol, Xylol. Sch.-P. 217°—218°. Die m-Verbindung schmilzt, aus Spirit umkrystallisiert, bei 85°—90°; zeigt ähnliche Löslichkeitseigenschaften.</p>		
1329	DRP. 140 690	3, 9-Diamino-4, 10-dis-methoxydiphenylmethan
A. P. 713 447		
E. P. 15 599/02		
F. P. 322 985		
DRP. 72 490		
$\text{CH}_3\text{O} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \rangle \text{—CH}_2\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \rangle \text{OCH}_3 = \text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2 = 258.$		
<p>153 T. o-Nitroanisol in 500 T. Schwefelsäure (66°) lösen, bei 60° allmählich 38 T. Formaldehyd (40%) zugeben, wenn der Aldehyd verschwunden ist, in 5000 T. Wasser gießen, das Produkt filtrieren, völlig neutral waschen, das erhaltene Dinitro-p-methoxydiphenylmethan (aus Spirit + Benzol, Sch.-P. 160°) mit 250 T. Eisen, 500 T. Wasser und 30 T. Essigsäure reduzieren, sodaalkalisch (10,6 T. Soda) filtrieren, den Eisenrückstand mit Spirit extrahieren, filtrieren, Spirit vertreiben, die braungelbe Masse in Wasser + Salzsäure lösen und aussalzen. Aus Ligroin feine, weiße Nadeln, Sch.-P. 107°.</p>		
1330	DRP. 70 402	3, 9-Diamino-4, 10-dis-äthoxydiphenylmethan
Zusatz zu		
DRP. 53 937		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \rangle \text{—CH}_2\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \rangle \text{OC}_2\text{H}_5 = \text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 = 286.$		
<p>Wie [1297] aus 27,4 T. o-Phenetidin. Produkt in Eis + Ammoniak oder Acetat gießen; das ausgefallene Öl wird nicht fest. Nur das salzsaure Salz (Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Basenlösung) wurde krystallisiert erhalten. Die wässrige Lösung des HCl-Salzes färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett.</p>		
1331	DRP. 58 955	4, 10-Diis-dimethylamino-2, 8-dioxydiphenylmethan
DRP. 59 003		
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \rangle \text{—CH}_2\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \rangle \text{N}(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 = 286.$		
<p>28 T. Dimethyl-m-aminophenol in 60 T. Spirit lösen und 3 T. Formaldehyd (30%) zugeben. Die warm gewordene Lösung scheidet nach mehreren Stunden das Produkt aus. Aus Spirit Blätter, Sch.-P. 180°. Saure und basische Eigenschaften. Ebenso die Diäthylmethanverbindung aus 33 T. Diäthyl-m-aminophenol in 70 T. Methylalkohol + 10 T. konz. Salzsäure mit 3 T. Formaldehyd. Die Lösung mit 15 T. Acetat in 30 T. Methylalkohol fällen, filtrieren, Sch.-P. 165°. — Einfacher arbeitet man in wässriger Lösung nach</p>		

1932 **Zus.**
DRP. 63 081 | 14 T. Dimethyl-*m*-aminophenol in 100 T. Wasser + 11 T. konz. Salzsäure lösen, Lösung kalt mit 3,8 T. Formaldehyd (40%) versetzen, nach einiger Zeit mit Soda fällen. Oder: 14 T. Dimethyl-*m*-aminophenol in 12 T. Lauge (33%) und 100 T. Wasser lösen, kalt + Formaldehyd wie oben, mit Essigsäure fällen, aus Sprit umkrystallisieren. — Ebenso die Äthylverbindung.

1933 **DRP. 65 017** | **4, 10-Dis-dimethylaminodiphenylmethandisulfosäure**

F. P. 211 913

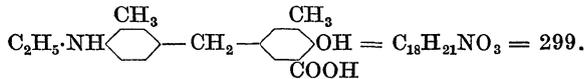


20 T. Tetramethyldiaminodiphenylmethan mit 20 T. Monohydrat auf 110° erhitzen, dann 60 T. Oleum (25%) zugeben, wobei die Temperatur bei 110° bleiben muß, da das Oleum nur das Wasser binden soll. Mit Wasser verdünnen, mit Soda neutralisieren, aufkochen, filtrieren, Filtrat heiß aussalzen, kalt krystallisiert das Na-Salz in glänzenden, feinen Nadeln aus. — Über das zugehörige Sulfon s. [1963].

e) Diphenylmethan mit fünf Substituenten.

8 Cl—3 CH ₃ —5 COOH—10 NR ₂ —4 OH 1334	3 CH ₃ —9 CH ₃ —4 NH ₂ —6 NH ₂ —10 NH ₂ 1294, 1335
3 Cl—9 Cl—5 COOH—10 NR ₂ —4 OH 1334	2 CH ₃ —4 NH ₂ —6 NH ₂ —12 NH ₂ —10 NR ₂ 1324
3 CH ₃ —9 CH ₃ —5 COOH—10 NH ₂ 1334	2 CH ₃ —6 NH ₂ —12 NH ₂ —4 NH ₂ —10 NR ₂ 1324
3 CH ₃ —9 CH ₃ —5 COOH—10 NR ₂ —4 OH 1334	

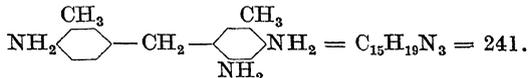
1934 **DRP. 236 046** | **3, 9-Dimethyl-10-äthylimido-4-oxydiphenylmethan-5-carbonsäure**



50 T. *p*-Oxymethyl-*o*-kresotinsäure oder ihre Anhydroverbindung [1065] mit 50 T. Monoäthyl-*o*-toluidin und 30 T. Salzsäure auf 3 St. 110°—120° erhitzen und wie [1065] aufarbeiten. Die freie Säure krystallisiert aus Sprit, Sch.-P. 184°. — Man erhielt ebenso: *p*-Methylenmonomethylanilin-*o*-kresotinsäure, Sch.-P. 193°; *p*-Methylen-dimethylanilin-*o*-kresotinsäure, Sch.-P. 195°; *p*-Methylen-dimethyl-*m*-toluidin-*o*-kresotinsäure, Sch.-P. 167°; *p*-Methylen-*m*-chlordiäthylanilin-*o*-kresotinsäure, Sch.-P. 152°; *p*-Methylen-*m*, *m*-dichlordiäthylanilin-*o*-kresotinsäure, Sch.-P. 230°. Letztere Verbindung wird in Spritlösung erhalten; nach Abdestillieren des Sprits löst man das überschüssige Amin in verdünnter Salzsäure, in der das Produkt selbst unlöslich ist.

1935 **DRP. 107 718** | **3, 9-Dimethyl-4, 6, 10-triaminodiphenylmethan**

Lit. wie [1301]

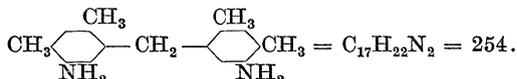


Wie [1301] aus 22,7 T. Aminobenzylbase [1487] + 22 T. *m*-Toluyldiaminchlorhydrat. Aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 155°.

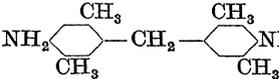
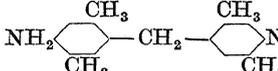
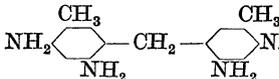
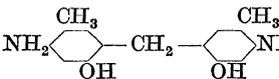
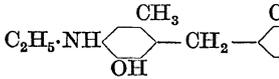
f) Diphenylmethan mit sechs bis acht Substituenten.

3 Cl—5 Cl—9 CH ₃ —11 COOH—4 NR ₂ —10 OH 1334	
2 CH ₃ —4 CH ₃ —8 CH ₃ —10 CH ₃ —5 NH ₂ —11 NH ₂ 1336	
2 CH ₃ —5 CH ₃ —8 CH ₃ —11 CH ₃ —4 NH ₂ —10 NH ₂ 746, 1337	
2 CH ₃ —5 CH ₃ —8 CH ₃ —11 CH ₃ —10 NH ₂ —4 NH ₂ ·CH ₂ ·SO ₃ H 1338	
3 CH ₃ —9 CH ₃ —4 NH ₂ —6 NH ₂ —10 NH ₂ —12 NH ₂ 1339	
3 CH ₃ —9 CH ₃ —4 NH ₂ —10 NH ₂ —6 OH—12 OH 1340	
2 CH ₃ —8 CH ₃ —4 NH ₂ —10 NH ₂ —5 OH—11 OH 1341	
3 Cl—9 Cl—2 CH ₃ —5 CH ₃ —8 CH ₃ —11 CH ₃ —4 Pyrazolon—10 Pyrazolon 1320	

1936 **DRP. 123 260** | ***m*-Xylidin-Formaldehydbase**



12 T. *as*-*m*-Xylidin + Lösung von 2 T. Ätzkali in 4 T. Sprit + 5 T. Formaldehyd (39%). Das Gemisch scheidet die ölige Methylenbase aus, die langsam fest wird. Filtrieren, mit Wasser waschen. Weiße Krystalle vom Sch.-P. 68°.

1337	DRP. 270 663 — DRP. 264 684 DRP. 87 616	2, 5, 8, 11-Tetramethyl-4, 10-diaminodiphenylmethan  $= C_{17}H_{20}N_2 = 252.$
<p>725 T. Rohxylydin (60—66% asym. m-Verbindung, 1-Amino-2, 4-dimethylbenzol enthaltend) mit 600 T. Salzsäure (22°) in 3000 T. Wasser lösen, mit 75 T. Formaldehyd (40%) 1 St. sieden, alkalisch Dampf einleiten. Das Destillat ist reines 1-Amino-2, 4-dimethylbenzol. Rückstand in 200 T. Salzsäure (22°) und 1000 T. Wasser lösen und das Sulfat der Methanbase mit Glaubersalz aussalzen. Die Base krystallisiert aus Sprit in Nadeln vom Sch.-P. 144°. Das salzsaure Salz, mit Eisenchlorid erwärmt, zeigt violettrote Färbung.</p>		
1338	DRP. 148 760 — Lit. wie [1300]	2, 5, 8, 11-Tetramethyl-10-aminodiphenylmethan-4-methylimino-ω-sulfosäure  $= C_{18}H_{22}N_2SO_3 = 346.$
<p>24,2 T. p-Xylydin in 30 T. Salzsäure (20°) und 400 T. Wasser gelöst bei 80° mit 70 T. Bisulfid (38°), dann sofort mit 18,2 T. Formaldehyd (33%) versetzen und den schnee-weißen Niederschlag des Methanderivates filtrieren. Sch.-P. 170°. Sehr schwer lösliches Ammonsalz.</p>		
1339	DRP. 52 324 E. P. 17 971/88 F. P. 201 798	3, 9-Dimethyl-4, 6, 10, 12-tetraminodiphenylmethan  $= C_{15}H_{20}N_4 = 256.$
<p>26 T. m-Toluyldiamin in 350 T. Wasser und 10 T. Schwefelsäure lösen, mit 3 T. Formaldehyd versetzen, sofort ausgeschiedenen Krystallbrei absaugen, waschen. Mit 90 T. konz. Salzsäure und 270 T. Wasser mehrere Stunden im Autoklaven auf 150° erhitzen. Direkt auf Hydroacidinderivate bzw. Farbstoffe verarbeitbar.</p>		
1340	DRP. 75 373 Zusatz zu DRP. 58 955	3, 9-Dimethyl-4, 10-diamino-6, 12-dioxydiphenylmethan  $= C_{15}H_{18}N_2O_2 = 258.$
<p>Wie [1331] aus 12 T. m-Aminokresol ($CH_3:NH_2:OH = 1:2:4$), 12 T. Salzsäure (30%), 200 T. Wasser und 3,8 T. Formaldehyd (40%). Bei 60° mit Soda fraktioniert fällen. Auch in schwefelsaurer Lösung (2,5 T. konz. Schwefelsäure + 300 T. Wasser) erhaltbar, das Sulfat krystallisiert aus. Saure und basische Eigenschaften. Aus Sprit, Sch.-P. 225°. — Wesentlich verschieden von dem Produkt aus p-Aminokresol erhalten wir das Methylen-p-aminophenol nach DRP. 68 707 durch alkalische Kondensation von p-Aminophenol mit Formaldehyd. Es gibt wie das Methylen-p-amino-o-kresol eine beständige Bisulfid-Verbindung: $C_6H_3(CH_2)(OH)(N:CH_2) \cdot NaHSO_3$.</p>		
1341	DRP. 84 988 Zusatz zu DRP. 58 955 E. P. 1414/94 F. P. 200 401	2, 8-Dimethyl-4, 10-dis-äthylimino-5, 11-dioxydiphenylmethan  $= C_{10}H_{26}N_2O_2 = 314.$
<p>15 T. reines Monoäthyl-m-aminokresol in 300 T. Wasser und 10 T. Natronlauge (30%) warm lösen, 3,7 T. Formaldehyd (40%) zugeben, kochen, mit Essigsäure fraktioniert fällen, filtrieren, Filtrat mit Essigsäure fällen, die ausgefallene Base aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 169°.</p>		

g) Diphenylmethan mit weiteren Benzolresten.

10 $NR_3 - 4 NH \cdot C_6H_5$	1342
8 $COOH - 4 N:(R)(CH_2 \cdot C_6H_5)$	1412
10 $NR_2 - 4 N:(R)(CH_2 \cdot C_6H_5)$	1346
3 $CH_3 - 9 CH_3 - 4 NH_2 - 10 NH_2 - 11 CH_2 \cdot C_6H_5$	1344

4 NH·C ₆ H ₅ — 10 NH·C ₆ H ₅	1343
2 SO ₃ H — 3 SO ₃ H — 4 N:(R)(CH ₂ ·C ₆ H ₅) — 10 N:(R)(CH ₂ ·C ₆ H ₅)	1344
3 CH ₃ — 9 CH ₃ — 2 SO ₃ H — 8 SO ₃ H — 4 N:(R)(CH ₂ ·C ₆ H ₅) — 10 N:(R)(CH ₂ ·C ₆ H ₅)	1344
4 N:N·C ₆ H ₄ ·(NH ₂) — 10 N:N·C ₆ H ₄ ·(NH ₂)	1345

1342	DRP. 107 718 Lit. wie [1301]	4-Phenylimino-10-dimethylaminodiphenylmethan $(\text{CH}_3)_2\text{N} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—CH}_2\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—NH—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle = \text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2 = 302.$ Wie [1301]: 24 T. Dimethylaminobenzyl-p-toluidin [1477] + 17 T. Diphenylamin + 200 T. Sprit + 10 T. Salzsäure (21°) 6 St. im Wasserbade erwärmen, alkalisch mit Dampf das Toluidin abtreiben. Dickflüssiges Öl, in konz. Säuren löslich, mit Wasser z. T. wieder ausfällbar.
------	--	--

1343	DRP. 53 072 Zusatz zu DRP. 53 937 Zusatz zu DRP. 55 565 A. P. 471 659	4, 10-Dis-Phenyliminodiphenylmethan $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—NH—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—CH}_2\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—NH—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle = \text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2 = 350.$ 100 T. Diphenylamin in 200 T. Sprit lösen, + 22,2 T. Formaldehyd, bei 60° + 5 T. Salzsäure (20%), weiter wie im Hauptpatent angegeben. Nach heftiger Reaktion ausgeschiedene Krystallmasse filtrieren. In organischen Lösungsmitteln fast unlöslich, färbt sich an der Luft braun.
------	---	--

1344	DRP. 62 339 A. P. 464 538 E. P. 857/91 F. P. 211 026	4, 10-Dis-(Phenylmethylen-äthylimino-)diphenylmethan-2, 8-disulfosäure $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{CH}_2 \rangle \text{N} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—CH}_2\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{N} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{CH}_2 \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle = \text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6 = 594.$ 58 T. Äthylbenzylanilinsulfosäure mit 3 T. Formaldehyd und 50 T. Wasser im Wasserbade erwärmen. Es bilden sich zwei Schichten, die obere, wässrige, besteht aus Diäthylidibenzylaminodiphenylmethandisulfosäure. Ebenso ausgehend von Dimethylanilin, Diäthylanilin, Methyl-o-toluidin, Benzyl-o-toluidinsulfosäure, Dibenzylanilindisulfosäure usw.
------	--	--

1345	DRP. 67 649	4, 10-Dis-(IV, IV'-Aminoazobenzol-)diphenylmethan $\text{NH}_2 \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—N=N—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—CH}_2\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—N=N—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{NH}_2.$ $= \text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_6 = 406.$ 1 Mol. Diaminodiphenylmethanbase tetrazotieren, mit 2 Mol. aromatischer Basen in Tetraozaminokörper überführen, diese bei Gegenwart eines Basenüberschusses und bei Anwesenheit ihrer salzsauren Salze in Aminoazokörper umwandeln.
------	--------------------	---

1346	DRP. 68 665	Benzylalkyl-4-amino-10-dialkyldiaminodiphenylmethan $\text{R}_2\text{N} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—CH}_2\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{N} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{CH}_2 \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$ 50 T. Tetramethyl- oder -äthylidiaminodiphenylmethan + 50 T. Benzylchlorid unter Rückfluß etwa 6 St. schwach sieden, bis der Gewichtsverlust 20 T. beträgt. Strohgelbes, seidenglänzendes Harz, bei 120°—130° entwässern. In Benzol leicht, in Ligroin schwerer, in Sprit unlöslich, in heißer Salzsäure klar löslich, kalt tritt Ölabscheidung ein. Die Base in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd versetzt zeigt blaugrüne Färbung. Bei Einwirkung von nur 1 Mol. Benzylchlorid entstehen flüssigere, bei mehr als 2 Mol. festere Produkte.
------	--------------------	---

3. R₂ = H und CH₃.

4 NH ₂ — 10 NH ₂ — 2 NR ₂ — 8 NR ₂	1347
3 CH ₃ — 9 CH ₃ — 4 NH ₂ — 6 NH ₂ — 10 NH ₂ — 12 NH ₂	1347

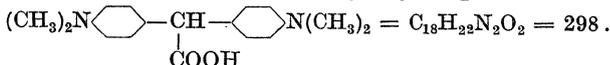
1347	DRP. 143 983 E. P. 15 659/02 F. P. 241 916	3, 9-Dimethyl-4, 6, 10, 12-tetramino-αα-diphenyläthan $\text{NH}_2 \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \rangle \text{—CH—} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \rangle \text{NH}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4 = 270.$ 25 T. m-Toluyldiamin in 500 T. Wasser + 10 T. Schwefelsäure (66°) lösen, bei 5°—10° 4,4 T. Acetaldehyd zufügen, nach einigem Stehen mit Natronlauge neutralisieren und das gelbe, atlasglänzende Harz nach dem Erhitzen pulvern. Mit 27 T. m-Amino dimethylanilin erhält man ebenso Tetramethyldiaminodiphenylmethyldiphenylmethan.
------	---	--

4. $R_2 = H$ und CN (bzw. $COOH$). $4 NR_2 - 10 NR_2 1348$

1348

DRP. 75 334

Ber. 27, 1403

4, 10-Dis-Dimethylaminodiphenyllessigsäure

2,7 T. Tetramethyldiaminobenzhydrol [1354] in 12 T. Sprit lösen, 4 T. wässrige Blausäurelösung (10%) zugeben. Nach 24 St. die ausgeschiedenen Krystalle filtrieren, mit Sprit waschen, bei 100° trocknen. Man kann auch mit 1,4 T. Cyankali in wässriger Lösung arbeiten, muß das Produkt jedoch dann zur Entfernung des Chlorkalis mit Wasser waschen. Oder: Das Hydrol in 1,5—1,8 T. Salzsäure (29,6%) lösen, mit 0,7—1 T. Cyankali in konz. wässriger Lösung auf dem Wasserbade erwärmen, bis kein Hydrol mehr nachweisbar. — Das abgeschiedene **Tetramethyldiaminodiphenylmethan-exo-cyanid** schmilzt aus Sprit umkrystallisiert bei 124° . Es ist in Wasser unlöslich, gibt mit Eisessig erwärmt keine Blaufärbung und liefert mit Mineralsäure gekocht die beständige **Tetramethyldiaminodiphenylmethan-exo-carbonsäure**. 5,6 T. des Exocyanides in Eisessig lösen, + 16 T. Bleisuperoxydpaste (30%), Bleisalz mit Natriumsulfat zersetzen, vom Bleisulfat filtrieren, grünes Filtrat aussalzen, Niederschlag trocknen; es resultiert das Chlorhydrat des **Tetra-**

methyldiaminobenzhydrol-exo-cyanids $\begin{matrix} HO \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ N \equiv C \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ \diagup \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$. Blauviolette Krystalle mit Metallglanz, in Wasser grün löslich, beim Stehen, schneller noch beim Kochen, Entfärbung und Blausäureabspaltung. In Schwefelsäure (66°) gelb löslich, Lösung erwärmt, verdünnt, gibt mit Acetat eine blaue Lösung, aus der mit Natronlauge Ammoniak abgespalten wird.

5. $R_2 = H$ und NH_2 (bzw. $N \begin{matrix} \text{H} \\ \text{COH} \end{matrix}$).

Unsubstituiert 1349
 4 $CH_3 - 10 CH_3$ 1350
 4 $O \cdot R - 10 O R$ 1350

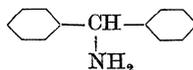
1349

DRP. 103 858

E. P. 13 453/98

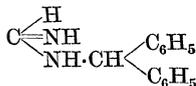
F. P. 278 951

Ber. 31, 1770

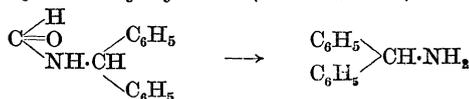
G-Aminodiphenylmethan

In 12 T. Benzol und 10 T. Blausäuresesquichlorhydrat (2 CNH) $\cdot 3 HCl = C \begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{NH} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CHCl}_2 \\ \text{NH} \end{matrix} + HCl$, das salzsaure Salz des Dichlormethyl-

formamidins, Ber. 16, 309) unter Kühlung allmählich 10 T. Aluminiumchlorid eintragen. Wenn die Salzsäureentwicklung beendet ist, auf Eis gießen, die farblosen Krystalle des Produktes



filtrieren, mit kohlendioxidfreier Natronlauge kochen, solange Ammoniak entweicht. Es entsteht über das **Formyl-Benzhydrylamin** (Ber. 19, 2129) **Benzhydrylamin**,

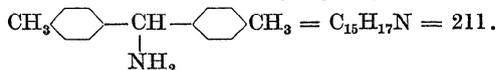


(Abspaltung auch des Formaldehyds) und man erhält ein Öl, das sich klar in verdünnter Salzsäure löst, und die Eigenschaften des nach Ber. 19, 2130 dargestellten Produktes besitzt.

1350

DRP. 103 858

Ber. 24, 2798

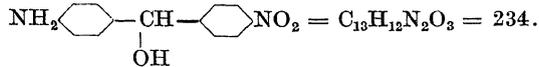
G-Amino-4, 10-dimethyldiphenylmethan

Wie [1349]. Base vom S.-P. $317^\circ - 318^\circ$; aus Ligroin derbe Nadeln Sch.-P. 93° . — Ebenso **C-Amino-4, 10-dimethoxydiphenylmethan**. Das Chlorhydrat bildet ein schwach gelbliches Pulver vom Sch.-P. 200° . Aus der klaren salzsauren Lösung fällt Ammoniak die freie Base als farbloses Öl aus.

6. $R_2 = H$ und OH .

a) Diphenylcarbinol mit einem, zwei und drei Substituenten.

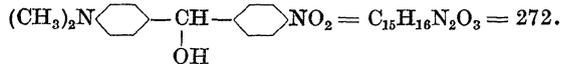
4 NR_2	1352, 1366	4 NH_2 -10 NR_2	1352, 1353
4 NO_2 -10 NH_2	1351	4 NR_2 -10 NR_2	1354
4 NO_2 -10 $NH \cdot R$	1352	2 Cl -4 NH_2 -10 NH_2	1351
(3) 4 NO_2 -10 NR_2	1352	6 $COOH$ -11 NR_2 -9 OH (Anhydr.)	1355
4 NH_2 -10 NH_2	1351		

1351 **DRP. 119 461****4-Nitro-10-aminodiphenylcarbinol**

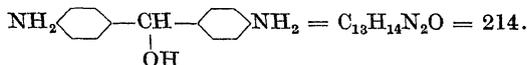
Den aromatischen Aldehyd mit salzsauerm, primärem Amin, das z. T. durch die Base ersetzt sein kann, bei Gegenwart von Sprit kondensieren. — Z. B.: 93 T. Anilin + 130 T. salzsaures Anilin in 600 T. Sprit lösen, bei 20°—25° 151 T. p-Nitrobenzaldehyd (direkt oder in Spritlösung) zugeben, 12—24 St. rühren oder unter Rückfluß kochen und sodaalkalisch mit Dampf den Sprit und Anilinüberschuß abtreiben. Ebenso auch aus 226 T. p-Nitrobenzylidenanilin, 1000 T. Sprit und 120 T. Salzsäure. Die pulverigen, zuweilen auch öligen Produkte werden zur Reinigung wiederholt mit Sprit ausgekocht und getrocknet. Sch.-P. etwa 240°. Nur im Gemisch von Eisessig und Salzsäure leicht löslich. Mit Eisessig + Zinkstaub erwärmt entsteht die fuchsinrote Lösung des **Diaminobenzhydrols**. — Analog reagieren: 140 T. o-Chlorbenzaldehyd, 93 T. Anilin, 130 T. salzsaures Anilin in 600 T. Sprit, bei 20°—25°; mit weiteren 140 T. o-Chlorbenzaldehyd versetzen, 12—24 St. rühren, mit 55 T. Soda alkalisch stellen und das **2-Chlor-4, 10-diaminobenzhydrol** wie oben aufarbeiten.

1352 **DRP. 45 806****4-Nitro-10-dimethylaminodiphenylcarbinol**

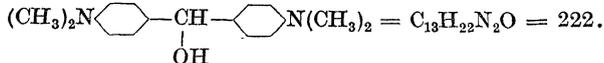
DRP. 27 032



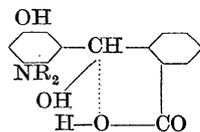
15,1 T. p-Nitrobenzaldehyd + 12,1 T. Dimethylanilin + 300 T. Salzsäure (21°) 40 St. auf 100° erhitzen. Mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnen, kalt filtrieren, Lösung neutralisieren; Niederschlag fällt in gelben Flocken aus. Aus verdünntem Sprit gelbe Nadeln. Sch.-P. 95°. Gibt reduziert: **Asym. Dimethyldiaminobenzhydrol**. In Eisessig blau löslich (Ber. 9, 1900). — Ebenso: **4-Nitro-10-diäthylaminobenzhydrol**, Sch.-P. 92°; **4-Nitro-10-methyliminobenzhydrol**, Sch.-P. 108°; **4-Nitro-10-äthyliminobenzhydrol**, Sch.-P. 99°; **3-Nitro-10-dimethylaminobenzhydrol**, Sch.-P. 74°; **3-Nitro-10-diäthylaminobenzhydrol**, Sch.-P. 65°; **4-Dimethylaminobenzhydrol**, Sch.-P. 70° (aus 10,6 T. Benzaldehyd + 12,1 T. Dimethylanilin + 300 T. Salzsäure).

1353 **DRP. 39 958****4, 10-Diaminodiphenylcarbinol**

Diaminodiphenylketon [1379] in verdünnter überschüssiger Salzsäure gelöst, mit soviel Zinkstaub wie Keton reduzieren, wenn reduziert, mit überschüssigem Alkali fällen.

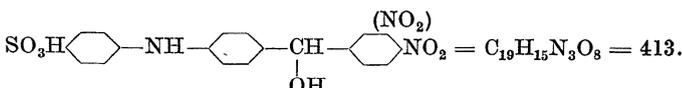
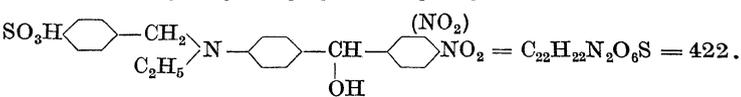
1354 **DRP. 27 032****4, 10-Dis-Dimethylaminodiphenylcarbinol**A. P. 290 891/93
E. P. 5450/83
F. P. 158 438

100 T. Tetramethyldiaminobenzophenon und 60 T. Ätznatron in 1000 T. Amylalkohol lösen, auf 120°—130° erhitzen, rühren, 80 T. Zinkstaub eintragen, 48 St. weitererhitzen. Wenn Blaufärbung einer mit Eisessig versetzten Probe nicht mehr zunimmt, absitzen lassen. Rückstand mit Dampf vom Amylalkohol befreien, feste, harzartige Brocken mit Wasser waschen, in 250 T. Wasser + 100 T. Salzsäure (1,18) lösen, filtrieren, Filtrat + 1500 T. Wasser mit Natronlauge fraktioniert fällen. Bis zum Eintritt der Blaufärbung fällt Ketonbase, dann Tetramethyldiaminobenzhydrol. Waschen, pressen, feucht verarbeiten oder unter 40° trocknen. — Ebenso **Tetraäthylaminobenzhydrol**. Mono- und dialkylierte Aminobenzhydrolbasen sind ferner erhalten nach Ber. 9, 716 und 1900, 1914; 13, 2225; Ann. 210, 268; Ber. 14, 2180 u. A.

1355	Anm. S. 10 659, Kl. 12 14. 2. 98 Lyon	Diäthyl-m-aminophthalid 
<p>Gleiche Moleküle Phthalaldehydsäure und Diäthyl-m-aminophenol in Ätherlösung vereinigen. Weiße Blättchen, Sch.-P. 152°, in kalter Sodalösung unlöslich, in Säuren farblos, in Alkali gelbrot löslich.</p>		

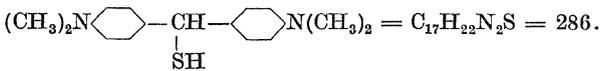
b) Diphenylcarbinol mit weiteren Benzolresten.

3 (4) NO ₂ —10 NH·C ₆ H ₄ ·(SO ₃ H)	1356
3 (4) NH ₂ —10 NH·C ₆ H ₄ ·(SO ₃ H)	1356
3 (4) NO ₂ —10 N:(C ₂ H ₅)·(CH ₂ ·C ₆ H ₄)·(SO ₃ H)	1357
3 (4) NH ₂ —10 N:(C ₂ H ₅)·(CH ₂ ·C ₆ H ₄)·(SO ₃ H)	1357
9 CH ₃ —3 (4) NO ₂ —10 NH·CH ₂ ·C ₆ H ₅ —SO ₃ H	1357
9 CH ₃ —3 (4) NH ₂ —10 NH·CH ₂ ·C ₆ H ₅ —SO ₃ H	1357
3 (4) NO ₂ —10 N:(CH ₂ ·C ₆ H ₅) ₂ —SO ₃ H—SO ₃ H	1357

1356	DRP. 73 147 Zusatz zu DRP. 45 806	4 (3)-Nitro-10-phenyliminodiphenylcarbinol-IV-sulfosäure  $\text{SO}_3\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2 = \text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_8 = 413.$
<p>15,1 T. p- (oder m-) Nitrobenzaldehyd eintragen in die Lösung von 24,9 T. Diphenylaminsulfosäure in 200 T. Salzsäure (20°), rasch aufkochen, Ausscheidung durch Wasserzusatz vervollständigen. Eigenschaften des zähen Harzes wie [1357]. Die p-Nitrobenzaldehydverbindung gibt reduziert eine blaugefärbte, die m-Nitroaldehydverbindung eine farblose Aminohydrosulfosäure.</p>		
1357	DRP. 73 147 Zusatz zu DRP. 45 806	4 (3)-Nitro-10-(benzyl-äthyl-)aminodiphenylcarbinol-IV-sulfosäure  $\text{SO}_3\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2 = \text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{S} = 422.$
<p>15,1 T. m- (oder p-) Nitrobenzaldehyd + 29,1 T. Benzyläthylanilinsulfosäure + 200 T. Salzsäure (20°) 10 St. bei 100° digerieren, gelbe Lösung in 100 T. Wasser gießen. Die Sulfosäure scheidet sich in grünen Flocken ab. Ebenso entstehen mit Dibenzylanilindisulfosäure, Benzyl-o-toluidinsulfosäure, Benzyläthyl-o-toluidinsulfosäure amorphe, leicht schmelzende Körper, die in heißem Wasser oder Sprit, auch in Schwefelsäure (1 : 1) leicht löslich sind. Reduziert entstehen Aminohydrosulfosäuren, die in verdünnten Säuren löslich sind. Mit Bleisuperoxyd keine Farbstoffbildung. In schwach saurer Lösung mit sekundären oder tertiären aromatischen Aminen zu Triphenylmethanderivaten kondensierbar.</p>		

7. R₂ = H und SH (bzw. SO₃H) (bzw. SO₂·C₆H₅).

4 NR₂—10 NR₂. 1358—1360

1358	DRP. 58 198	4, 10-Di-Dimethylaminodiphenylthiocarbinol  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{SH})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S} = 286.$
<p>Tetramethyldiaminobenzhydrol (aus dem Benzophenon durch Reduktion in alkalischer Spritlösung mit Zink oder durch Oxydation des Diphenylmethans mit Bleisuperoxyd in schwach saurer Lösung erhaltbar) in der 4—5-fachen Menge Sprit lösen, mit Essigsäure schwach ansäuern, Schwefelwasserstoff einleiten. Das ausgeschiedene Öl erstarrt zu gelben Krystallkrusten. Sch.-P. 81°. Mit verdünnten warmen Säuren erfolgt Rückbildung des schwefelfreien Hydrols.</p>		

1359	DRP. 67 434	<p>4, 10-Diis-Dimethylamino-diphenylmethan-C-sulfosäure</p> $(CH_3)_2N \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} N(CH_3)_2 = C_{17}H_{22}N_2SO_3 = 334.$ SO_3H <p>20 T. Tetramethyldiaminobenzhydrol + 150 T. Bisulfitlösung (30%) unter Rückfluß bis zur Lösung kochen, heiß filtrieren, heiß aussalzen, kalt das Na-Salz der Bisulfitverbindung filtrieren. Dieses, mit nicht zuviel Salz- oder Schwefelsäure kurze Zeit gekocht, gibt die freie Sulfosäure als sandiges Krystallpulver. In Wasser unlöslich, im Überschuß der Mineralsäuren löslich, zerfällt mit konz. Schwefelsäure unter Rückbildung des Hydrols. Nach</p>
1360	Zus. DRP. 69 948	<p>kann man auch mit wässrigen Lösungen von schwefeliger Säure (13%) arbeiten. — Über die Herstellung von Phenylsulfontetramethyldiaminodiphenylmethan</p> $R_2N \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} NR_2$ SO_2  <p>aus Benzolsulfinsäure und Tetramethyldiaminobenzhydrol in schwach salzsaurer Lösung siehe Ber. 50, 468.</p>

8. $R_2 = :N \cdot OH$.

3 NO ₂ —10 NO ₂	1361
[2 OH—α NOH] Anhydr.	1362

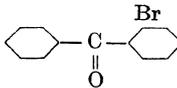
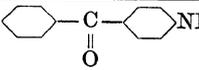
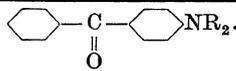
1361	DRP. 109 663 Zusatz zu DRP. 107095 — Lit. wie [277]	<p>3, 10-Dinitrodiphenylketoxim</p> $NO_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} C \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} NO_2$ NOH <p>= C₁₃H₉N₃O₅ = 287.</p> <p>Wie [277], [340] mit 3, 10-Dinitrodiphenylmethan. Aus Benzol + Ligroin umkrystallisieren. Sch.-P. 130°—153°.</p>
1362	DRP. 65 826 Ber. 25, 1498 Ind.-Ges. Mülhausen 1906, 213: Imid.	<p>2-Oxydiphenylketoximanhydrid</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} C \text{---} \text{C}_6\text{H}_4$ $\text{N} \text{---} \text{O}$ <p>= C₁₃H₉NO = 195.</p> <p>5 T. o-Brombenzophenon in Sprit lösen, + wässrige Lösung von 4 T. salzsaurem Hydroxylamin, + Lösung von 9,6 T. Ätzkali in verdünntem Sprit, 2 Tage kochen, in kaltes Wasser gießen, das abgeschiedene, langsam fest werdende Öl äsathern, Äther z. T. verdampfen: große Krystalle des Phenylindoxazens, Sch.-P. 83°—84°. In Alkali unlöslich, in kleineren Mengen unzerstört destillierbar.</p>

9. $R_2 = O$.

a) Diphenylketon ohne und mit einem Substituenten.

Unsubstituiert	1363	4 NH ₂	1365
2 Br	1364	4 NR ₂	1366—1368
2 (3)(4) NO ₂	1365	4 OH	1368

1363	DRP. 281 802	<p>Diphenylketon $\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} C \text{---} \text{C}_6\text{H}_4$</p> O <p>= C₁₃H₁₀O = 182.</p> <p>14 T. Benzoylchlorid, 30 T. Benzol und 0,2—0,3 T. Phosphorpenoxyd im Autoklaven auf 200° erhitzen, bis die Salzsäureentwicklung aufhört; von Zeit zu Zeit wird der Chlorwasserstoff bei etwa 70° abgelassen. — Ebenso wie das Benzophenon werden andere aromatische oder fettaromatische Ketone oder auch Kohlenwasserstoffe gewonnen, z. B. Diphenylmethan, 1-Benzyl-naphthylamin, Naphthylphenylketon usw.</p>
------	---------------------	--

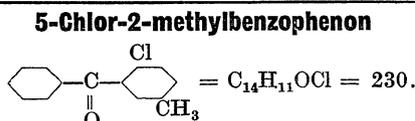
1364	DRP. 65 826 Ber. 25, 1498	2-Bromdiphenylketon  = C ₁₃ H ₉ BrO = 261. Aluminiumchlorid in eine Lösung von o-Brombenzoylchlorid und Benzol in Schwefelkohlenstoff eintragen. In Sprit sehr leicht löslich, warm als Öl, kalt in Krystallen abscheidbar, farblose Prismen, Sch.-P. 42°. Oxim: Sch.-P. 125°. — Über Behandlung der Halogenbenzophenone und der Halogenaminobenzophenone mit alkoholischer Kalilauge und die hierbei eintretende Reduktion der Ketongruppe siehe Ber. 49, 2243.
1365	DRP. 287 756 Z. Bl. 1899, II, 371 Ber. 34, 1178; 36, 1812; 38, 2574; 39, 2533	4-Aminodiphenylketon  = C ₁₃ H ₁₁ NO = 197. 1 T. Benzophenon, 5 T. Schwefelsäure (66°), 0,5 T. Hydroxylaminsulfat und 1 T. entwässertes Ferrosulfat unter starkem Rühren auf 140° erhitzen, bis unter eigener Erwärmung über 200° heftige Reaktion eintritt. Kalte Masse mit wenig Wasser extrahieren, Lösung krystallisieren lassen. Zahlreiche Beispiele zur Einführung von Aminogruppen in aromatische Verbindungen mittels Hydroxylamins, Säuren und Kontaktstoffen in der Schrift. — Über die drei Nitrobenzophenone und ihre alkalischen Reduktionsprodukte siehe Bl. Soc. Chim. 1909, 277.
1366	DRP. 41 751 Ber. 13, 22, 2225 DRP. 27 789	4-Dialkylaminodiphenylketone  . 20 T. Benzanilid + 40 T. Dimethylanilin + 20 T. Phosphoroxychlorid im Wasserbad anwärmen, bis Temperatur spontan steigt. Nun Reaktion bei 120° weiterleiten, schließlich 1—2 St. auf dem Wasserbad kochen. Gelblichen, metallglänzenden Sirup entweder: 1. bei 50° in 100 T. Wasser + 5 T. Salzsäure eintragen (Selbsterwärmung, körniger Niederschlag) + 500 T. Wasser, vorsichtig + Natronlauge, bis Dimethylanilingeruch auftritt und Dimethylaminobenzophenon sich abscheidet; filtrieren, aus Salzsäure umlösen, waschen, trocknen. Öle der Filtrate abtreiben und trennen. Oder 2.: Kesselinhalt alkalisch stellen, Dampf einleiten, körnigen Rückstand filtrieren und nun erst wie bei 1. mit 110 T. Salzsäure (10%) bei 50—70° zersetzen. In Sprit oder Benzol leicht löslich, großes Krystallisationsvermögen. Reduziert entsteht: Dimethylaminobenzhydrol , weiße Nadeln, Sch.-P. 69°—70°. Sulfuriert: Dimethylaminobenzophenonsulfosäure , Sch.-P. 275°—276°. Nitriert: Zwei Nitrodiphenylaminobenzophenone , Sch.-P. a) 173°, b) 133°—134°. — Ebenso Diäthylaminobenzophenon aus 20 T. Benzanilid + 40 T. Diäthylanilin + 20 T. Phosphoroxychlorid. Schwache Base. In Sprit oder Benzol leicht löslich. Spritlösung mit Wasser verdünnt: Krystalle, Sch.-P. 78°—79. — Nach
1367	Zus. DRP. 42 853	erhält man Dimethylaminobenzophenon aus 20 T. Benzomethylanilin, 40 T. Dimethylanilin und 20 T. Phosphoroxychlorid durch 2 stündiges vorsichtiges Erhitzen im Wasserbade. Aufarbeitung wie oben. Schließlich gewinnt man Dialkylaminobenzophenon nach
1368	DRP. 27 789	durch Alkylierung des Aminobenzophenons (Anm. 210, 268). — Über 4-Oxybenzophenon siehe Ber. 42, 1015.

b) Diphenylketon mit zwei Substituenten.

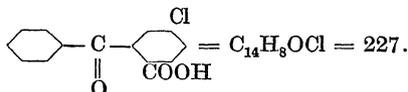
2 Cl—5 CH ₃	1369, 1385	8 COOR—3 OH	1376
3 Cl—6 COOH	1370, 3082	8 COOH—4 OR	1376
4 CH: Br ₂ —8 COOH	1371, 1372	8 COOH—4 SH	3527
4 CHO—8 COOH	1371, 3094	4 NO ₂ —10 NO ₂	1377
6 COOH—10 COOH	3102	NO ₂ —4 NR ₂	1366
8 COOH—2 (3) NO ₂	1373, 1375	3 NO ₂ —10 NR ₂	1366, 1378
8 COOH—2 NH ₂	1373	4 NH ₂ —10 NH ₂	1379—1381
8 COOH—3 NH ₂	1373, 1375	4 NR ₂ —10 NR ₂	1382
(8 COOH—2 NH ₂ ·H) Anhydr.	1374	4 NR ₂ —9 OR	1383
8 COOH—3 OH	1375	4 NR ₂ —SO ₃ H	1366, 1384
8 COOH—4 OR	1376		

1369 **DRP. 267 271**

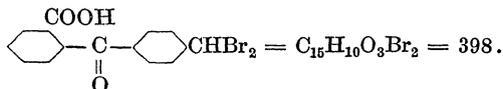
Ber. 10, 1478



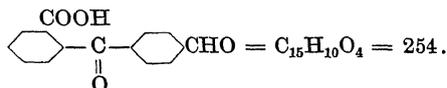
Wie [1385]. 264 T. Aluminiumchlorid in die Mischung von 500 T. 4-Chlortoluol und 140 T. Benzoylchlorid eintragen. Öl, S.-P. unter 30 mm Druck 210°.

1370 **DRP. 75 288****3-Chlordiphenylketon-6-carbonsäure**

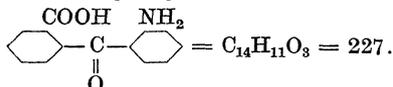
Aus *m*-Chlorphthalsäureanhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid nach Ann. 233, 238 und [3082].

1371 **DRP. 297 018** **ω -Dibrom-4-methyldiphenylketon-8-carbonsäure**

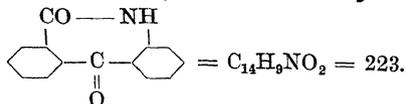
In 240 T. 140° heiße *p*-Toluylo-benzoesäure langsam 320 T. Brom eintropfen lassen, Produkt zur Reinigung in Alkali lösen, mit Säure fällen. Die neue Säure entwickelt an der Luft rauchend Bromwasserstoff und spaltet beim Erhitzen der alkalischen Lösung leicht alles Brom ab, wobei sich *p*-Aldehydobenzophenon-*o*-carbonsäure bildet. Weiter aufarbeitbar zu Anthrachinonaldehyd.

1372 **DRP. 293 981****4-Aldehyddiphenylketon-8-carbonsäure**

Die durch Einwirkung von Brom auf *p*-Toluylo-benzoesäure erhaltene ω -Dibrom-*p*-toluylo-benzoesäure [1371] mit der 10-fachen Menge Schwefelsäure (66°) bis zur Beendigung der Bromwasserstoffentwicklung auf 70°—80° erwärmen. Ebenso wie Schwefelsäure wirken verseifende Agenzien z. B. 50 T. Soda (für 100 T. des Ausgangsmateriales 2000 T. Wasser); 1/2 Stunde kochen, mit Säure fällen.

1373 **DRP. 258 343****2-Aminodiphenylketon-8-carbonsäure**

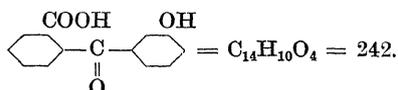
Benzoylo-benzoesäure nitrieren, das Gemenge der 2- und 3-Nitroverbindung mit Hilfe der Calciumsalze trennen und die 2-Nitroverbindung reduzieren. Aus verdünntem Sprit schwefelgelbe Krystalle, die unter Lactambildung bei 195° schmelzen. Hierdurch auch evtl. von der 3-Verbindung trennbar, wenn man beide Nitroverbindungen zusammen reduziert. — Über *o*-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure siehe Monatsh. f. Chem. 1908, 177.

1374 **DRP. 258 343**
E. P. 22 440/12**Diphenylketon-2-amino-8-carbonsäureanhydrid (Lactam)**

1 T. 2-Aminobenzoylo-benzoesäure [1373] mit 2 T. Nitrobenzol kurze Zeit auf 200° erhitzen und kalt die Krystalle des Lactams filtrieren. Sch.-P. 245°. Regeneriert mit Natronlauge (5%) gekocht 2-Aminobenzoylbenzoesäure. Ebenso erhält man aus 1 T. 2-Amino-5-acetylaminobenzoylbenzoesäure (3-Acetylaminobenzoylbenzoesäure nitrieren und reduzieren) mit 3 T. Schwefelsäure (30%) das Lactam; aus Sprit gelbe Nadeln vom Sch.-P. 265°. Das Lactam der 2-Amino-5-acetylaminobenzoylbenzoesäure [1404] schmilzt bei 280°, jenes der 2, 5-Diamino-4-carboxybenzoylo-benzoesäure bei 340°.

1375 **DRP. 148 110****3-Oxydiphenylketon-8-carbonsäure**

Ber. 19, 2105;
28, 118
Zbl. 1898 II, 210

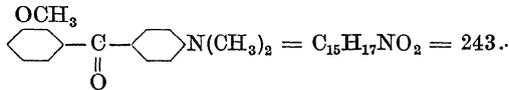


22,6 T. Benzoylo-benzoesäure in 50 T. Monohydrat lösen, bei 15° bis 20° mit einem Gemenge von 35 T. Oleum (25%) und 15 T. Mischsäure (44,5% HNO₃ + 51 T. H₂SO₄)

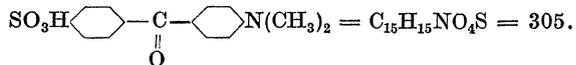
nitrieren, $\frac{1}{2}$ St. auf 50° erwärmen, auf Eis gießen, filtrieren und aus Eisessig umkrystallisieren: **m-Nitrobenzoyl-o-benzoesäure**, Sch.-P. 186° — 187° . Die durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure aus ihr gewonnene **m-Aminobenzoyl-o-benzoesäure** schmilzt, aus Sprit umkrystallisiert, unter Zersetzung bei 165° . In verdünnter schwefelsaurer Lösung diazotiert, verdünnt und im Wasserbade bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erwärmt, erhält man nach dem Filtrieren durch Einengen der Mutterlauge die Oxyverbindung vom Sch.-P. 181° — 182° .

1376	DRP. 279 201 Zusatz zu DRP. 269 336	3-Oxydiphenylketon-8-carbonsäureäthylester $\text{COOC}_2\text{H}_5 \quad \text{OH}$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{—C—C}_6\text{H}_4 = \text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4 = 270.$ $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \text{O}$
		Durch normale Veresterung mittels Alkohols, bzw. z. B. aus der 3-Aminobenzoyl-o-benzoesäure [1373] durch Ersatz der (diazotierten) Amino- gegen die Hydroxylgruppe. Der 3-Oxybenzoyl-o-benzoesäureäthylester schmilzt bei 91° — 93° . Die p-Anisoyl-o-benzoesäure wird nach Ber. 19, 2103 erhalten.
1377	DRP. 58 360	4, 10-Dinitrodiphenylketon $\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—C—C}_6\text{H}_4\text{—NO}_2 = \text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5 = 272.$ $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \text{O}$
		Wie [1402]. Aus Eisessig, Sch.-P. 189° . — Über 4-Halogendinitrobenzophenon siehe Ber. 49, 2262.
1378	DRP. 42 853	3-Nitro-10-dimethylaminodiphenylketon $(\text{CH}_3)_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—C—C}_6\text{H}_4\text{—NO}_2 = \text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3 = 270.$ $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \text{O}$
		Wie [1367] aus 20 T. Nitrobenzanilid + 40 T. Dimethylanilin + 16 T. Phosphoroxchlorid. Gelbes, in Sprit schwer lösliches Krystallpulver. Sch.-P. 173° .
1379	DRP. 39 958 Ber. 19, 110	4, 10-Diaminodiphenylketon $\text{NH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—C—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2 = \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} = 212.$ $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \text{O}$
		Fuchsin (Rosanilin und Pararosanilinsalze) einige Tage mit Salzsäure (unter zeitweiligem Salzsäureersatz) unter Rückfluß kochen, alkalisch stellen, mit Wasserdampf die Basen abtreiben, Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisieren, eindampfen bis zur Krystallhautbildung, Sulfat des Diaminodiphenylketons filtrieren.
1380	DRP. 58 360	Reduktion von [1377] bzw. [1402] in Eisessiglösung mit der vierfachen Menge Zinnchlorür unter Einleiten von Chlorwasserstoff. Filtrieren, Keton mit Natronlauge fällen. Die Tolyilverbindung schmilzt aus sehr verdünntem Sprit umkryst., bei 171° — 172° , ihre Acetylverbindung bei 197° — 198° . Die Phenylverbindung hat den Sch.-P. 237° , ihre Acetylverbindung schmilzt bei 235° .
1381	DRP. 289 108 Zusatz zu DRP. 287 994	198 T. 4, 10-Diaminodiphenylmethan in ein bei 125° siedendes Gemisch von 480 T. kryst. Schwefelnatrium und 320 T. Schwefel eintragen, 50 St. unter Rückfluß kochen, aus dem Rückstand mit verdünnter Schwefelnatriumlösung Polysulfid und Schwefel extrahieren, weiter den Rückstand kalt mit 2000 T. Wasser und 360 T. Salzsäure (20%) ausziehen, Lösung mit Alkali abstopfen, filtrieren, im Filtrat mit Alkali das 4, 10-Diaminodiphenylketon ausfällen. Über das Chlorhydrat gereinigt Sch.-P. 241° . — Ebenso 4, 10-Diamino-3, 9-dimethyldiphenylketon , das entsprechende Dichlorderivat und die entsprechende Dicarbonsäure (J. pr. Ch. 79, 493 bzw. Ann. 324, 122).
1382	DRP. 44 077 Zus. DRP. 41 751 — Ber. 9, 716; 9, 1900; 9, 1914 DRP. 27 789 Ber. 11, 716 11, 1914	4, 10-Dis-Dimethylaminodiphenylketon $(\text{CH}_3)_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—C—C}_6\text{H}_4\text{—N(CH}_3)_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O} = 268.$ $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \text{O}$ 10 T. Dimethylaminobenzanilid + 18 T. Dimethylanilin + 8,5 T. Phosphoroxchlorid (oder 10 T. Dimethylaminobenzodiphenylamin + 12 T. Dimethylanilin + 5 T. Phosphoroxchlorid) vorsichtig 2 St. auf dem Wasserbade bei Verhütung spontaner Temperatursteigerung erwärmen. Zäh, gelbbraune, metallglänzende Schmelze entweder: in

der 5-fachen Menge Wasser + 1 T. Salzsäure bei 50°—60° lösen, mit dem 20-fachen Volumen Wasser verdünnen, wobei Dimethylanilinabscheidung nicht erfolgen darf, neutralisieren, filtrieren, Keton als Rückstand, Sch.-P. 173°—174°, oder: Schmelze alkalisch stellen, mit Dampf das Dimethylanilin abtreiben, körnigen Rückstand filtrieren, waschen, bei 50°—70° mit verdünnter Salzsäure (10%) spalten, gelbrote, bald wieder entfärbte Lösung mit Wasser verdünnen, vorsichtig neutralisieren, das krystallisierte Keton filtrieren. Filtrat enthält das Anilin. — Ebenso **Tetraäthyl-diaminobenzophenon**, gelbliche Krystalle, Sch.-P. 95° und **Dimethyldiäthyl-diaminobenzophenon**, Sch.-P. 94°. In der Schrift findet sich die Beschreibung der Herstellung von etwa 16 Basen aus Dialkylanilin mit Dialkylaminobenz-anilid, -xylid, -toluidid, Dialkylamino-p-dimethyl-anilin, -1- und -2-naphthylamin usw. und Phosphoroxchlorid. Gelbliche Krystallpulver.

1388 **DRP. 65 952****4-Dimethylamino-9-methoxydiphenylketon**

10 T. m-Methoxybenzanilid + 14 T. Dimethylanilin + 7 T. Phosphoroxchlorid auf dem Wasserbade vorsichtig 3 St. auf 90° erhitzen. Braune, zähflüssige, etwas metall glänzende Schmelze mit 50 T. Wasser (20°—30° warm) und 5 T. Salzsäure verrühren, gelbrotbraune Lösung auf 70°—80° erwärmen, bis die Färbung verschwunden ist, also die Abspaltung von Anilin sich vollzogen hat, mit Wasser verdünnen, bis alles Benzophenon als Niederschlag abgeschieden ist, filtrieren, waschen, trocknen, aus 2 T. Sprit umkrystallisieren. Aus dem Filtrat Anilin und Dimethylanilin rückgewinnbar. Es wurden dargestellt: **m-Methoxydimethylaminobenzophenon** (Sch.-P. 67°), **m-Äthoxydimethylaminobenzophenon** (Sch.-P. 90°), **m-Benzoyloxydimethylaminobenzophenon** (Sch.-P. 86°), auch **m-Methoxydiäthylaminobenzophenon**, **m-Äthoxydiäthylaminobenzophenon**, **m-Benzoyloxydiäthylaminobenzophenon**, farbstoffartige Körper, schwache Basen, in starker Salzsäure löslich, mit Wasser völlig fällbar, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, geben reduziert Hydrole.

1384 **DRP. 58 689****4-Dimethylaminodiphenylketonsulfosäure**

1 T. Dimethylmonoaminobenzophenon mit 4 T. Oleum (24%) im Wasserbad erwärmen, bis Probe in Ammoniak klar löslich ist. Auf Eis gießen, filtrieren. Die Sulfosäure ist ohne weitere Reinigung rein.

c) Diphenylketon mit drei Substituenten.

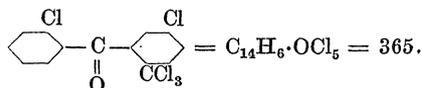
3 Cl—8 Cl—6 CH ₃	1385	4 CH ₃ —2 COOH—SO ₃ H	1389
3 Cl—8 Cl—6 C ₂ Cl ₅	1385	1 CH ₃ —8 COOH—4 OH	3217
3 Cl—8 Cl—6 COOH	1385	4 COOH—12 COOH—5 (NO ₂)NH ₂	3215
8 Cl—2 CH ₃ —4 CH ₃	1385	3 CH ₃ —4 NH ₂ —10 NH ₂	1390
4 Cl(Br)—3 CH ₃ —8 COOH	3167, 3592	8 CO—NH ₂ —3 NH ₂ —5 OH	1393
4 Cl—10 CH ₃ —8 COOH	3208	8 COOH—6 NO ₂ —3 NH ₂ —CO—CH ₃	1391
8 Cl—2 CCl ₃ —4 CCl ₃	1385	8 COOH—2 NH ₂ —5 NH ₂ —CO—CH ₃	1374
8 Cl—2 COOH—4 COOH	1385	(8 COOH—2 NH ₂ —H) Anh.—5 NH ₂ —CO—CH ₃	1374
4 Br—3 COOH—8 COOH	3592	8 COOH—3 NH ₂ —4 OR	3258
4 Cl—8 COOH—3 NO ₂	1386	8 COOH—3 NH ₂ —5 OH	1393
4 Cl—8 COOH—3 NH ₂	1386	8 COOH—3 NR ₂ —5 OH	1394, 1395
6 Br—8 COOH—3 NH ₂ —CO—CH ₃	1387	8 COOH—3 OH—5 OH	1396
4 Cl—8 COOH—3 OH	1388	8 COOH—3 NH ₂ —COCl—2 SO ₃ H	3267
4 Cl—NO ₂ —NO ₂	1377	4 NH ₂ —10 NH ₂ —SO ₃ H	1397
10 CH ₃ —8 COOH—4 NH ₂	3208	4 NR ₂ —10 NR ₂ —SO ₃ H	1398
2 CH ₃ —4 CH ₃ —SO ₃ H	1389	2 (3) OH—3 (4) OH—4 (5) OH	1399

1385 **DRP. 267 271**

E. P. 10 790/13

F. P. 457 641

Ber. 10, 1478

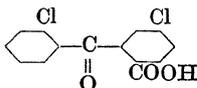
3, 8-Dichlor-6-ω-trichlormethyl-diphenylketon

In 700 T. 4-Chlortoluol und 175 T. 2-Chlorbenzoylchlorid 264 T. Aluminiumchlorid eintragen, spontane Temperaturerhöhung von 40°. Auf 60° anwärmen, in Eis gießen,

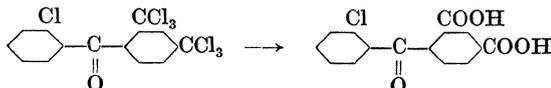
etwas Salzsäure zusetzen, den Chlortoluolrest mit Dampf übertreiben und das zurückbleibende ölige **3, 8-Dichlor-6-methylbenzophenon** gewaschen und getrocknet im Vakuum destillieren. S.-P. 225° 12 mm. In dieses gelbliche Öl bei 170°—180° die 3-Atom-Chlormenge einleiten, kalt die Krystallmasse absaugen und das 3, 8-Dichlor-6-trichlormethylbenzophenon aus Ligroin umkrystallisieren. Sch.-P. 117°. — Ebenso erhält man aus 4-Chlortoluol bzw. 1, 3-Xylol und Benzoyl- bzw. Chlorbenzoylchlorid: **5-Chlor-2-methyl-(8-chlor)-benzophenon** bzw. **2, 4-Dimethyl-8-chlorbenzophenon**,



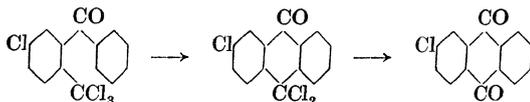
die beide unter 30 bzw. 10 mm bei 210° sieden. Wie oben chloriert geben sie die **6-Trichlormethylbenzophenonderivate**, die mit Schwefelsäure (66°) verrührt oder mit verdünnter Natronlauge gekocht (unter Druck erhitzt) in **Benzophenon-o-carbonsäure** oder mit Kondensationsmitteln erhitzt, direkt in **Anthrachinonderivate** übergehen. Man erhält also z. B. aus obigem 3, 8-Dichlor-6-trichlormethylbenzophenon die **3, 8-Dichlorbenzophenon-6-carbonsäure**



(Sch.-P. 190°), aus 2-Trichlormethyl-4-trichlormethyl-8-chlorbenzophenon die **8-Chlorbenzophenon-2, 4-dicarbonsäure**



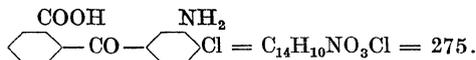
(Sch.-P. 304°) und ferner aus 2-Trichlormethyl-5-chlorbenzophenon für sich oder in Schwefelkohlenstofflösung mit Aluminiumchlorid erwärmt über das Mesochlorid



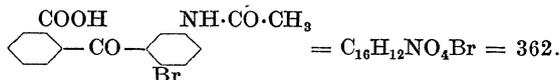
das nicht isoliert zu werden braucht, mit Wasser oder Sprit behandelt das **7-Chloranthrachinon**. Mit konz. Schwefelsäure gehen 2-Trichlormethylbenzophenone in einer Operation in Anthrachinonderivate über, z. B. 2-Trichlormethyl-4-trichlormethyl-8-chlorbenzophenon in **1-Chloranthrachinon-6-carbonsäure**:

1886 **DRP. 148 110**

Lit. wie [1375]

4-Chlor-3-aminodiphenylketon-8-carbonsäure

Wie [1375] aus p-Chlorbenzoylbenzoesäure [1370] vom Sch.-P. 151°—153° über die **m-Nitro-p-chlorbenzoyl-o-benzoesäure** (aus Sprit, Sch.-P. 202°—204°). Die m-Amino-p-chlorbenzoyl-o-benzoesäure schmilzt bei 175°—176°. — Analoge Produkte gibt die p-Brombenzoyl-o-benzoesäure vom Sch.-P. 169°.

1887 **DRP. 254 091****6-Brom-3-acetyliminodiphenylketon-8-carbonsäure**

241 T. 3-Aminobenzoylbenzoesäure in 500 T. Eisessig heiß lösen, mit 110 T. Essigsäureanhydrid kurz erwärmen, sofort mit 1000 T. Wasser und bei 50° mit 160 T. Brom versetzen, auf 90° erwärmen; **6-Brom-3-acetylamino-benzoylbenzoesäure**, Sch.-P. 218°, scheidet sich aus. Ebenso aus 3-Amino-4-methyl- (oder -carboxyl-) benzoylbenzoesäure die **6-Brom-3-acetylamino-4-methylbenzoylbenzoesäure** (weiße Nadeln, Sch.-P. 226°) bzw. die **6-Brom-3-acetylamino-4-carboxylbenzoylbenzoesäure** (Sch.-P. 266°). Durch

Chloreinleiten (Gewicht zweier Atome) in die 50° warme Lösung von 4 T. 3-p-Toluolsulfamino-4-methylbenzoylbenzoesäure in 8 T. Eisessig und 4 T. Wasser erhält man analog **6-Chlor-3-p-toluolsulfamino-4-methylbenzoylbenzoesäure**, aus Eisessig umkristallisieren. Sch.-P. 135°.

1388	DRP. 148 110 Lit. wie [1375]	4-Chlor-3-oxydiphenylketon-8-carbonsäure $\text{Cyclohexane-CO-Cyclohexane(OH)Cl} = \text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Cl} = 276.$ Wie [1375] aus [1386].
1389	DRP. 285 700 J. pr. 35, 469 Ber. 33, 3489	4-Methyldiphenylketon-2-carbonsulfosäure $\text{Cyclohexane-CO-Cyclohexane(CH}_3\text{)(COOH)(SO}_3\text{H)} = \text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S} = 321.$ 1 T. asym. Dimethylbenzophenon in 3 T. Oleum (20%) bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Wasserlöslichkeit rühren, 150 T. des Na-Salzes der Dimethylbenzophenonsulfosäure in wässriger Lösung mit 160 T. Permanganat oxydieren und die entstandene Monocarbonsäure (COOH in o-Stellung zur CO-Gruppe) als saures Kalisalz aussalzen. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine neue Methylanthrachinonsulfosäure .
1390	DRP. 108 346 Lit. wie [1443] Ber. 16, 1929	3-Methyl-4, 10-diaminodiphenylketon $\text{NH}_2\text{-Cyclohexane-CO-Cyclohexane(CH}_3\text{)NH}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} = 226.$ Wie [1444]. Reduktion der Base aus p-Nitrobenzaldehyd und o-Toluidin über das Auramin.
1391	Anm. A. 21 336, Kl. 12 o I. 8. 12 Berlin	6-Nitro-3-acetyliminodiphenylketon-8-carbonsäure $\text{Cyclohexane-CO-Cyclohexane(NH-CO-CH}_3\text{)(NO}_2\text{)(COOH)} = \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6 = 328.$ Wie [1387] durch Nitrierung, wobei die Nitrogruppe ebenfalls in o-Stellung zum CO tritt. — Gelbliche Nadeln vom Sch.-P. 226°. Gibt nach
1392	DRP. 260 899	zur Aminoverbindung reduziert, mit 10 T. Schwefelsäure (95%) kurze Zeit auf 190°—200° erhitzt (auf Eis gießen, Säure mit Alkali abstumpfen), 1, 4-Diaminoanthracinon , das zur Reingewinnung mit Sodalösung extrahiert wird.
1393	DRP. 162 034 A. P. 821 452 E. P. 23 198/04 F. P. 347 546 DRP. 85 931 DRP. 87 068	3-Alkylimino-5-oxydiphenylketon-8-carbonsäure $\text{Cyclohexane-CO-Cyclohexane(OH)(NH-C}_2\text{H}_5\text{)(COOH)} = \text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4 = 285.$ 147 T. Phthalimid + 137 T. Monoäthyl-m-aminophenol + 130 T. kryst. Borsäure auf 150°—160° erhitzen, die zähe, dann feste Schmelze des Säureamides bis zur Beendigung der NH ₃ -Abspaltung mit verdünnter Natronlauge kochen, die Krystalle der Äthylaminooxybenzoylbenzoesäure mit Essigsäure ausfällen. Sch.-P. 152°—153° unter Rotfärbung. Aus der in verdünnter Salzsäure gelösten Rohschmelze fällt mit Salz das Äthylaminooxybenzoylbenzoesäureamid (Farbstoffcharakter) aus. Methylaminooxybenzoylbenzoesäure schmilzt bei 178°—179°.
1394	DRP. 85 931	3-Dialkylamino-5-oxydiphenylketon-8-carbonsäure $\text{Cyclohexane-CO-Cyclohexane(OH)(N(CH}_3\text{)}_2\text{)(COOH)} = \text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4 = 285.$ 30 T. Phthalsäureanhydrid + 30 T. Dimethyl- (33 T. Diäthyl-)m-aminophenol in 150 T. Benzol heiß lösen, filtrieren, das Filtrat 8—10 St. kochen, kalt die Krystalle filtrieren. Sch.-P. beider Verbindungen unscharf bei 180°. Mit Diazoverbindungen kombinierbar. Nach

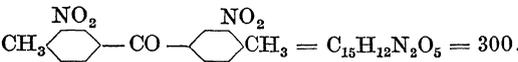
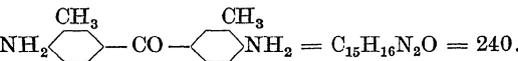
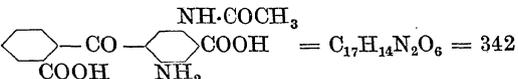
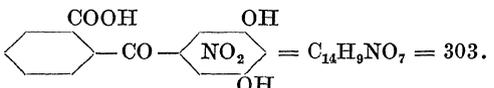
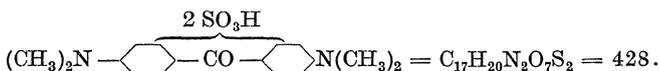
1395	Zus. DRP. 87 068	auch ohne Benzol herstellbar, indem man einfach beide Körper einige Stunden auf 100° erwärmt, die Masse in Sprit löst und mit Wasser fällt.
1396	DRP. 54 085	<p>3, 5-Dioxydiphenylketon-8-carbonsäure</p> $\text{Cyclohexane-CO-Cyclohexane} = \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5 = 258.$ <p>1 T. Fluorescin + 2—3 T. Natronlauge + 1 T. Wasser auf 130°—135° erhitzen, bis Probe in Wasser gelöst nur geringe Fluorescenz zeigt. In Wasser lösen, mit Salzsäure fällen.</p>
1397	DRP. 39 958	<p>4, 10-Diaminodiphenylketonsulfosäuren</p> $\text{NH}_2\text{-Cyclohexane-CO-Cyclohexane-NH}_2 = \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S} = 292.$ <p>Aus [1379], mit Oleum bei 170°—200°. Über die Kalisalze reinigen. Es entstehen mehrere Sulfosäuren, die nicht getrennt wurden.</p>
1398	DRP. 38 789	<p>4, 10-Di-Dimethylaminodiphenylketonsulfosäure</p> $(\text{CH}_3)_2\text{N-Cyclohexane-CO-Cyclohexane-N}(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S} = 348.$ <p>50 T. Tetramethyldiaminobenzophenon + 200 T. Oleum (20%) 9 St. im Wasserbade erhitzen. In 1500 T. Wasser gießen, mit Natronlauge alkalisieren, vom unveränderten Keton filtrieren, Filtrat + Salzsäure, abgetrennte Sulfosäure filtrieren, mit heißem Wasser extrahieren, Rückstand in Alkali lösen, mit Salzsäure fällen. Feine Nadeln aus Wasser oder Sprit. Aus der Mutterlauge krystallisiert etwas Tetramethyldiaminobenzophenondisulfosäure [1406].</p>
1399	DRP. 49 149 Ber. 30, 2592 32, 1686	<p>2, 3, 4-Trioxydiphenylketon</p> $\text{Cyclohexane-CO-Cyclohexane} = \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4 = 230.$ <p>Benzoessäure, Pyrogallol und Chlorzink auf 145° erhitzen. Man erhält das Alizarin-gelb auch nach Ber. 24, 378 aus Benzotrichlorid und einer kochenden, alkoholischen Pyrogallollösung. Gelbe Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 140°—141°. — Über 3, 4, 5-Trioxybenzophenon siehe Ber. 42, 1015.</p>

d) Diphenylketon mit vier Substituenten.

3 Cl—9 Cl—4 NH ₂ —10 NH ₂	1400	3 CH ₃ —9 CH ₃ —4 NH ₂ —10 NH ₂	1381
6 Br—4 CH ₃ —8 COOH—3 NH·CO·CH ₃	1387	4 CH ₃ —8 COOH—2 NH ₂ —5 NH·CO·CH ₃	1374
6 Br—4 COOH—8 COOH—3 NH·CO·CH ₃	1387	4 COOH—8 COOH—6 NO ₂ —5 NH·CO·CH ₃	1404
Br—8 COOH—3 OH—5 OH	1401	3 COOH—9 COOH—4 NH ₂ —10 NH ₂	1400
1 Cl—2 CH ₃ —4 CH ₃ —12 COOH	3208	4 COOH—8 COOH—6 NH ₂ —5 NH·CO·CH ₃	1374, 1404
5 Cl—4 CH ₃ —12 COOH—2 OH	3308, 3309	8 COOH—NO ₂ —3 OH—5 OH	1405
3 CH ₃ —5 CH ₃ —12 COOH—2 OH	3309	4 NR ₂ —10 NR ₂ —3 SO ₃ H—9 SO ₃ H	1406
4 CH ₃ —10 CH ₃ —3 NO ₂ —9 NO ₂	1402		
4 CH ₃ —10 CH ₃ —3 NH ₂ —9 NH ₂	1403		

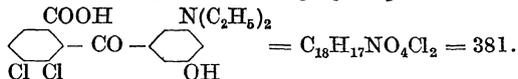
1400	DRP. 289 108 Zusatz zu DRP. 287 994 J. pr. 79, 493	<p>3, 9-Dichlor-4, 10-diaminodiphenylketon</p> <p>Wie [1331] aus 133 T. 3, 9-Dichlor-4, 10-diaminodiphenylmethan, 360 T. kryst. Schwefelnatrium, 336 T. Schwefel in 80 St. bei 125°—130° unter Rückfluß. Mit 50° heißer, sehr verdünnter Salzsäure extrahiert, hinterbleibt das Benzophenonderivat, das, aus Dichlorbenzol umkrystallisiert, bei 250° schmilzt. — Ebenso die 4, 10-Diaminobenzophenon-3, 9-dicarbonensäure vom Sch.-P. 305° unter Zersetzung.</p>
------	--	---

1401	DRP. 54 085	<p>Monobrom-3, 5-dioxydiphenylketon-8-carbonsäure</p> $\text{Cyclohexane-CO-Cyclohexane} = \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Br} = 338.$ <p>1 Mol. [1396] in Eisessig lösen, + 2 Mol. Brom, einige Zeit stehenlassen, mit Wasser verdünnen, Niederschlag filtrieren.</p>
------	--------------------	---

1402	DRP. 58 360	4, 10-Dimethyl-3, 9-dinitrodiphenylketon  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6 = 300.$ 1 T. Di-p-tolyldichloräthylen oder Di-p-ditolyldichloräthylen (erhalten nach Ber. 7, 1191) langsam unter Kühlung in 12 T. rauchende Salpetersäure eintragen; in viel Wasser gießen, filtrieren. Aus Essigäther, Sch.-P. 144°. — Ebenso verfährt man bei Anwendung des Di-p-ditolyltrichloräthans.
1403	DRP. 289 108 Zusatz zu DRP. 287 994 — Ann. 324,122	4, 10-Dimethyl-3, 9-diaminodiphenylketon  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} = 240.$ 226 T. 4, 10-Diamino-3, 9-dimethyldiphenylmethan mit 480 T. krytallisiertem Schwefelnatrium und 448 T. Schwefel bei 135° 50 St. unter Rückfluß kochen. Produkt aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 207°—210°.
1404	DRP. 258 343	6-Amino-3-acetyliminodiphenylketon-4, 12-dicarbonsäure  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6 = 342.$ 2-Nitro-5-acetylamino-4-methylbenzoyl-o-benzoessäure mit Permanganat oxydieren und die Nitrocarboxylverbindung (Sch.-P. 247°) reduzieren. Gelbe Nadeln vom Sch.-P. 315°.
1405	DRP. 54 085	Mononitro-3, 5-dioxydiphenylketon-8-carbonsäure  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_7 = 303.$ 1 T. [1396] in 5 T. Salpetersäure (1,4) vorsichtig eintragen, in Wasser gießen, filtrieren.
1406	DRP. 38 789	4, 10-Dis-Dimethylaminodiphenylketon-disulfosäure  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}_2 = 428.$ 50 T. Tetramethyldiaminobenzophenon + 200 T. Oleum (40%) auf 140°—150° erhitzen, bis eine mit Ammoniak versetzte Probe keinen Niederschlag gibt. Aufarbeitung wie [1398]. Aus Wasser gelbe, lange Prismen, in Sprit unlöslich.

e) Diphenylketon mit fünf bis sieben Substituenten.

11 Cl—12 Cl—8 COOH—3 NR ₂ —5 OH	1407
Br—Br—8 COOH—3 OH—5 OH	1408
4 CH ₃ —12 COOH—NO ₂ —NO ₂ —NO ₂	3325
4 CH ₃ —12 COOH—3 NH ₂ —5 NH ₂ —NH ₂	3325
5 Cl—9 Cl—10 Cl—4 CH ₃ —12 COOH—2 OH	3398
2 OH—3 OH—4 OH—8 OH—9 OH—10 OH	1409
8 Cl—9 Cl—10 Cl—11 Cl—2 CH ₃ —12 COOH—4 NH.COCl	3402
9 Cl—10 Cl—11 Cl—12 Cl—8 COOH—3 NR ₂ —5 OH	1407

1407	DRP. 118 077	11, 12-Dichlor-3-diäthylamino-5-oxydiphenylketon-8-carbonsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{Cl}_2 = 381.$ 108 T. Di- bzw. Tetrachlorphthalsäureanhydrid + 82,5 T. Diäthyl-m-aminophenol + 650 T. Toluol 10 St. unter Rückfluß erhitzen, den Sirup mit Dampf vom Toluol befreien, Lösung von 93 T. Soda in 1000 T. Wasser zugeben, mit direktem Dampf kochen, kalt das Öl abheben, in Wasser lösen, mit Soda fällen, den Niederschlag in Wasser lösen, mit Äther das Diäthyl-m-aminophenol entfernen, das rückbleibende sirupöse Na-Salz mit Essigsäure umsetzen und die amorphe freie Säure filtrieren. Wenn rein, ist sie in Soda ohne Ölabscheidung löslich, im Gegensatz zum Tetrachlorprodukt, das außerdem in Chloroform schwerer löslich ist.
------	---------------------	--

1408	DRP. 54 035	Dibrom-3, 5-dioxydiphenylketon-8-carbonsäure
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5\text{Br}_2 = 416.$ <p style="text-align: center;">Wie [1401] mit 4 Mol. Brom.</p>		
1409	DRP. 49 149	2, 3, 4, 8, 9, 10-Hexaoxydiphenylketon
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 = \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_7 = 278.$ <p style="text-align: center;">Pyrogallol und seine Carbonsäure mit Chlorzink erhitzen. Gelbe Nadeln, Sch.-P. 238°. In alkalischer Lösung an der Luft beständig (Ann. 209, 270).</p>		

f) Diphenylketon mit weiteren Benzolresten.

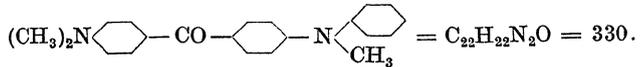
4 N: (CH ₃)·C ₆ H ₅	1410	10 NR ₂ -4 N: (R)(CH ₂ ·C ₆ H ₅)	1415
4 N: (CH ₃)·CH ₂ ·C ₆ H ₅	1411	4 N: (R)(CH ₂ ·C ₆ H ₅)-10 N: (R)(CH ₂ ·C ₆ H ₅)	1416
8 COOH-4 N: (R)(CH ₂ ·C ₆ H ₅)	1412	4 CH ₃ -8 COOH-3 NH·C ₆ H ₄ ·(OH)	1417
8 COOH-3 N: (R)(C ₆ H ₄ ·OH)	1413	6 Cl-4 CH ₃ -8 COOH-3 NH·SO ₂	
10 NR ₂ -4 N: (R)(C ₆ H ₅)	1414	·C ₆ H ₄ ·CH ₃	1387

1410	DRP. 41 751 F. P. 181 351	(Phenylmethyl)-4-aminodiphenylketon
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5) = \text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO} = 287.$ <p style="text-align: center;">Wie [1366] aus 20 T. Benzanilid + 20 T. Methylidiphenylamin + 20 T. Phosphoroxchlorid. Aufarbeitung nach [1366] 1); rohes Keton mit heißer Petrolnaphtha extrahieren, von Schmierem filtrieren, Filtrat krystallisieren, Sch.-P. 82°. Kaum basisch.</p>		
1411	DRP. 41 751 F. P. 181 351	(Benzylmethyl)-4-aminodiphenylketon
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5) = \text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO} = 301.$ <p style="text-align: center;">Wie [1366] aus 20 T. Benzanilid + 40 T. Methylbenzylanilin + 20 T. Phosphoroxchlorid. Aufarbeitung nach [1366] 1). Kaum basisch, in Salzsäure unlöslich, aus Sprit Krystalle, Sch.-P. 78°—79°.</p>		

1412	DRP. 114 197 und Zusatz DRP. 114 198	(Benzyläthyl)-4-aminodiphenylketon-8-carbonsäure
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5) = \text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_3 = 359.$ <p style="text-align: center;">Phthalsäureanhydrid und Äthylbenzylanilin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensiert geben Äthylbenzylaminobenzoylbenzoesäure (aus Sprit oder Eisessig blaßgelbe Nadeln vom Sch.-P. 172°, mit schwach süßem Geschmack), die stark, z. B. mit Zinkstaub und Natronlauge reduziert, in Äthylbenzylaminobenzoylbenzoesäure übergeht. Am Licht gelb werdende Krystalle, aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 145°.</p>		
<p>DRP. 85 931 DRP. 87 068 DRP. 108 837 DRP. 112 297 DRP. 112 913 C.R.1894,119,205 Ber. 27, 665</p>		

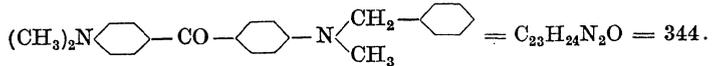
1413	DRP. 122 352	(III-Oxyphenyl-methyl)-3-aminodiphenylketon-8-carbonsäure
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})) = \text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{NO}_4 = 346.$ <p style="text-align: center;">Nach [DRP. 85 931] Phthalsäure mit m-Oxyphenylalkylaminobenzol kondensieren. Letztere erhält man als im Kältegemisch erstarrendes Öl durch Erhitzen von Resorcin mit Monoalkylanilin.</p>		

1414 Anm. F. 3414,
Kl. 22
12. 1. 88
Höchst
Zus. DRP. 41 751

(Phenylmethyl)-4-amino-10-dimethylaminodiphenylketon

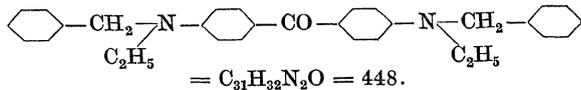
Dieses **Trimethylphenyldiaminobenzophenon** entsteht aus Dimethylamino-p-benzoesäure oder ihrem Chlorid und N-Methylthiophenylamin oder aus dem Harnstoffchlorid der sekundären Base und tertiärer Base mit Chlorzink. Sch.-P. 141°—142°.

1415 DRP. 72 808

(Benzyl-methyl)-4-amino-10-dimethylaminodiphenylketon

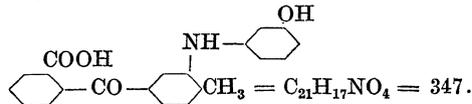
27 T. Tetramethyldiaminobenzophenon wie [1346] mit 13 T. reinstem Benzylchlorid 5 St. auf 171°—175° erhitzen, bis der Gewichtsverlust an Chlormethyl 5 T. beträgt. Die Schmelze erstarrt kalt glasartig. Zur Reinigung in 4—5 T. Schwefelsäure (50%) oder in konz. Salzsäure warm lösen, die Harze vorsichtig mit Eiswasser fällen, filtrieren, mit Wasser oder Soda das Keton ausfällen, filtrieren, bei Luftabschluß trocknen. Weiß, leicht schmelzbar, in Spirit, Benzol, Toluol leicht, in Äther schwer löslich. Aus Spirit gelbe Blättchen, Sch.-P. 136°. Identisch mit [1382]. — **Triäthylmonobenzylidiaminobenzophenon** analog aus Tetraäthyldiaminobenzophenon.

1416 DRP. 72 808

Dis-(Benzylalkyl)-4, 10-diaminodiphenylketon

Wie [1346]: 32,5 T. Tetraäthyldiaminobenzophenon mit 26 T. Benzylchlorid 6 St. auf 190°—195° bis zum Gewichtsverlust von 13 T. erhitzen, Dampf einleiten, Rückstand in Schwefelsäure (50%) lösen, fraktioniert mit Wasser fällen. **Dimethyldibenzylidiaminobenzophenon** entsteht in 5 St. bei 170°—175°. Produkt mit Spirit bei 40° digerieren, dann aus Spirit umkrystallisieren. Sch.-P. 182°. Identisch mit [1382].

1417 DRP. 122 352

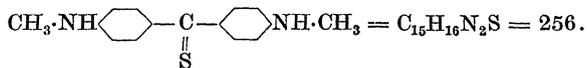
(III-Oxyphenyl)-3-amino-4-methyldiphenylketon-8-carbonsäure

Phthalsäure und m-Oxyphenyl-o-tolylamin vorsichtig kondensieren und aus Spirit umkrystallisieren. Ähnliche Produkte wie [1413].

10. R₂ = S.

4 NH·R—10 NH·R	1418	3 CH ₃ —9 CH ₃ —4 NH·R—10 NH·R	1424, 1427
4 NR ₂ —10 NR ₂	1419—1424	4 OH—10 OH—(SO ₃ H) _x	1428
4 OH—10 OH	1426	Thiobase	1425

1418 DRP. 121 837

4, 10-Dis-Methyliminodiphenylthioketon

Aus dem Auramin [1303] nach Ber. 20, 2857 und 3267.

1419 DRP. 29 060

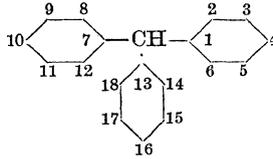
4, 10-Dis-Dialkyldiaminodiphenylthioketon

25 T. Tetramethyldiaminobenzophenon + 25 T. Salmiak + 25 T. Chlorzink bei 150° bis 160° 4—5 St. verschmelzen. Schmelze, die klar wasserlöslich sein muß (Auramin), in Spirit lösen, Schwefelwasserstoff einleiten, wobei Ammoniak entweicht und das Thioketon sich ausscheidet; mit Schwefelkohlenstoff statt mit Schwefelwasserstoff behandelt entsteht Rhodanwasserstoffsäure und Thioketon.

1420	DRP. 37 330 E. P. 12 022/86 F. P. 175 376 Ber. 20, 1731; 20, 3289	In 50 T. Dimethylanilin im geschlossenen Rührapparat zwischen 0° und 10° innerhalb 3—4 St. 10 T. Kohlenstoffsulfochlorid (erhalten nach DRP. Anm. 5430, Kl. 22, 27. 8. 87) gelöst in 30 T. Schwefelkohlenstoff einrühren. 10—12 St. ohne Kühlung weiterrühren. Aufarbeitung: 1. mit stark verdünnter Salzsäure versetzen, bis das Dimethylanilin völlig neutralisiert ist, Schwefelkohlenstoff abdestillieren, Keton filtrieren, waschen. Oder 2.: Schmelze alkalisch stellen, Schwefelkohlenstoff und Dimethylanilin zusammen abdestillieren, das krystallinisch ausgeschiedene Keton filtrieren. Auch erhaltbar aus dem Reaktionsprodukt [435] und 20 T. Dimethylanilin durch 10-stündiges Rühren bei 20°—30°. Auch gemischte Ketone herstellbar.
1421	DRP. 39 074	1 T. Tetramethyldiaminobenzophenon mit 0,2 T. Phosphorpentasulfid gemischt, in kleinen Portionen im Emailkessel auf höchstens 160° erhitzen. Schmelze mit Wasser, dann mit Sodälösung, dann wieder mit Wasser auskochen. Aus der 9—10-fachen Menge heißem Amylalkohol umkrystallisieren. — Ebenso Tetraäthyldiaminothiobenzophenon. Nach
1422	Zus. DRP. 40 374	erwärmt man 100 T. Tetraäthyldiaminobenzophenon mit 32 T. Phosphoroxychlorid und 40 T. Toluol im Wasserbade, bis die Ketonbase in ihr blaues Halogenderivat verwandelt ist. Trockenem Schwefelwasserstoff einleiten, bis sich eine Probe in kaltem Wasser nicht mehr blau löst. Lösliche Schmelze in Wasser verteilen, mit Soda neutralisieren, Toluol abtreiben. Aus Sprit umkrystallisieren. — Auch in Chloroformlösung mit Phosgen und Schwefelnatrium erhaltbar. Ebenso die Tetramethylverbindung.
1423	DRP. 57 963 Ann. 259, 300	50 T. Tetramethyldiaminodiphenylmethan + 15 T. Schwefel auf 230° erhitzen, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung aufhört. Noch warm in 25 T. Amylalkohol lösen; kalt krystallisiert das Thioketon aus. Identisch mit dem Körper Ber. 20, 1731. Tetraäthylverbindung ebenso identisch mit [1421].
1424	DRP. 287 994	25,4 T. 4, 10-Tetramethyldiaminodiphenylmethan mit 29 T. Schwefel und 24 T. kryst. Schwefelnatrium unter Rückfluß bis zum Verschwinden der Base erhitzen, Schmelze mit schwefelnatriumhaltigem Wasser auskochen, Reste der Methanbase mit Sprit oder verdünnter Salzsäure extrahieren. Das Tetramethyldiaminodiphenylthioketon schmilzt bei 202° bis 204°. Das ebenso gewonnene 4, 10-Dimethyldiamino-3, 9-dimethylthiobenzophenon bildet ein rotes Krystallpulver vom Schm.-P. 189°.
1425	DRP. 80 223 DRP. 57 963	4, 10-Diaminodiphenylmethan-Thiobase (C ₆ H ₄ ·NH ₂)C[S]. 4—5 T. Diaminodiphenylmethan mit 1 T. Schwefel im Ölbade 6—8 St. auf 140°—180° erhitzen. Wenn die Schwefelwasserstoffentwicklung nachläßt mit verdünnter Salzsäure reinigen. (Patentangaben unklar.) Das salzsaure Salz ist in Wasser braun bis violettrot löslich, mit Salzsäure ausfällbar. Spritlösung + wenig Wasser = braune Flocken der ausgefallenen Base. Färbt Baumwolle, verhält sich völlig anders als die Thiobenzophenone.
1426	DRP. 73 267	<p style="text-align: center;">4, 10-Dioxydiphenylthioketon</p> $\text{OH} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{C}(=\text{S}) \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{OH} = \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S} = 230.$ <p style="text-align: center;">Na-Salze von [1428] mit Schwefelsäure (30%) auf 100° erhitzen, wobei die SO₃H-Gruppen abgespalten und gegen OH ersetzt werden. In Alkali lösen, mit Salzsäure fällen.</p>
1427	DRP. 121 837	<p style="text-align: center;">3, 9-Dimethyl-4, 10-dis-methyliminodiphenylthioketon</p> $\text{CH}_3\text{NH} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \rangle \text{C}(=\text{S}) \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \rangle \text{NHCH}_3 = \text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S} = 284.$ <p style="text-align: center;">Aus dem Auramin G des Handels nach Ber. 20, 2857 und 3267.</p>
1428	DRP. 73 267	<p style="text-align: center;">4, 10-Dioxydiphenylthioketonsulfosäuren</p> $\text{OH} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{C}(=\text{S}) \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{OH} \cdot (\text{SO}_3\text{H})_n$ <p>10 T. Schwefelblumen in 10 T. Oleum (30%) lösen und in diese Sesquioxidlösung 10 T. gepulvertes Dioxydiphenylmethan einrühren. Die Temperatur soll 50° nicht übersteigen. Nach mehreren Stunden in Eiswasser gießen, auskalken, auskalken, vom Gips filtrieren, Filtrat mit Soda fällen, vom kohlensuren Kalk filtrieren. Das Filtrat, enthaltend Mono- und Polysulfosäuren, kann direkt für Azofarbstoffe verwendet werden. Die Na-Salze sind durch Eindampfen als rotbraune Pulver erhaltbar.</p>

11. R₂ = Ar.

a) Ar = H und C₆H₅, C₆H₄·Cl usw.

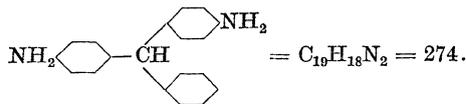


4 NH ₂ -10 NH ₂	1429
3 CH ₃ -4 NH ₂ -6 NH ₂ -10 NH ₂	1430
4 COOH-10 NR ₂ -16 NR ₂ -3 OH	1436
16 CH ₃ -4 NR ₂ -10 NR ₂ -15 SO ₂ H	1431
2 CH ₃ -5 CH ₃ -8 CH ₃ -11 CH ₃ -4 NH ₂ -10 NH ₂	1434
2 CH ₃ -8 CH ₃ -3 COOH-9 COOH-4 OH-10 OH	1437
2 CH ₃ -8 CH ₃ -4 NH ₂ -6 NH ₂ -10 NH ₂ -12 NH ₂	1432
3 CH ₃ -9 CH ₃ -6 NH ₂ -12 NH ₂ -4 NH ₂ R-10 NH ₂ R	1433
8 NH ₂ -4 NR ₂ -16 NR ₂ -9 OH-10 SO ₂ H-12 SO ₂ H	1441
14 Cl-2 CH ₃ -8 CH ₃ -3 COOH-9 COOH-4 OH-11 OH	1435
3 CH ₃ -9 CH ₃ -16 CH ₃ -4 NH ₂ -6 NH ₂ -10 NH ₂ -12 NH ₂	1438
2 CH ₃ -8 CH ₃ -NO ₂ -4 NH ₂ -6 NH ₂ -10 NH ₂ -12 NH ₂	1439
3 CH ₃ -9 CH ₃ -16 NO ₂ -4 NH ₂ -10 NH ₂ -6 NR ₂ -12 NR ₂	1440
2 CH ₃ -8 CH ₃ -4 NH ₂ -6 NH ₂ -10 NH ₂ -12 NH ₂ -NH ₂	1441
14 NH ₂ -4 NR ₂ -10 NR ₂ -15 OH-16 SO ₃ H-18 SO ₃ H	1431

1429 **DRP. 106 497**

DRP. 64 270
DRP. 68 144
DRP. 106 719
DRP. 107 718

4, 10-Diaminotriphenylmethan

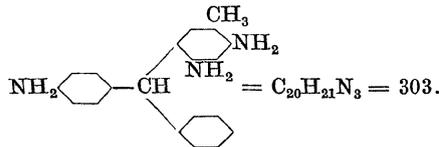


100 T. Aminobenzylbase erhalten z. B. aus 130 T. salzsaurem Anilin, 400 T. Anilin und 90 T. Benzilidenanilin bei 15—20° (alkalisch stellen, Anilin abblasen) oder direkt aus Benzaldehyd und Anilin mit 100 T. salzsaurem Anilin 300 T. Anilin 6 St. im Wasserbade erwärmen, alkalisch mit Dampf das Anilin abtreiben und den Rückstand aus Benzol umkrystallisieren. Sch.-P. 106°. — Über die Bildung von **Di-p-tolylphenylmethan** aus Toluol und Benzaldehyd siehe Ber. 38, 84.

1430 **DRP. 111 041**

Lit. wie [1429]
Ber. 39, 2478

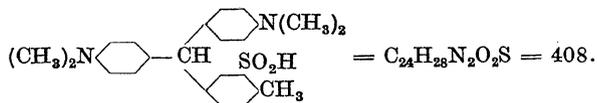
3-Methyl-4, 6, 10-triaminotriphenylmethan



12,2 T. o, p-Tolylendiamin in 200 T. Wasser und 50 T. Salzsäure (21°) lösen, warm mit 27,4 T. der Base aus Anilin und Benzaldehyd [1429] versetzen, 4 St. im Wasserbade erwärmen und wie [1429] aufarbeiten. Aus Benzol umkrystallisieren, Sch.-P. 180°. — Ebenso weitere 22 Triphenylmethanbasen aus den Aminobenzylbasen [1429] aus Benzaldehyd oder Nitrobenzaldehyden und Anilin oder o-Toluidin, umgesetzt mit o-Toluidin oder m-Phenylendiamin oder o, p-Tolylendiamin.

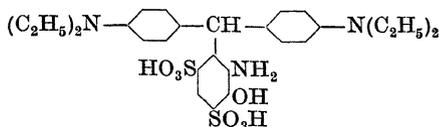
1431 **DRP. 95 830**

16-Methyl-4, 10-dis-dimethylaminotriphenylmethan-15-sulfinsäure



Wie [158]. 1 T. des Kondensationsproduktes von Tetramethyldiaminobenzhydrof und o-Toluidin in 2 T. Schwefelsäure und 10 T. Wasser lösen, diazotieren und die Diazolösung weiter wie [158] mit 4—5 T. Kupferpulver oder rotem Cuprosulfit behandeln.

Die Salze färben sich an der Luft. — Nach Schweiz. Pat. 78 895 von 1916 erhält man **Tetramethyldiamino-aminooxytriphenylmethandisulfosäure**



aus 88,2 T. Tetramethyldiaminooxytriphenylmethandisulfosäure. In 500 T. Schwefelsäure (98%) bei 20°—30° gelöst zwischen 0°—5° mit 26,5 T. Mischsäure (50%) nitrieren, Nitrokörper mit Eisen und Essigsäure reduzieren, sodaalkalisches Filtrat ansäuern.

1432

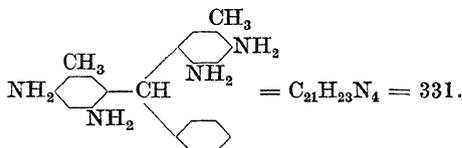
DRP. 43 714
und **Zus.**

DRP. 43 720

A. P. 382 832

E. P. 9614/88

2, 8-Dimethyl-4, 6, 10, 12-tetraminotriphenylmethan

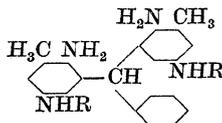


1. 75 T. [1520] mit 85 T. m-Toluyldiamin und 500 T. Wasser auf 60°—70° erwärmen, bis alles gelöst ist. Mit Wasser verdünnen, filtrieren, Filtrat mit Alkali fällen. Oder 2.: 48 T. m-Toluyldiaminsulfat mit 20 T. Natronlauge (40%) und 30 T. Wasser verreiben, Krystallbrei mit 10,6 T. Benzaldehyd, gelöst in 24 T. Sprit (95%), auf 60° erwärmen, bis alles gelöst ist. Mit Wasser verdünnen, Base mit Alkali fällen, filtrieren, waschen, trocknen. Oder 3.: 61 T. m-Toluyldiamin mit 98 T. seines salzsauren Salzes in 200 T. Sprit gelöst mit 53 T. Benzaldehyd auf dem Wasserbad auf 70°—80° erwärmen, Krystalle des Chlorides der Tetraaminobase filtrieren, mit Sprit waschen.

1433

DRP. 71 362Zusatz zu
DRP. 68 908

3, 9-Dimethyl-2, 8-diamino-5, 11-dis-methyliminotriphenylmethan



1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. m-Aminoalkyl-o-toluidin mit wenig Schwefelsäure in Spritlösung erhitzen; das Methylprodukt scheidet sich kalt krystallinisch ab, das Äthylprodukt wird durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak isoliert.

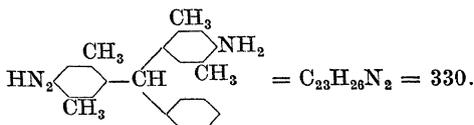
1434

DRP. 308 785

J. p. Ch. 1907, 331

DRP. 71 969

4, 10-Diamino-2, 8, 5, 11-tetramethyltriphenylmethan

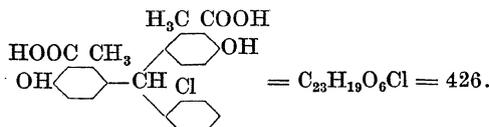


12 T. techn. Xylidin mit 60 T. Benzaldehyd einige Stunden auf 80°—90° erwärmen, kalt 200 T. Salzsäure (21°) zusetzen, unter Luftabschluß einen Tag auf 100° erhitzen, 250 T. Natronlauge (40°) und 200 T. Wasser beigegeben, Xylidin mit Dampf abblasen, das rohe, sprödhartige Produkt mit Sprit extrahieren, Rückstand aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 210°.

1435

DRP. 286 433

14-Chlor-2, 8-dimethyl-4, 10-dioxytriphenylmethan-3, 9-dicarbonsäure



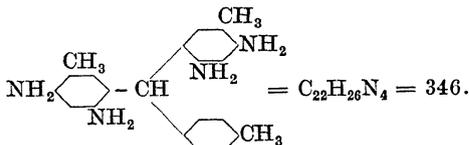
Benzaldehyd bzw. 14 T. o-Chlorbenzaldehyd (m-Nitro-p-diäthylamino-2, 6-dichlorbenzaldehyd) und 30 T. o-Kresotinsäure in 50 T. Phosphoroxchlorid einrühren und 15 T. Chlorzink zugeben. Die erstarrte Masse mit Wasser verreiben. Sch.-P. des in theoretischer Ausbeute entstehenden Produktes 280°. Man kann auch nach

- 1436 **Zus.**
DRP. 286 744 das Kondensationsprodukt von 1 Mol. o-Chlor- oder m-Oxybenzaldehyd mit 2 Mol. o-Kresol (oder Dimethylanilin) als Dialkalisalz mit Kohlensäure einige Stunden unter schwachem Druck auf 150—200° erhitzen, und erhält so **10, 16-Bisdimethylamino-3-oxytriphenylmethan-4-carbonsäure** usw. — Nach
- 1437 **Zus.**
DRP. 290 601 verrührt man 21 T. Benzalchlorid (statt Benzaldehyd des Hauptpatentes), 40 T. o-Kresotinsäure, 70 T. Phosphoroxychlorid, 24 T. Chlorzink und 40 T. Toluol bei 40°—50° bis zum Verschwinden des Ausgangsmaterials. und erhält so die **2, 8-Dimethyl-4, 10-dioxytriphenylmethan-3, 9-dicarbonensäure.**

1438 **DRP. 45 294** **3, 9, 16-Trimethyl-4, 6, 10, 12-tetraminotriphenylmethan**

Zusatz zu
DRP. 43 714

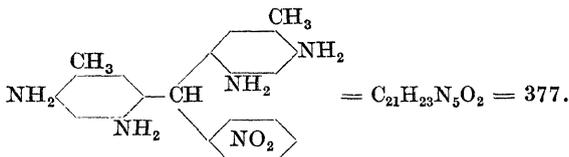
Ber. 9, 1759



12 T. Toluylaldehyd und 31,6 T. einfach salzsaures m-Toluylendiamin in Spritlösung auf dem Wasserbade erwärmen, nach beendeter Reaktion den Sprit abdestillieren, Rückstand mit Wasser aufnehmen, filtrieren, Filtrat + überschüssiges Kali, Base filtrieren, waschen, trocknen. Grau gefärbtes Pulver in Wasser unlöslich, in Benzol oder Sprit löslich.

1439 **DRP. 45 298** **Nitro-2, 8-dimethyl-4, 6, 10, 12-tetraminotriphenylmethan**

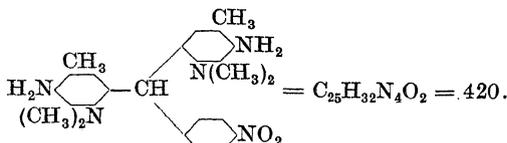
Zusatz zu
DRP. 43 714



10 T. Tetraaminoditolyphenylmethan [1432] als Sulfat in 50 T. Schwefelsäure (66°) lösen, zwischen 5° und 15° mit 4,6 T. Nitriersäure (2 T. Schwefelsäure (66°) + 1 T. Salpetersäure (44°)) nitrieren. In Wasser gießen, mit Soda fällen, durch Umlösen mit Salz- oder Schwefelsäure reinigen. Orangefarbiges Pulver, in Eisessig leicht, in Benzol schwer, in Sprit, Chloroform und Äther sehr schwer löslich. Oder: 100 T. schwefelsaures m-Toluylendiamin mit 200 T. Sprit (50%) und 36 T. p-Nitrobenzaldehyd einige Stunden unter Rückfluß sieden. Sandiges, blaß-rötlichgelbes Krystallpulver filtrieren. Oder wie [1440] aus 21,5 T. Nitrobenzaldehyd (o, m, p), 34,7 T. m-Toluylendiamin, 28 T. Salzsäure (22,5°) und 100 T. Sprit (96%).

1440 **DRP. 70 065** **3, 9-Dimethyl-16-nitro-4, 10-diamino-6, 12-dis-dimethylamino-triphenylmethan**

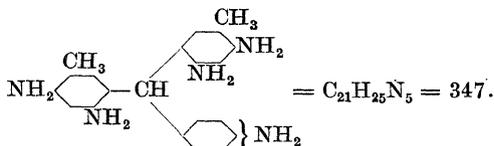
Zusatz zu
DRP. 68 908



1 Mol. p-Nitrobenzaldehyd + 2 Mol. m-Dimethylamino-o-toluidin + 1 Mol. Schwefelsäure in Spritlösung erwärmen, das Sulfat des Kondensationsproduktes krystallisiert aus. Oder: Tetramethyltetraaminoditolyphenylmethan in konz. schwefelsaurer Lösung nitrieren, die erhaltene Nitroverbindung reduzieren.

1441 **DRP. 45 294** **2, 8-Dimethyl-4, 6, 10, 12, x-pentaminotriphenylmethan**

Zus. DRP. 43 714



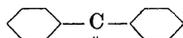
26,5 T. salzsaures Nitrotetraaminoditolyphenylmethan [1439] allmählich in eine warme Mischung von 45 T. Zinnchlorür und 120 T. Salzsäure (22,5°) eintragen, reduzierte

Lösung mit viel Wasser verdünnen, mit Schwefelwasserstoff entzinnen, Filtrat mit Alkali fällen, farblose Krystalle aus siedendem Wasser umkrystallisieren. — **4, 16-Tetraäthyl-diamino-8-amino-9-oxyltriphenylmethan-10, 12-disulfosäure** erhält man nach Schweiz. Pat. 77 541/1916 durch Nitrierung und folgende Reduktion der entsprechenden Tetra-äthyl-diaminoxytriphenylmethandisulfosäure. Läßt sich diazotieren und liefert Azofarbstoffe.

b) Ar = :N·C₆H₅.

Unsubstituiert 129, 1442
4 NH₂—10 NH₂ 1444

1442 **DRP. 250 236**
Zusatz zu
DRP. 241 853

Diphenylketophenylimid (Benzophenonanil)

N·C₆H₅ = C₁₉H₁₅N₂ = 257.

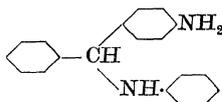
Benzophenon und Anilin im molekularen Verhältnis mit 1% Jod bis zur Wasserabspaltung erhitzen.

c) Ar = NH·C₆H₅.

4 NH₂ 1443 | 10 NH₂—4 NH₂ 1444
10 NO₂—4 NH₂ 1443 | 3 CH₃—8 NO₂—4 NH₂ 1443

1443 **DRP. 106 497**

Ber. 13, 667;
15, 676;
16, 1321;
18, 2094;
J. pr. 36, 246
DRP. 87 934

4-Amino-C-phenylimino-diphenylmethan

= C₁₉H₁₈N₂ = 274.

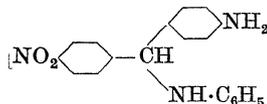
130 T. salzsaures Anilin in 400 T. Anilin lösen, bei 15°—20° 90 T. Benzylidenanilin zusetzen. Wenn in einer Probe mit Säure kein Benzaldehyd mehr nachweisbar ist, die Masse in kalt gehaltene Natronlauge gießen, mit Dampf das Anilin abblasen. Das zurückbleibende Öl — **Aminophenylanilidotoluol** — ist nicht krystallisierbar. In Spritlösung entsteht mit Essigsäure + Bleisuperoxyd gelbe, dann mißfarbige Braunfärbung, während Diaminotriphenylmethan so einen violetten Farbstoff gibt. In organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die krystallinischen Basen aus p-Nitrobenzaldehyd + Anilin und o-Nitrobenzaldehyd + o-Toluidin vom Sch.-P. 148° bzw. 154° sind nur in heißem Benzol leicht löslich und bilden nach

1444 **DRP. 108 346**

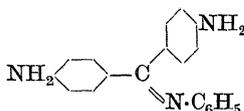
Zusatz zu
DRP. 99 542

DRP. 31 936
DRP. 29 060

Zwischenprodukte zur Darstellung von Diaminobenzophenon und Homologen. — 32 T. gepulverte Base aus p-Nitrobenzaldehyd und Anilin



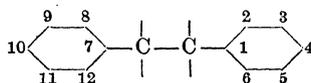
in 100 T. Sprit suspendieren, mit der Lösung von 24 T. Schwefelnatrium und 6,4 T. Schwefel in 25 T. Wasser erwärmen, bis die rotgelb werdende Flüssigkeit ins Sieden gerät. Nach 8-stündigem, stetigem Erwärmen den Sprit abdestillieren, das rotgelbe Öl, das nicht erstarrt, wiederholt mit Wasser waschen, **4-10-Diaminobenzophenonanil (Auramin)**



in überschüssiger Säure warm lösen (farblos), alkalisch mit Dampf vom Anilin befreien. Als Rückstand bleibt **p-Diaminobenzophenon** vom Sch.-P. 236° zurück, welches in Sprit und Äther schwer löslich ist (Ber. 19, 110). Das Auramin ist vielleicht identisch mit dem Produkt des DRP. 31 936.

IV. Benzolreste durch Ketten verbunden, die mit —C— beginnen.

1. Zwei Benzolreste durch —C—C— (—C:C—C:C—) verbunden.



a) Bindung —C:C—.

4 NO₂—10 NO₂ 1045

1445	DRP. 45 371 — J. pr. 34, 343/47	4, 10-Diamino-diphenylacetylen NH ₂ —C ₆ H ₄ —C≡C—C ₆ H ₄ —NH ₂ = C ₁₄ H ₂₂ N ₂ = 208. Durch Reduktion des p-Nitrotolans. Diaminotolan siedet bei 236°. Mit verdünnten Säuren erwärmt gibt es glatt Diaminodesoxybenzoin NH ₂ ·C ₆ H ₄ ·CH ₂ ·CO·C ₆ H ₄ ·NH ₂ vom Sch.-P. 145°.
------	--	--

b) Bindung —CH:CH—

2 OH 1447	4 NO—10 NO—2 SO ₃ H—8 SO ₃ H 1452
4 NO—10 NO 1446	4 NO ₂ —10 NO ₂ —2 SO ₃ H—8 SO ₃ H 1453
2 NO ₂ —4 NO ₂ 1447	4 NH ₂ —10 NH ₂ —2 SO ₃ H—8 SO ₃ H 1453—1455
4 NO ₂ —10 NO ₂ 1448	4 NH·NH ₂ —10 NH·NH ₂ —2 SO ₃ H
4 NH ₂ —10 NH ₂ 1448, 1449	—8 SO ₃ H 1456
4 NO ₂ —4 NO ₂ —10 NO ₂ 1450	4 NH·R—10 NH·R—SO ₃ H—SO ₃ H
2 Cl—10 Cl—2 SO ₃ H—8 SO ₃ H 1451	(R = CO·C ₆ H ₄ ·NH—CO·C ₆ H ₄ ·NH ₂) 1457
NH ₂ —NH ₂ —NH ₂ —NH ₂ 1050	4 N·Pyraz.—10 N·Pyraz. 1458

1446	DRP. 79 241 — Ber. 6, 328 13, 1875; 16, 941;	4, 10-Dinitrosodiphenyläthylen NO—C ₆ H ₄ —CH=CH—C ₆ H ₄ —NO = C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₂ = 238. Aus p-Nitrotoluol mit sehr starker methylalkoholischer Natronlauge. Aus Benzoesäureäthyläther umkrystallisieren, Sch.-P. 263°. In Schwefelsäure kirschrot löslich.
------	---	---

1447	DRP. 124 681 — E. P. 19 125/00 F. P. 304 749 — Ber. 34, 2842	2, 4-Dinitrodiphenyläthylen C ₆ H ₄ —CH=CH—C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ —NO ₂ = C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₄ = 262. 6 T. Benzaldehyd, 9 T. o-p-Dinitrotoluol und 0,4—0,5 T. Piperidin auf 170° erwärmen. Wenn die Wasserausscheidung beginnt, Temperatur auf 130°—140° sinken lassen, 2 St. halten, kalt den Krystallkuchen zerkleinert mit Sprit anrühren, absaugen und trocknen. Aus Eisessig umkrystallisieren. Sch.-P. 139°—140°. In Sprit sehr schwer löslich. Statt Piperidin zuzusetzen, kann man auch trockenes Ammoniakgas durchleiten. — Über 2-Oxystilben siehe Ber. 42, 825; Stilben selbst aus Phenylnitromethan: Ber. 38, 502.
------	--	---

1448	DRP. 39 756 — E. P. 7284/84 — Ber. 6, 328	4, 10-Diaminodiphenyläthylen NH ₂ —C ₆ H ₄ —CH=CH—C ₆ H ₄ —NH ₂ = C ₁₄ H ₁₄ N ₂ = 210. Aus 2 Mol. p-Nitrobenzylchlorid in alkoholischer KalilaugeLösung resultiert Dinitrostilben . Dieses nach [1454] oder mit Zinn und Salzsäure reduziert gibt Diaminostilben . Nadeln oder Blättchen, Sch.-P. 226°—227°. Salzsäures Salz und Sulfat in Wasser schwer löslich.
------	--	---

1449	DRP. 115 287 — Ber. 6, 329 J. pr. 39, 502 Anm. F. 13 091, Kl. 12. 4. 10. 00	0,1 T. p-Dinitrostilben mit 1½ T. Wasser kurze Zeit kochen, 0,25 T. Schwefelnatrium zusetzen, ½ St. weiterkochen, kalt den braunroten Niederschlag filtrieren, mehrere Male mit Wasser auskochen, in verdünnter Salzsäure lösen, filtrieren und mit Alkali fällen. Zur Reinigung in verdünnter Salzsäure lösen und mit rauchender Salzsäure als grauweißes salzsaures Salz fällen. Statt Schwefelnatrium kann man nach auch K- oder Na-Sulphydrat verwenden.
1450	DRP. 124 681 — Lit. wie [1447]	<p style="text-align: center;">2,4,10-Trinitrodiphenyläthylen</p> $\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH=CH—C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 = \text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6 = 315.$ <p>Wie [1447] mit 8 T. p-Nitrobenzaldehyd. Nach dem Verrühren mit Sprit absaugen, aus Nitrobenzol umkristallisieren und mit Sprit waschen. Verfilzte, gelbe Nadeln vom Sch.-P. 240°. — Ein anderes Trinitrostilben erhält man aus o-p-Dinitrotoluol und m-Nitrobenzaldehyd. Sch.-P. 183°—184°. — Über Tetraaminostilben siehe Ber. 37, 3596. — Über Dinitrodimethyl-, Dinitrodimethoxystilben und Dinitrostilbendicarbonsäure siehe J. Chem. Soc. 93, 1721.</p>
1451	DRP. 117 540	<p style="text-align: center;">4, 10-Dichlordiphenyläthylen-2, 8-disulfosäure</p> $\text{Cl—C}_6\text{H}_4\text{—CH=CH—C}_6\text{H}_4\text{—Cl} = \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}_2\text{Cl}_2 = 408.$ <p>25 T. Diaminostilbendisulfosäure in 150 T. Wasser und 8 T. Soda lösen, 150 T. Salzsäure (30%) zufließen lassen, bei 0° mit 10 T. Nitrit diazotieren, langsam 8 T. Kupferpulver zugeben, wenn die Stickstoffentwicklung beendet ist, das Kupfer mit Schwefelnatrium entfernen, evtl. zur Isolierung eindampfen und den Rückstand mit Sprit extrahieren, sonst direkt die Lösung benützen.</p>
1452	DRP. 79 241 — Ch. Ind. 1887, 309	<p style="text-align: center;">4, 10-Dinitrosodiphenyläthylen-2, 8-disulfosäure</p> $\text{NO—C}_6\text{H}_4\text{—CH=CH—C}_6\text{H}_4\text{—NO} = \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_8 = 334.$ <p>p-Nitrotoluolsulfosäure mit großem Überschuß von Natronlauge (17°) auf 80° erwärmen. (Direkt gelb.)</p>
1453	DRP. 106 961 E. P. 5351/97 F. P. 272 384 Ber. 19, 3237; 30, 3097; 31, 1078	<p style="text-align: center;">4, 10-Dinitrodiphenyläthylen-2, 8-disulfosäure</p> $\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH=CH—C}_6\text{H}_4\text{—NO}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_{10} = 366.$ <p>24 T. p-nitrotoluolsulfosaures Natrium in 200 T. Wasser lösen, bei 80° allmählich 70 T. einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, die in einem Teil 0,15 T. aktives NaOCl und 0,03 T. NaOH enthält (mit geringem Überschuß) zufließen lassen. Wenn nach mehrstündigem Rühren kein Hypochlorit mehr nachweisbar ist, erkalten lassen, gelbliche, glänzende Blätter filtrieren, Mutterlauge aussalzen oder eindampfen und ansäuern. Wird mit Chlorkalk gearbeitet, so setzt man zur Einleitung der Reaktion etwas Natronlauge zu. Stark reduziert entsteht Diaminostilbendisulfosäure, schwach alkalisch reduziert bilden sich Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen, die z. T. Farbstoffe sind. Vgl. das vermutlich identische Produkt des DRP. 113 514.</p>
1454	DRP. 38 735 A. P. 360 553 Ber. 19, 3237	<p style="text-align: center;">4, 10-Diamino-diphenyläthylen-2, 8-disulfosäure</p> $\text{NH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH=CH—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6 = 306.$ <p>Aus 50 T. p-nitrotoluolsulfosaurem Natrium, in 700 T. Wasser gelöst, und 30 T. Natronlauge (40°) entsteht Azoxystilbendisulfosäure (Sonnengelb). Die gelbrote Flüssigkeit bis zur Entfärbung reduzieren (z. B. mit Zinkstaub), heiß filtrieren, Filtrat mit Salzsäure fällen. Unlösliches, gelbliches Pulver. Nach</p>
1455	Zus. DRP. 40 475	<p>beide Operationen vereinigen, also p-nitrotoluolsulfosaures Natrium mit Natronlauge und Zinkstaub bis zur Entfärbung kochen.</p>

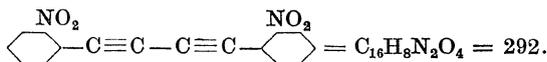
1456	DRP. 46 321	<p>4, 10-Dihydrazino-diphenyläthylen-2, 8-disulfosäure</p> $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} - \text{CH} = \text{CH} - \begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{NH} \cdot \text{NH}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6 = 336.$ <p>100 T. Diaminostilbendisulfosäurepaste (50%) in 1000 T. Wasser + 50 T. Salzsäure verteilen, mit der Lösung von 19 T. Nitrit in 80 T. Wasser tetrazieren, unter starker Kühlung langsam eine Lösung von 125 T. Chlorzink in 160 T. Salzsäure zufließen lassen, schließlich nach mehrstündigem Stehen aufkochen, Hydrazin filtrieren, waschen, trocknen oder direkt verwenden.</p>
1457	DRP. 252 376 Zusatz zu DRP. 250 342	<p>X, X'-Diamino-dibenzoyl-IV, IV'-diimino-dibenzoyl-4, 10-diimino-diphenyläthylen-2, 8-disulfosäure</p> $\text{R} - \text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} - \begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} - \text{CH} = \text{CH} - \begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} - \text{N} - \text{R}$ <p>$\text{R} = \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} - \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 = \text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{S}_2 = 826.$</p> <p>Wie [1826]. — Weitere Einwirkung von Nitrobenzoylhalogeniden auf die dort erhaltenen Produkte und Reduktion zu den Basen, die dann noch besser auf die Faser ziehen als die ursprünglichen Körper. Die aus 52 T. Na-Salz der Diaminostilbendisulfosäure und 47 T. p-Nitrobenzoylchlorid erhaltene reduzierte Verbindung in der 10-fachen Menge heißem Wasser lösen, in $\frac{1}{2}$ St. 50 T. geschmolzenes p-Nitrobenzoylchlorid eintragen, mit 200 T. Eisen und 100 T. Essigsäure in $\frac{1}{2}$ St. reduzieren, sodaalkalisch filtrieren und im Filtrat die Dis-(diaminodibenzoyl)-diaminostilbendisulfosäure aussalzen.</p>
1458	DRP. 289 290	<p>Diaminostilbendisulfosäure-Pyrazolonderivate</p> $(\text{Pyraz.})\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} - \text{CH} = \text{CH} - \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{N} \cdot \text{Pyraz.}$ <p>Wie [1212] aus diaminostilbendisulfosäurem Hydrazin und Acetessigester bei 70°.</p>

c) Bindung — $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ —.

$4 \text{ NO}_2 - 10 \text{ NO}_2$	1459
$4 \text{ NO}_2 - 10 \text{ NO}_2 - 2 \text{ SO}_3\text{H} - 8 \text{ SO}_3\text{H}$	1460
$4 \text{ NH}_2 - 10 \text{ NH}_2 - 2 \text{ SO}_3\text{H} - 8 \text{ SO}_3\text{H}$	1460

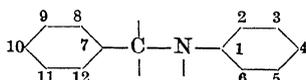
1459	DRP. 39 381 F. P. 178 582 Ann. 238, 236	<p>4, 10-Dinitro-diphenyläthan</p> $\text{NO}_2 \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{NO}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4 = 272.$ <p>1 T. p-Nitrobenzylchlorid mit einer Lösung von 1 T. Zinnchlorür in 5 T. konz. Natronlauge 1 St. bei 80°–90° digerieren. Filtrieren, Rückstand mit Wasser waschen, pressen, trocknen.</p>
1460	DRP. 98 760 F. P. 269 466 und Zus. DRP. 79 241 DRP. 86 374 DRP. 100 613 DRP. 101 861 Ber. 28, 422; 30, 2618; 30, 3099 31, 354;	<p>4, 10-Dinitro-diphenyläthan-2, 8-disulfosäure</p> $\text{NO}_2 \begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{NO}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_2 = 432.$ <p>12 T. p-nitrotoluolsulfosaures Natrium in 50 T. Wasser heiß lösen, mit 100 T. Natriumhypochloritlösung (2% HOCl) und 50 T. Natronlauge (40°) auf 70° erwärmen: Brei geht in Lösung, feinkristallinische Ausscheidung beginnt. Wenn keine weitere Vermehrung des Niederschlages stattfindet, mit Eis auf 40° abkühlen und nach einigen Stunden filtrieren. Ebenso wie HOCl wirken z. B. auch Lösungen von 6 T. Brom in 24 T. Natronlauge (20°) [unterbromigsaures Natrium] oder Kaliumpersulfat. — Aus Wasser derbe Krystalle der Dinitrodibenzylidisulfosäure. Aussalzbare, Lösung in Schwefelsäure (66°) ist farblos. Kalte, wässrige Lösung + Natronlauge + Reduktionsmittel (Pyrogallol) gibt eine rote Färbung. Über 300° verpufft die Verbindung. Schwer lösliches Ba-Salz. — p-Diaminodibenzylidisulfosäure gewinnt man nach Ber. 30, 3099.</p>

d) Bindung —C : C : C—.

2 NO₂—8 NO₂ 14611461 **DRP. 19 266**
A. P. 251 670
Ber. 15, 57**2, 8-Dinitro-diphenyl-diacetylen**

1 T. o-Nitrophenylacetylen gibt mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung eine rote Kupferverbindung. Waschen, pressen, feucht in die Lösung von 2,25 T. Ferricyankalium und 0,38 T. Kalilauge in 6,75 T. Wasser eintragen, 24 St. stehenlassen, bis die rote Farbe verschwunden ist, Niederschlag waschen, trocknen, mit Chloroform extrahieren. Goldgelbe Nadeln, Sch.-P. 212°. — Zur Herstellung des **Diisatogens** C₁₆H₈N₂O₄ rührt man die gemahlene Krystalle in Schwefelsäure (66°) ein und fügt bis zur Lösung unter Kühlung Oleum zu. Die über Glaswolle filtrierte kirschrote Flüssigkeit scheidet mit Sprit dunkelrote Nadeln des Diisatogens aus, das man zur Überführung in seine SO₂-Verbindung bis zur Lösung mit Ammoniumbisulfit kocht, worauf man die schweflige Säure mit essigsaurem Baryt entfernt und die Verbindung filtriert.

2. Zwei Benzolreste durch —C—N— verbunden.

a) Bindung —CH₂-NH—.

1. Benzylanilin ohne und mit einem Substituenten.

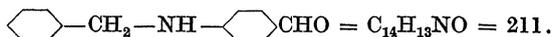
Unsubstituiert	1462	10 NH ₂	1466, 1467
8 Cl	182	10 NR ₂	1468
4 CH ₂ OH	1463	3 (4) OH	1469—1471
4 CHO	1464	(8-) (9-) (10-) OR	1472
8 (10) NO ₂	182, 1465		

1462 **DRP. 73 812****Benzyliminobenzol** $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N} = 183.$

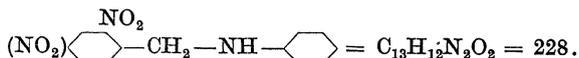
Benzylidenanilin mit Zinkstaub und Salzsäure reduzieren, nach 24 St. alkalisch machen und das Benzylanilin abscheiden. (Ber. 19, 748.)

1463 **DRP. 97 710**
Zusatz zu
DRP. 95 184**Benzyliminobenzol-4-carbinol**

Wie [262] mit Benzylanilin. Aus Benzol feine Nadeln, Sch.-P. 161°.

1464 **DRP. 103 578**
F. P. 230 514
und Zus.**Benzyliminobenzol-4-aldehyd**

Wie [333]. Ebenso der **Benzyl-p-amino-m-tolylaldehyd**. — Gelbe, z. T. kristallisierende Harze.

1465 **DRP. 97 847**
DRP. 91 503
Ber. 6, 1062;
19, 1505**8 (10)-Nitro-benzyliminobenzol**

o- oder p-Nitrotoluol bei 120°—180° mit oder ohne Überträger bis zu 50% chloriert, gibt ein molekulares Gemenge von o- bzw. p-Nitrobenzylchlorid und o- bzw. p-Nitrotoluol. 300 T. dieses Gemenges (enthaltend 170 T. o- oder p-Nitrobenzylchlorid) mit 190 T. Anilin oder der äquivalenten Menge Toluidin oder Xylidin auf 85°—190° erhitzen (Temperatur steigt spontan auf 120°—180°). Wenn die Temperatur zu sinken beginnt, bei 90° mit 300 T. Wasser das salzsaure Anilin herauskochen, die Lauge abziehen, aus dem Rückstand mit Dampf das Nitrotoluol abblasen, das rückbleibende Nitrobenzylanilin evtl. aus Sprit umkrystallisieren.

1466	Anm. B. 9354, Kl. 22 25. 9. 90 Elberfeld Ber. 6, 1063	<p style="text-align: center;">10-Amino-benzyliminobenzol</p> $\text{NH}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—CH}_2\text{—NH—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle = \text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2 = 198.$ <p>25 T. Nitrobenzylanilin in 75 T. Anilin (oder in 25 T. Anilin + 50 T. Sprit), Toluidin oder Xylidin gelöst, mit 20 T. Eisenspänen + 20 T. Salzsäure + 50 T. Wasser kochend reduzieren, bis ammoniakalisch gemachte Probe farblos (nicht gelb) ist und sich farblos in Salzsäure löst. Ammoniak- oder sodaalkalisch stellen, vom Eisenschlamm filtrieren, Anilin bzw. Sprit mit Dampf entfernen. Ebenso sind die Basen aus Nitrobenzyl-anilin, -äthylanilin, -o-toluidin, -xylydin, -benzidin, -p-phenylendiamin, -o-anisidin, -toluidin bei 30° zähflüssige, bei 15° lackartige, später evtl. krystallinisch werdende Körper, deren salzsaure Salze und Sulfate sowie die Basen selbst in Sprit oder Benzol leicht löslich sind.</p>
1467	DRP. 87 934	<p>Im Scheidegefäß 550 T. Anilin mit 75 T. Formaldehyd (40%) mischen. Die Masse wird warm und trüb. Nach 24—48 St. das vom Wasser getrennte Öl (Lösung von Anilin in Anhydroformaldehydanilin) bei höchstens 15° mit 275 T. salzsaurem Anilin verrühren. Die gelbliche Masse erstarrt allmählich zum Krystallbrei. Diesen in überschüssiger Natronlauge verteilen, Öl abziehen, Dampf einleiten; das zurückbleibende zähe Öl erstarrt nicht, ist nicht unzersetzt destillierbar, in Wasser unlöslich, gibt mit verdünnter Salzsäure Diaminodiphenylmethan.</p>
1468	DRP. 108 064 Zusatz zu DRP. 87 934 Wie [1477].	<p style="text-align: center;">10-Diäthylamino-benzyliminobenzol</p> $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—CH}_2\text{—NH—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle = \text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2 = 254.$ <p>Gelbes, nicht erstarrendes Öl.</p>
1469	DRP. 98 972	<p style="text-align: center;">3 (4)-Oxy-benzyliminobenzol</p> $\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—CH}_2\text{—NH—}\langle\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\rangle = \text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO} = 199.$ <p>Gleiche Teile Resorcin und Benzylamin 5 St. auf 200° erhitzen. Dickes Öl (Benzyl-m-aminophenol), dessen in Wasser leicht lösliches salzsaures Salz krystallisieren.</p>
1470	DRP. 109 498 Ann. 24, 344 Ber. 27, 1803	<p>47 T. Phenol + 53 T. Anhydroformaldehydanilin (evtl. mit Chlorzink) 5 St. im Wasserbade erwärmen, kalt die Krystalle vom Öl absaugen. Aus Sprit weiße Blätter des Benzyl-p-aminophenols vom Sch.-P. 108°. Aus alkalischen Lösungen mit Kohlendioxyd fällbar. Auch erhaltbar durch Reduktion von Oxybenzylidenanilin und o-Oxybenzylanilin.</p>
1471	DRP. 211 869 A. P. 922 040 F. P. 382 367	<p>30 T. Benzal-p-aminophenol [1519] in überschüssiger Natronlauge gelöst mit 15 T. Zinkstaub rühren bis farblos (etwa 8 St.), unter Kühlung mit Salzsäure neutralisieren, filtrieren, den Rückstand ausäthern und den Ätherrückstand aus Methylalkohol (50%) umkrystallisieren, Sch.-P. 89°. Ebenso Methoxybenzyl-4-oxyiminobenzol ebenfalls aus Holzgeist (50%) umkrystallisieren, vom Sch.-P. 102—103° und 8-Oxybenzyl-4-oxyiminobenzol aus Salicyl-p-aminophenol (Ber. 25, 2754) aus Benzol, Sch.-P. 122—123°.</p>
1472	Anm. F. 12 699, Kl. 12 22. 10. 00 Fritsch	<p style="text-align: center;">Alkyoxy-benzyliminobenzol und Homologe</p> $\langle\text{C}_6\text{H}_4(\text{OR})\rangle\text{—CH}_2\text{—NH—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle$ <p>Anhydroformaldehydverbindungen primärer aromatischer Amine mittels Schwefelsäure mit Phenoläthern kondensieren.</p>

2. Benzylanilin mit zwei Substituenten.

3 Cl—4 CHO	1473	4 CH ₃ —10 NH ₂	1476, 1487
2 Cl—4 OH	1474	4 CH ₃ —10 NR ₂	1477
2 CH ₃ —4 CHO	1464	2 CH ₃ —4 OH	1474
4 CH ₃ —2 NO ₂	1475	4 CH ₃ —8 OH	1478
2 CH ₃ —5 NO ₂	1476	2 CH ₃ —SO ₃ H	1480, 1566
2 CH ₃ —5 NH ₂	1476	4 NO—10 SO ₃ H	1479

10 NO ₂ —4 OH	1480	4 OH—OR	1471
10 (8) NO ₂ —4 SO ₃ H	292, 1481—1483	2 CH ₃ —4 NH·C ₆ H ₅	1734
10 NH ₂ —4 SO ₃ H	1484	10 NH ₂ ·[C ₆ H ₄ ·CH ₂ ·NH·(C ₆ H ₄ ·SO ₃ H)]	
10 NR ₂ —4 SO ₃ H	1485	—3 SO ₃ H	1745
4 OH—8 OH	1471		

1473	DRP. 105 103 Zusatz zu DRP. 103 578	3-Chlor-benzyliminobenzol-4-aldehyd $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NOCl} = 246.$ Wie [705] aus m-Chlormonobenzylanilin.
------	--	--

1474	DRP. 213 592 Zusatz zu DRP. 211 869 — DRP. 143 449	2-Chlor-(methyl)-4-oxy-benzyliminobenzol $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NOCl} = 234.$ Aus der Benzylidenverbindung des 3-Chlor-(bzw. -methyl)-4-amino-1-phenolsulfats (erhalten nach [597] durch Reduktion nach [1471]). — Nach der Entfärbung kongosauer stellen, mit Tierkohle und Wasser kochen, heiß filtrieren und das Filtrat kalt mit Salmiak fällen. Die amorphe Chlorbase schmilzt bei 195°, die Methylbase (aus Benzol + Petroläther) bei 84°.
------	---	---

1475	DRP. 88 365	4-Methyl-2-nitro-benzyliminobenzol $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 = 242.$ Benzylchlorid und m-Nitro-p-toluidin (1, 3, 4) in verdünnter Spritlösung mittels Alkali kondensieren.
------	--------------------	---

1476	DRP. 128 754 — DRP. 141 297	2-Methyl-4-amino-benzyliminobenzol $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2 = 228.$ 2-Benzyl-m-toluyldiamin durch Benzylieren von 4-Nitrotoluidin und folgende Reduktion. (Weiße, in Wasser schwer lösliche Nadeln vom Sch.-P. 62°.) Das Nitrobenzyltoluidin bildet gelbe Blätter vom Sch.-P. 124°. — Über 4-Methyl-10-aminobenzyliminobenzol siehe [1487].
------	--	---

1477	DRP. 108 064 Zusatz zu DRP. 87 934	4-Methyl-10-diäthylamino-benzyliminobenzol $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2 = 268.$ Wie [1492]. 286 T. salzsaures p-Toluidin + 500 T. Diäthylanilin bei höchstens 20° mit 120 T. Anhydroformaldehyd-p-toluidin versetzen. Erstarrendes Öl. Aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 58°. — Ebenso die Dimethylbase. Sch.-P. 103°.
------	---	---

1478	DRP. 109 498	4-Methyl-8-oxy-benzyliminobenzol $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO} = 213.$ Aus Anhydroformaldehydanilin und Phenol nach Ann. 241, 347; vgl. Ber. 27, 1804.
------	---------------------	--

1479	DRP. 62 174 Zusatz zu DRP. 59 304	4-Nitroso-benzyliminobenzol-10-sulfosäure SO_3H $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S} = 292.$ Wie [1498] aus 1 Mol. Benzylanilinsulfosäure; die Nitrosoverbindung aussalzen. Besser: Benzylanilinsulfosäure mit einer Nitritlösung (Überschuß von 10%) übergießen; die Sulfosäure geht in Lösung; das Nitrosamin aussalzen (farblose, glänzende Blättchen), pressen, den Kuchen mit konz. Salzsäure übergießen; die Lösung erstarrt bald unter schwacher Erwärmung zum Krystallbrei der Nitrosoverbindung; verdünnen, filtrieren.
------	--	---

1480	DRP. 135 335	10-Nitro-4-oxy-benzyliminobenzol NO_2 $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 = 244.$ 25 T. p-Aminophenol + 35 T. p-Nitrobenzylchlorid + 25 T. Na-Acetat in 100 T. Sprit unter Rückfluß kochen, mit Wasser verdünnen und die ausgeschiedenen Krystalle des Nitrobenzyl-p-aminophenols filtrieren. — Ebenso eine große Zahl von Methylenamino-, Nitro-, Amino- und Oxybenzylaminverbindungen.
------	---------------------	---

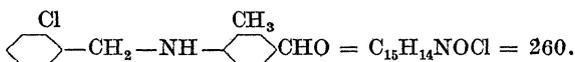
1481	DRP. 103 859 E. P. 11 003/98 F. P. 278 089	<p style="text-align: center;">8 (10)-Nitro-benzyliminobenzol-4-sulfosäure</p> $(\text{NO}_2) \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5\text{S} = 308.$ <p>85 T. o- oder p-Nitrobenzylanilin (oder Homologe) in 170 T. Monohydrat lösen, im Wasserbade langsam + 52 T. Oleum (60%) in 3—4 St. erkalten lassen, 1000 T. Eiswasser zugeben, die Sulfosäure filtrieren, den Rückstand mit Wasser anrühren, das Kalksalz bilden, vom Gips filtrieren, aus dem Filtrat mit verdünnter Säure die Sulfosäure fällen. Oxydiert liefert diese wie auch die homologen o- oder p-Nitrobenzyl-o- bzw. -p-toluidin- und -xylylidin-sulfosäuren die betreffenden Nitrobenzaldehyde.</p>
1482	DRP. 109 608 E. P. 11003/98	<p>17,1 T. o- oder p-Nitrobenzylchlorid mit Lösung von 23,3 T. sulfanilsaurem Natrium (83,5%) und 6 T. Soda in 100 T. Wasser kochen, die gelbliche Flüssigkeit kalt filtrieren, das Filtrat mit Salzsäure ansäuern, den Niederschlag filtrieren. Die Sulfosäure schmilzt nicht unzersetzt. o-Nitrobenzylanilinsulfosäure gibt ebenso wie die mit 2-Toluidin-4- oder -5-sulfosäure, 4-Toluidin-2- oder -3-sulfosäure, 1, 3, 4- oder 1, 4, 2-Xylylidin-6- (-6-) bzw. -5-sulfosäure erhaltenen Homologen mit Permanganat oxydiert (neutral oder alkalisch) Nitrobenzylidenanilinsulfosäuren, die nach [292] zur Gewinnung der Nitrobenzaldehyde dienen. Nach</p>
1483	<p style="text-align: center;">Zus.</p> DRP. 111 210 A. P. 636 043 E. P. 15 890/97 F. P. 230 329 DRP. 97 847	<p>verwendet man statt des reinen o- oder p-Nitrobenzylchlorides sein Gemenge mit o- oder p-Nitrotoluol, wie man es nach [250] gewinnt, und läßt das Gemenge, wie daselbst geschildert, auf Anilinsulfosäure oder Homologe einwirken. Z. B.: 34,2 T. 50-prozentige Rohchlorierung von o- bzw. p-Nitrotoluol (entsprechend 17,1 T. Nitrobenzylchlorid) + 23,3 T. sulfanilsaures Natrium (83,5%) (oder der äquivalenten Menge von Metanilsäure, Toluidin-, Xylylidsulfosäure usw.) + 6 T. calc. Soda + 100 T. Wasser mehrere Stunden gelinde sieden, kalt die wässrige Lösung des nitrobenzylanilinsulfosauren Natriums abziehen (Nitrotoluol geht zur nächsten Chlorierung), mit Salzsäure die freie Sulfosäure fällen, filtrieren und pressen.</p>
1484	DRP. 116 959 Zusatz zu DRP. 87 934 DRP. 104 230 DRP. 105 797 DRP. 108 064	<p style="text-align: center;">10-Amino-benzyliminobenzol-4-sulfosäure</p> $\text{NH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S} = 278.$ <p>235 T. sulfanilsaures Natrium in 2000 T. Wasser lösen und 75 T. Formaldehyd (40%) mit der Lösung von 129,5 T. salzsaurem Anilin in 500 T. Wasser zugeben. Kalt rühren, den gelben Niederschlag filtrieren, in Soda lösen und mit Essigsäure die Amidobenzylanilinsulfosäure ausfällen. In überschüssiger Mineralsäure gelb löslich; gibt nach [1301] mit salzsaurem o-Toluidin erwärmt Diaminophenyltolylmethan.</p>
1485	DRP. 116 959	<p style="text-align: center;">10-Dimethylamino-benzyliminobenzol-4-sulfosäure</p> $(\text{CH}_3)_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S} = 306.$ <p>Wie [1301], jedoch statt salzsaurem Anilin 121 T. Dimethyl-(äthyl-)anilin und 120 T. Salzsäure (30%). Die Sulfosäure scheidet sich als weißes Pulver ab. Auch ihr Na-Salz ist schwer löslich.</p>

3. Benzylanilin mit drei Substituenten.

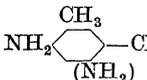
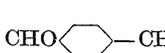
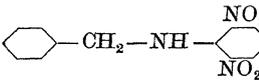
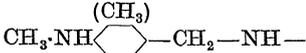
8 Cl—2 CH ₃ —4 CHO	1486	9 CH ₃ —10 NH ₂ —4 SO ₃ H	1491
4 CH ₃ —9 CH ₃ —10 (12) NH ₂	1487, 1488	2 CH ₃ —10 NH·CH ₃ —4 SO ₃ H	1491
2 CH ₃ —10 CHO—4 SO ₃ H	1489	9 CH ₃ —10 NH·C ₂ H ₅ —4 SO ₃ H	1491
2 (4) CH ₃ —10 NO ₂ —2 (3) (4) (5) SO ₃ H	1481	5 CH ₃ —4 NH ₂ —2 NH·C ₆ H ₅	1735
4 CH ₃ —2 NO ₂ —6 NO ₂	1490		

1486 **DRP. 105 103**
Zusatz zu
DRP. 103 578

8-Chlor-2-methyl-benzyliminobenzol-4-aldehyd

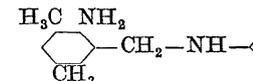


Wie [705] aus o-Chlormonobenzyl-o-toluidin. Zähflüssiges, in Säuren unlösliches Harz.

1487	DRP. 104 230 Zusatz zu DRP. 87 934 DRP. 75 674	4, 9-Dimethyl-10 (12)-amino-benzyliminobenzol  CH_3 NH_2 —CH_2 —NH— CH_3 = $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$ = 226. (NH_2)
<p>In ein Gemenge von 400 T. p-Toluidin, 300 T. o-Toluidin und 286 T. salzsaurem p-Toluidin bei 20° 120 T. Anhydroformaldehyd-p-toluidin eintragen. Die gelbe, anfangs breiige Masse wird dünnflüssiger und bildet ein Öl. Nach 48 St. in kalte Natronlauge einrühren, mit Dampf die Toluidine abtreiben; als Rückstand bleibt als erstarrendes, ätherlösliches Öl das p-Amino-m-xylyl-p-toluidin zurück. Aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 93°, in verdünnter Säure gelb löslich. Mit Anilin statt o-Toluidin resultiert Aminobenzyl-p-toluidin, ein gelbes, dickes, mit Dampf nicht flüchtiges Öl, das mit Schwefel erhitzt Dehydrothiotoluidin gibt. Sch.-P. 191°. Nach</p>		
1488	Zus. DRP. 105 797 Ann. 256, 288 Ber. 18, 3302; 27, 1805 J. pr. 36, 227	erhält man o-Amino-m-xylyl-p-toluidin aus 300 T. p-Toluidin + 140 T. salzsaurem p-Toluidin + 60 T. Anhydroformaldehyd-p-toluidin + 100 T. Nitrobenzol als Verdünnungsmittel, 48 St. bei 20° rühren. Das entstandene dünnflüssige gelbe Öl kalt alkalisch stellen, Dampf einleiten. Der Rückstand erstarrt krystallinisch. Aus Sprit flache Prismen, Sch.-P. 86°.
1489	DRP. 103 578 F. P. 280 514 und Zus.	2-Methyl-benzyliminobenzol-10-aldehyd-4-sulfosäure  CHO —CH_2 —NH— CH_3 SO_3H = $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$ = 305.
<p>Wie [1486] nach [1626]. Mit p-Phenylendiamin gibt die Sulfosäure ziegelrote, mit Phenylhydrazin erst flockige, dann harzige Niederschläge.</p>		
1490	DRP. 194 951	4-Methyl-2, 6-dinitro-benzyliminobenzol  NO_2 —CH_2 —NH— NO_2 CH_3 = $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ = 287.
<p>Aus 21,4 T. Benzylamin und dem bei 152° schmelzenden Ester aus 19 T. p-Toluolsulfchlorid und 19,8 T. 3, 5-Dinitro-p-kresol in 8 T. Pyridin gelöst. Sch.-P. der Dinitroverbindung 80° (orangefarbige Nadeln).</p>		
1491	DRP. 116 959 Lit. wie [1301]	2-Methyl-10-methylimino-benzyliminobenzol-4-sulfosäure  (CH_3) CH_3 —CH_2 —NH— SO_3H = $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ = 306.
<p>Wie [1301] mit 187 T. 1, 2-Toluidin-4 sulfosäure in 53 T. Soda und 1500 T. Wasser, 75 T. Formaldehyd (40%), 107 T. Monomethylamin und 60 T. Salzsäure (30%). Mit Soda neutralisieren, filtrieren und das Filtrat mit Essigsäure fällen. Die gelben Flocken sind in Mineralsäuren löslich. — Ebenso erhält man p-Äthylamino-m-xylylsulfanilsäure mit 135 T. Äthyl-o-toluidin, 235 T. sulfanilsaurem Natron, 75 T. Formaldehyd und 120 T. Salzsäure (30%). Nach 24-stündigem Rühren mit Soda neutralisieren, zur Trockne dampfen und das Na-Salz der Sulfosäure mit kochendem Sprit extrahieren. Säuren fällen seine wässrige Lösung nicht. — Ebenso 9-Methyl-10-aminobenzyliminobenzol-4-sulfosäure aus salzsaurem o-Toluidin. — Mit salzsaurem o-Toluidin weitererwärmt entsteht Diaminoditolylmethan neben Sulfanilsäure.</p>		

4. Benzylanilin mit vier und mehr Substituenten.

3 (4) CH_3 — 4 (2) CH_3 — 10 NO_2 — 6(5) SO_3H 1481	4 OH und weitere Substituenten (allgem.
2 CH_3 — 4 CH_3 — 9 CH_3 — 11 CH_3 — 8 NH_2 . 1492	Methode) 1488 u. vorher
CH_3 — CH_3 — NH_2 — NH_2 1493	

1492	DRP. 105 797 Lit. wie [1488]	2, 4, 9, 11-Tetramethyl-8-amino-benzyliminobenzol  H_3C NH_2 CH_3 —CH_2 —NH— CH_3 = $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$ = 254.
------	--	--

500 T. as- m-Xylidin mit 75 T. Formaldehyd (40%) längere Zeit schütteln, 24 St. im Scheidetrichter stehenlassen, das abgeschiedene ölige **Anhydroformaldehydxylidin**

vom Wasser trennen und mit 160 T. m-Xylidinchlorhydrat verrühren. Wenn in einer mit Schwefelsäure gekochten Probe kein Formaldehyd mehr nachweisbar ist, kühlen, alkalisch stellen, Dampf einleiten. Das **o-Aminomesidyl-m-xylidin** bildet ein nicht erstarrendes Öl. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt resultiert das Acetylderivat, das aus heißem Amylalkohol umkrystallisiert bei 278° schmilzt.

1493 **DRP. 118 076**
Zusatz zu
DRP. 107 517
und DRP. 118 075
Ber. 27, 1804

Kondensationsprodukt aus 1-Methyl-3,5-diaminobenzol und Formaldehyd

244 T. m-Toluyldiamin in 200 T. Sprit lösen, 57 T. Natronlauge (40°) zugeben, langsam bei 40°—60° mit 75 T. Formaldehyd (40%) versetzen, einige Zeit im Wasserbade erhitzen, Sprit abdestillieren, Rückstand in Wasser gießen und trennen. Dickes, nicht krystallisierbares Öl, das in Chloroform leicht löslich und mit Äther fällbar ist. — Ebenso die m-Phenylendiaminformaldehydverbindung.

5. Benzylanilin mit weiteren (subst.) Benzolresten.

 —CH ₂ ·NH—  — 	1278—1280
 —CH ₂ ·NH—  —  —NH·CH ₂ — 	1284, 1285
 —CH ₂ ·NH(R)—  —CH ₂ — 	1346
 —CH ₂ ·NH(R)—  —CHOH— 	1357
 —CH ₂ ·NH(R)—  —CO— 	1411, 1412, 1415, 1416
 —CH ₂ ·NH(R)—  —CH ₂ —  —NH(R)·CH ₂ — 	1344
 —CH ₂ ·NH—  —NH— 	1735

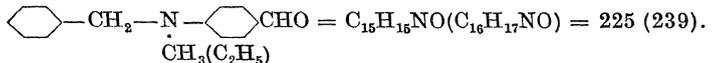
b) Bindung —CH₂·NX—.

1. X = CH₃, C₂H₅.

4 CHO	1494	10 CHO—4 SO ₃ H	1497
3 OH	1495	4 NO—9 SO ₃ H	1498
3 SO ₃ H	1495	4 NH ₂ —5 (9) SO ₃ H	929, 1499
3 Cl—4 CHO	1496	SO ₃ H—SO ₃ H	1500
2 CH ₃ —SO ₃ H	1344	4 NH ₂ —9 SO ₃ H—2 S·SO ₃ H	1501

1494 **DRP. 103 578**
F. P. 280 514
und Zus.

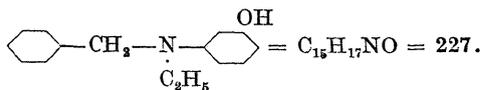
Benzylalkylaminobenzol-4-aldehyd



Wie [333] aus 60 T. Methyl-(Äthyl-)benzylanilin in 500 T. Sprit und 100 T. Salzsäure mit 22,5 T. Formaldehyd und der Lösung von Sulfo-p-tolylhydroxylamin. Zur Reinigung die Benzollösung des harzig ausgeschiedenen Aldehydes öfter mit verdünnter Salzsäure, dann mit Sodalösung durchschütteln, mit Chlorcalcium trocknen und mit Ligroin fällen. Gelbliche Prismen, Sch.-P. 63°. Die Lösung in konz. Salzsäure dissoziiert völlig bei Wasserzusatz. Die Äthylverbindung ist ein dickes Öl, das unter 0° erstarrt.

1495 **DRP. 59 996**
E. P. 7258/91
F. P. 186 697

3-Oxy-benzyläthylaminobenzol



Lösung von 10 T. monoäthylmetanilsaurem Natrium in 20 T. heißem Wasser mit 6 T. Benzylchlorid auf dem Wasserbade erwärmen, portionenweise 5 T. Natronlauge (40°) zusetzen, wobei die Temperatur 95° nicht übersteigen soll. Wenn das Benzylchlorid verbraucht ist, die Masse in 50 T. Kochsalzlösung (50° B \acute{e}) gießen, das Na-Salz der Äthylbenzylmetanilsäure filtrieren, pressen, trocknen; 1,5 T. davon mit 3 T. Ätzalkali + 0,2 T. Wasser bei 260°—265° verschmelzen, in 10 T. Wasser lösen, filtrieren, Filtrat mit Salzsäure neutralisieren, filtrieren, Filtrat ausäthern; hellbraune, leicht lösliche Krystallmasse.

1496	DRP. 105 103 Zusatz zu DRP. 103 578	<p style="text-align: center;">3-Chlor-benzyläthylaminobenzol-4-aldehyd</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—N—C}_6\text{H}_4(\text{Cl})\text{CHO} = \text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NOCl} = 274.$ <p>Wie [705] aus m-Chloräthylbenzylanilin. Dickes, bräunliches Öl, das mit organischen Solventien mischbar ist. In konz. Salzsäure löslich, mit Wasser fällbar.</p>
------	--	--

1497	DRP. 103 578 F. P. 280 514 und Zus.	<p style="text-align: center;">Benzylalkylaminobenzol-10-aldehyd-4-sulfosäure</p> $\text{CHO—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—N—C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H}) = \text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}(\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}) = 305 (319).$ <p>Wie [333]. Die Methylverbindung gibt mit p-Phenylendiamin einen zinnberroten, die Äthylverbindung einen blaueroten Niederschlag mit Metallglanz. Die Hydrazone (Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung) sind ungefärbt.</p>
------	--	---

1498	DRP. 59 034 F. P. 206 563	<p style="text-align: center;">4-Nitroso-benzylalkylaminobenzol-9-sulfosäure</p> $\text{SO}_3\text{H—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—N—C}_6\text{H}_4(\text{NO}) = \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}) = 306 (320).$ <p>31 T. (1 Mol.) äthyl-(methyl-)benzylanilinsulfosaures Natrium (Sulfierung von Äthyl-(Methyl-)benzylanilin mit Oleum; enthält die Sulfogruppe im Benzylrest) in 500 T. Wasser lösen, + 7 T. Nitrit (1 Mol.), kühlen, mit Salzsäure ansäuern, gelbe Krystallnadeln der Nitrosoverbindung filtrieren.</p>
------	-------------------------------------	---

1499	DRP. 68 141	<p style="text-align: center;">4-Amino-benzyläthylaminobenzol-9-sulfosäure</p> $\text{SO}_3\text{H}\left\{\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—N—C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\right. = \text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S} = 306.$ <p>Aus Benzyläthylanilinsulfosäure durch Nitrosierung und folgende Reduktion.</p>
------	--------------------	---

1500	DRP. 69 777 E. P. 19 062/91 F. P. 217 020 DRP. 68 291	<p style="text-align: center;">Benzylalkylaminobenzol-3, 9 (?)-disulfosäuren</p> $\text{SO}_3\text{H—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—N—C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H}) = \text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_6\text{S}_2 = 357,3.$ <p>10 T. Äthylbenzylanilin unter guter Kühlung in 20 T. Oleum (20%) lösen, weiter mit 25 T. Oleum (80%) auf 60° erhitzen, bis eine Probe, mit Soda teilweise neutralisiert, durch Na-Sulfat nicht mehr aussalzbar ist. In Wasser gießen, auskalken, filtrieren, Filtrat eindampfen; als Rückstand bleibt das Kalksalz zurück. Es ist so leicht löslich, daß der eingedickte Sirup erst in einiger Zeit krystallisiert. Ebenso das Barytsalz. Die Alkalisalze sind ebenfalls sehr leicht löslich, jedoch mit Kochsalz oder konz. Natronlauge aussalzbar. Ebenso die Methylbenzylanilindisulfosäure.</p>
------	---	---

1501	DRP. 68 141 E. P. 19 065/90	<p style="text-align: center;">4-Amino-benzyläthylaminobenzol-9-sulfo-2-thiosulfosäure</p> $\text{SO}_3\text{H—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—N—C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{S}\cdot\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_3 = 412.$ <p>30 T. [1499] in 23 T. Salzsäure (21°) und 300 T. Wasser lösen, 100 T. Chlorzinklösung (55°) hinzufügen, eine Lösung von 25 T. Na-Thiosulfat zufließen lassen, mit rasch zugegebener Lösung von 10 T. Kaliumbichromat in 100 T. Wasser oxydieren, farblose Lösung der Thiosulfosäure direkt verwenden.</p>
------	---------------------------------------	--

2. X = (CH₃)₂ und OH.

[10 SO₃H—(X) OH] Anhydr. 1502—1506

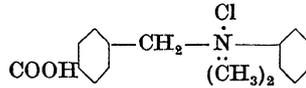
10 SO₃H—[3 SO₃H—(X) OH] Anhydr. 1502—1506

1502 bis 1506	DRP. 234 915 und Zusätze DRP. 234 916 DRP. 245 535 ferner: DRP. 233 328	<p style="text-align: center;">Benzyl-phenyl-dimethylammonium-10-sulfosäure-X-Innensalz</p> $\text{SO}_3\text{H—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H}) = \text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S} = 291 (371).$ <p>Methylbenzylanilinmono- bzw. -disulfosäure [1500] in Salzform mit Halogenmethyl, Dimethylsulfat oder Sulfosäuremethylestern (p-Toluol-</p>
---------------	--	---

und **Zus.**
DRP. 239 763
und **Zus.**
DRP. 240 835

DRP. 87 997
Ber. 31, 1152

sulfosäuremethylester) methylieren, bzw. durch Sulfierung der mindestens einen Alkylrest enthaltenden Ammoniumverbindung. Oder durch Einwirkung von Sulfosäuren solcher Halogenalkylaryle, die Halogen in der Seitenkette enthalten, auf tertiäre Ammoniumverbindungen. Nach dem weiteren Zusatz gewinnt man ebenso Carbonsäuren aus den Carbonsäuren jener Halogenalkylaryle und tertiären Aminoverbindungen, z. B. die Verbindung



aus Benzylchlorid-p-carbonsäure [212] und Dimethylanilin. Wird wie alle ähnlichen Körper obiger Patente für Druckereizwecke verwendet.

3. X = C₆H₅.

4 CH₃-3 NH₂ 1755

4. X = CH₂·C₆H₅.

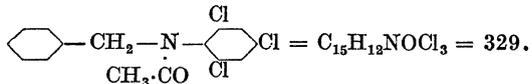
Unsubstituiert	1561	10 CHO-4 SO ₃ H	1564
3 CH ₃	1562	SO ₃ H-SO ₃ H	1565, 1566
3 SO ₃ H	1563	NO ₂ -NO ₂ -SO ₃ H	1567

5. X = CO·CH₃(CO·C₆H₅).

2 Cl-4 Cl-6 Cl 1507
2 Cl-3 Cl-4 Cl-6 Cl 1508
2 Cl-3 Cl-4 Cl-6 Cl; X = CO·C₆H₅ . 1508

1507 **DRP. 180 204**

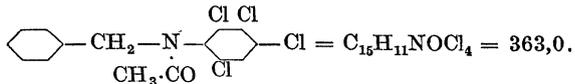
2, 4, 6-Trichlor-benzyl-acetyl-aminobenzol



100 T. s-Monobenzyltrichloranilin (S.-P. 225°—227° bei 21 mm Druck) + 100 T. Eisessig + 20 T. Acetylchlorid im Wasserbad unter Druck erhitzen, Salzsäure abblasen, Eisessig und Acetylchlorid abdestillieren, Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren. Sch.-P. 61°.

1508 **DRP. 180 203**
E. P. 8077/06
F. P. 365 297

2, 3, 4, 6-Tetrachlor-benzyl-acetyl-aminobenzol



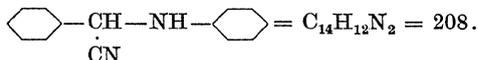
Wie [2380] mit 50 T. Benzylchlorid, 500 T. Sprit und 15 T. Ätznatron 6 St. am Rückflußkühler. Sch.-P. 97°. — Ebenso Benzylbenzoyltetrachloranilid aus 100 T. as-Benzoyltetrachloranilid, Lösung von 6,9 T. Natrium in 300 T. Sprit und 38 T. Benzylchlorid. Sch.-P. 134°.

c) Bindung —CH(CN)—NH—.

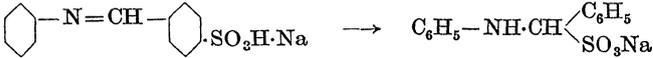
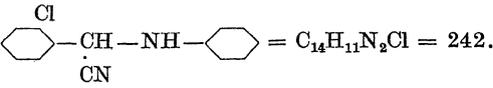
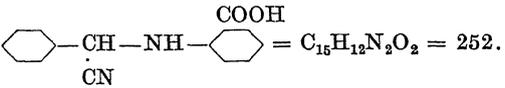
Unsubstituiert 112, 1509—1514
8 Cl 1515
2 COOH 1516, 1517

1509 **DRP. 142 559**

Benzyliminobenzol-C-nitril



Durch 3—4-stündiges Kochen von 16,8 T. salzsaurem α-Aminophenylacetonitril und 9,3 T. Anilin unter Rückfluß. Vom Chlorammon filtrieren, Sprit verdunsten, Produkt aus Ligroin umkrystallisieren. Sch.-P. 4°—85°.

1510	DRP. 157 617 A. P. 778 656 F. P. 338 818 Ber. 6, 748; 11, 246; 25, 2020 DRP. 132 621	In 90 T. Benzylidenanilin + 200 T. Eis + 35 T. Cyankalium (95%) Salzsäure einlaufen lassen, bis schwach kongosauer, Gefäß schließen, 2 St. auf 140°—150° erhitzen und die dunklen Krystalle aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 85°. (Ber. 15, 2032.) — Oder: In eine Blausäurelösung (5%) — aus 70 T. Cyankalium (95%), 200 T. Wasser, 300 T. Eis und der berechneten Menge Salzsäure — 110 T. Anhydroformaldehydanilin (bzw. -p-toluidin) als feines Pulver eintragen, zur gleichmäßigen Paste verrühren, im geschlossenen Gefäß 2 St. auf 100° erwärmen und das erstarrte Nitril abheben.
1511	DRP. 157 710	Wie [115] aus 130 T. salzsaurem Anilin, 70 T. Cyankali in 250 T. Benzol + 108 T. Benzaldehyd bei höchstens 50°. Das Produkt ist identisch mit [1513] und [1511].
1512	DRP. 157 840	Das Verfahren [114] angewendet auf die Bisulfitverbindungen Schiff'scher Basen. So geben z. B. die Bisulfitverbindungen des Anhydroformaldehydanilins oder -2-naphthylamins <div style="text-align: center;">  </div> mit Cyankalium das Nitril <div style="text-align: center;">  </div> identisch mit Ber. 18, 2028. Sch.-P. 85°.
1513	DRP. 157 909	Wie [114] durch Vereinigung der Benzaldehydbisulfitlösung (aus 21,2 T. Benzaldehyd, 40 T. Bisulfitlösung (40%) und 250 T. Wasser) mit 19 T. Anilin bei 70°—80° und Hinzufügung einer Lösung von 14 T. Cyankalium (95%) in 55 T. Wasser. Sofortige Ölabscheidung, Sch.-P. des erstarrten Produktes 80°.
1514	Anm. K. 25 501 Kl. 12 q 9. 3. 05 Knoevenagel	Aliphatische Amine und sekundäre aromatische Amine mit Aldehydbisulfiten und dann mit Cyanmetallen umsetzen. Vgl. Ber. 37, 4059 und 4510; 38, 213.
1515	DRP. 157 617 Lit. wie [1510]	<p style="text-align: center;">8-Chlor-benzyliminobenzol-C-nitril</p> <div style="text-align: center;">  </div> = C ₁₄ H ₁₁ N ₂ Cl = 242. <p>Ölige Schiff'sche Base aus 140,5 T. o-Chlorbenzaldehyd und 93 T. Anilin (kurz erwärmt) mit 300 T. Sprit und 250 T. wässriger Blausäure (11%) im geschlossenen Gefäß 2 St. auf 80°—100° erwärmen. Die Base ist z. T. abgeschieden, z. T. wird sie mit Wasser ausgefällt. Sch.-P. 77°.</p>
1516	DRP. 157 617 Lit wie [1510]	<p style="text-align: center;">Benzyliminobenzol-C-nitril-2-carbonsäure</p> <div style="text-align: center;">  </div> = C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂ = 252. <p>Benzylidenanthranilsäure (aus 137 T. trockener Anthranilsäure und 106 T. Benzaldehyd, Sch.-P. 130°) mit 300 T. Methylalkohol und 510 T. wässriger Blausäure (5,3%) bei 60°—75° im geschlossenen Gefäß rühren und das Nitril abscheiden; Sch.-P. 175°. — Ebenso wird die aus Anthranilsäure und Acetaldehyd in wässriger Suspension erhaltene Äthylidenanthranilsäure in Anthranilido-α-propionnitril (Sch.-P. 192°) übergeführt. — Oder nach</p>
1517	DRP. 157 909	wie [114] mit Anthranilsäure statt Anilin [378].

d) Bindung —CH:N—.

2 COOH	1516	9 OH	889
2 NO ₂	291	10 OH	464
10 (8) NH ₂	1518	4 CH ₃ -9 NO ₂	3018
4 OH	597, 1519	4 CH ₃ -5 NH ₂	1520

4 (2) CH ₃ -10 (8) NH ₂	1521	12 OH-4 OR	1524
4 CH ₃ -8 OH	464	4 CH ₃ -6 CH ₃ -10 (8) NH ₂	1525
4 CH ₃ -9 HO	889	4 CH ₃ -12 COOH-5 NH ₂	1526
2 CHO-8 NH ₂	318	2 CH ₃ -10 (8) NH ₂ -4 SO ₃ H	1482
3 NO ₂ -9 NO ₂	1527	3 NO ₂ -4 NO ₂ -9 NO ₂	1527
8 NO ₂ -4 SO ₃ H	292, 1482, 1522	6 CH ₃ -12 COOH-3 N Phthals. rest	1526
10 (8) NH ₂ -4 SO ₃ H	1523	2 N:N-C ₆ N ₅ subst.	1774, 1775

1518	DRP. 99 542 A. P. 640 563 und 640 564 E. P. 10 516/98 F. P. 277 774 DRP. 52 647 DRP. 56 908 DRP. 86 874 DRP. 87 255 Ber. 6, 1063	<p style="text-align: center;">10 (8)-Amino-benzylidenaminobenzol</p> $\text{NH}_2\text{---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---CH=N---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle= \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2 = 196.$ <p>114 T. p- bzw. o-Nitrobenzylanilin in 400 T. Sprit lösen, Lösung von 120 T. Schwefelnatrium und 32 T. Schwefel in 100 T. Wasser zugeben, die warm werdende, rotgelbe Flüssigkeit 2—3 St. gelinde sieden, Sprit abdestillieren und das Öl wiederholt mit Wasser waschen. Dickes, rotgelbes, nicht destillierbares Öl, das bei längerem Stehen in eine amorphe, halbfeste Modifikation übergeht [321, 326]. Mit verdünnter Säure übergossen resultiert ein Krystallbrei des roten polymeren p- bzw. o-Aminobenzaldehyds.</p>
1519	DRP. 208 434	<p style="text-align: center;">4-Oxy-benzylidenaminobenzol</p> $\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---CH=N---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{OH} = \text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO} = 197.$ <p>Herstellung nach Ber. 25, 2753 aus p-Aminophenol und Benzaldehyd in schwach essigsaurer Lösung.</p>
1520	DRP. 43 714 A. P. 382 832 E. P. 9614/88	<p style="text-align: center;">4-Methyl-5-amino-benzylidenaminobenzol</p> $\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---CH=N---}\langle\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{CH}_3)\rangle = \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2 = 210.$ <p>12 T. m-Toluyldiamin mit Wasser verreiben, 10,6 T. Benzaldehyd zugeben. Die Masse erwärmt sich und scheidet ein Harz aus, das bald erstarrt. Pulvern, waschen.</p>
1521	DRP. 99 542 Lit. wie [1518]	<p style="text-align: center;">4 (2)-Methyl-10 (8)-amino-benzylidenaminobenzol</p> $\text{NH}_2\text{---}\langle\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\rangle\text{---CH=N---}\langle\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\rangle\text{CH}_3 = \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2 = 210.$ <p>Wie [1518] aus p- bzw. o-Nitrobenzyl-o- und -p-toluidin.</p>
1522	DRP. 97 948	<p style="text-align: center;">8-Nitro-benzylidenaminobenzol-4-sulfosäure</p> $\langle\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\rangle\text{---CH=N---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{S} = 306.$ <p>Durch Oxydation von Nitrobenzylsulfanilsäure.</p>
1523	DRP. 99 542 Lit. wie [1518]	<p style="text-align: center;">10 (8)-Amino-benzylidenaminobenzol-4-sulfosäure und Homologe</p> $\text{NH}_2\text{---}\langle\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\rangle\text{---CH=N---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S} = 276.$ <p>Wie [1518]. Z. B.: 230 T. p-nitrobenzylsulfanilsaures Natrium, in 1000 T. Wasser + 250 T. Schwefelnatrium und 65 T. Schwefel in 200 T. Wasser, 4—5 St. im Wasserbad erwärmen. Das kalte Filtrat gibt gelbe Krystalle des Na-Salzes, das mit verdünnter Säure warm gespalten in Sulfanilsäure und den polymeren Aminobenzaldehyd [321] zerfällt. Die freien o-Aminosulfosäuren zerfallen schon mit warmem Wasser in o-Aminoaldehyd und Anilinsulfosäure.</p>
1524	DRP. 79 857	<p style="text-align: center;">p-Aminophenolalkyläther-Oxybenzylidenverbindung</p> $\langle\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\rangle\text{---CH=N---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{OR} = \text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2 = 241.$ <p>17 T. o-Oxybenzyliden-p-aminophenol in 50 T. Alkohol und 4,5 T. Ätzkali gelöst, mit 5 T. Bromäthyl erwärmen, kalt den mit dem Kondensationsprodukt aus p-Phenetidin und Salicylaldehyd identischen Körper filtrieren.</p>

1525	DRP. 99 542 Lit. wie [1518]	4, 6-Dimethyl-10 (8)-amino-benzylidenaminobenzol NH_2 —CH=N— CH ₂ = C ₁₅ H ₁₆ N ₂ = 224. Wie [1518] aus p- bzw. o-Nitrobenzyl-m-xylydin. Öl.
1526	DRP. 126 964 Ber. 10, 1161	Phthalytoluylendiamin Durch einfaches Zusammenschmelzen der Komponenten im Verhältnis 1:1 oder 1:2 erhält man Mono- und Diphthalytoluylendiamin vom Sch.-P. 192° bzw. 232°. — Ebenso lassen sich die beiden Nitrotoluidine mit Phthalsäureanhydrid kondensieren: 1. o-Nitro-p-toluidinprodukt schmilzt bei 222°, 2. p-Nitro-o-toluidinprodukt bei 232°. Mit Eisen und Essigsäure reduziert entsteht aus 1. die obige Verbindung (Sch.-P. 192°), die sich mit einem weiteren Molekül Phthalsäure kondensieren läßt.
1527	DRP. 243 079	3, 4, 9-Trinitro-benzylidenaminobenzol NO_2 —CH=N— NO ₂ = C ₁₃ H ₈ N ₄ O ₆ = 316. Entsteht in Lösung neben m-Nitrobenzyliden-m-nitroanilin durch Nitrieren von 1 T. Benzyliden-m-nitroanilin in 10 T. Schwefelsäure (66°) mit einem Gemisch von 1,25 T. Schwefelsäure (66°) und 0,65 T. höchstkonz. Salpetersäure bei 25°—35°.

e) Bindung —C(CN):N—.

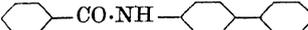
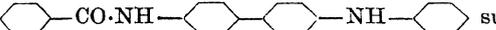
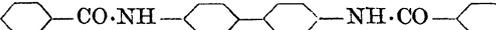
4 NR₂ 1528—1532
10 NO₂—4 NR₂ 1528—1532

1528	DRP. 109 486 F. P. 289 602 Ber. 27, 3317; 33, 959	4-Dialkylamino-benzylidenaminobenzol-C-nitril und Substitutionsprodukte C_6H_5 —C=N— = C ₁₆ H ₁₅ N ₃ (C ₁₈ H ₁₉ N ₃) = 249 (277).
1529	Zus. DRP. 116 089	verwendet man Methyleneverbindungen, die durch die Aldehyd- oder die Säureamidgruppe oder durch die Gruppen ·C:C· und ·C:N· sauren Charakter erlangt haben. Man vereinigt z. B. die heißen alkoholischen Lösungen von 4,5 T. Nitrosodimethylanilin und 5,2 T. Phenylmethylpyrazolon, gießt nach dem Erkalten in Wasser und fällt das Produkt mit verdünnter Salzsäure aus.

1530	DRP. 117 627	Nach den Zus.-Patenten erhält man diese Kondensationsprodukte auch aus den p-Nitrosoverbindungen sekundärer und tertiärer aromatischer Amine oder des p-Nitrosophenols mit Methyleneverbindungen mehrwertiger Phenole oder mit o- oder p-Nitrotoluol, das außer der Nitrogruppe noch ein negatives Radikal im Benzolkern enthält. Ein Produkt vom Sch.-P. 155° erhält man z. B. aus 11 T. Benzylcyanid, 12 T. Nitrosophenol, 100 T. kochendem Alkohol und 10 T. Natronlauge (33%), bzw. ein anderes Kondensationsprodukt aus o, p-Dinitrotoluol und Nitrosodimethylanilin in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen konz. Sodalösung.
1531	DRP. 121 974	
1532	DRP. 121 745	

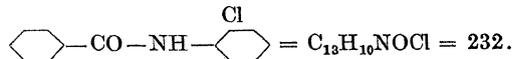
f) Bindung —CO·NX—.

1. X = H.

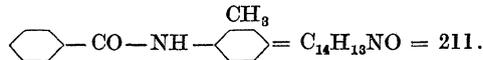
2 Cl	1533	4 NH ₂ -° 3 SO ₃ H	1541
2 CH ₃	1534	2 Cl-4 Cl-6 Cl	1542
4 NO ₂	2205	11 CH ₃ -3 COOH-8 OH	1543
4 NH ₂ ·SO ₃ H	570	2 (3) CH ₃ -4 (5) NO ₂ (NH ₂)-9 NO ₂ (NH ₂)	1538
10 NR ₂ -3,6 subst.	417	4 CH ₃ -9 (10) NO ₂ -5 NH ₂	1537
8 ONa(-O·CH ₂ COOH)	482	6 COOH-9 NO ₂ -4 NH ₂	1544
2 CH ₃ -4 NH ₂ ·SO ₃ H	570	5 COOH-3 NH ₂ -4 OH	1094
[2 COOH-8 OH] Anhydr.	1535	12 COOH-3 NH ₂ -6 OH	1545
3 (4) NO ₂ -9 (10) NO ₂	1538	2 NO ₂ (NH ₂)-4 NO ₂ (NH ₂)-10 NO ₂ (NH ₂)	2205
3 NO ₂ -9 NH ₂	1536, 1538	9 NO ₂ -4 NH ₂ -3 SO ₃ H	1541
10 (9) NO ₂ -3 (4) NH ₂	1537	9 OH-10 OH-11 OH	1546
3 (4) NH ₂ -9 (10) NH ₂	1538	4 COOH-9 NH ₂ -3 OH-6 SO ₃ H	1547
4 NR ₂ -10 NR ₂ (·NH·R)	417	3 NH ₂ -9 [CO·NH·C ₆ H ₄ (COOH)(OH(SO ₃ H))]	1827
4 N·Pyraz. - 10 N·Pyraz.	1540		
 subst.			417, 1281
 subst.			417
 subst.			1281
4 NH ₂ -10 Thiazolrest			2242

1533 **DRP. 180 204**

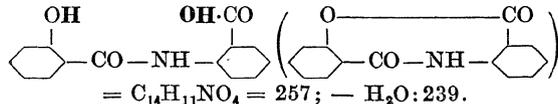
Ber. 33, 2396

2-Chlor-benzoyliminobenzol

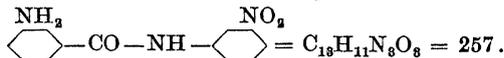
o-Chloranilin in kaltem alkalischem Wasser verteilt, mit Benzoylchlorid versetzen.

1534 **DRP. 262 327****2-Methyl-benzoyliminobenzol**

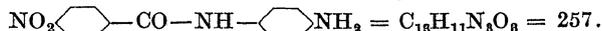
Herstellung nach Ann. 205, 130. Sch.-P. 142°—143°. (Indolderivate).

1535 **DRP. 284 735****8-Oxy-benzoyliminobenzol-2-carbonsäure**Durch Einwirkung von Salicylsäurechlorid auf Anthranilsäure. Sch.-P. 217°. Durch Eintragen in die dreifache Menge kalter konz. Schwefelsäure erfolgt Lösung, und man erhält beim Einrühren in Eiswasser **Salicylanthranil** vom Sch.-P. 194°.1536 **DRP. 247 818**

DRP. 208 968

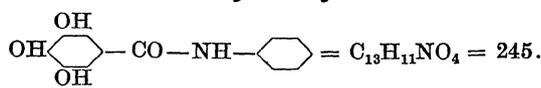
3-Nitro-9-amino-benzoyliminobenzol23,7 T. Kondensationsprodukt aus m-Nitroanilin und m-Nitrobenzoylchlorid in 575 T. Sprit (90%) suspendieren, nahe bei Siedetemperatur Natriumsulphydrat zusetzen, solange es verschwindet, Sprit abdestillieren, den Rückstand waschen, in verdünnter Salzsäure lösen und die Krystalle des salzsauren Salzes filtrieren. Die Base (**m-Aminobenzoyl-m-nitroanilin**), mit Alkali freigesetzt, krystallisiert aus Solventnaphtha. Sch.-P. 183°.1537 **DRP. 208 968**

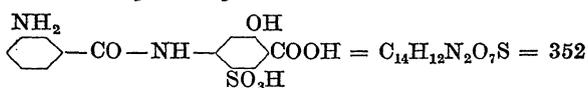
F. P. 400 590

10 (9)-Nitro-4-amino-benzoyliminobenzol

14 T. p-Aminofornylanilin in Wasser + Soda, Na-Acetat oder Kreide auf 60°—65° erwärmen und p-Nitrobenzoylchlorid zusetzen, bis die diazotierbare Base verschwunden ist, den Niederschlag filtrieren, mit verdünnter Salzsäure auskochen, bis im Filtrat mit Alkali kein gelber Niederschlag mehr entsteht, die vereinigten Filtrate ausfällen, die Base filtrieren und gut waschen. Die p-Verbindung schmilzt bei 228°, die m-Verbindung bei 218°. — Ebenso p- oder m-Nitrobenzoyl-m-toluyldiamin, Sch.-P. 211° bzw. 154°. Gefärbte Krystalle.

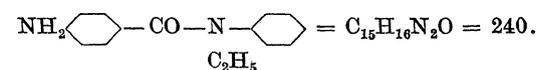
1538	DRP. 221 433	<p style="text-align: center;">3, 9-Diamino-benzoyliminobenzol</p> $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{—CO—NH—C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) = \text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O} = 227.$ <p>13,8 T. m-Nitroanilin in 300 T. Wasser + 13 T. Salzsäure lösen, 15 T. Acetat und bei 15° 19 T. m-Nitrobenzoylchlorid zusetzen, den grauen Niederschlag (m-Nitrobenzoyl-m-nitroanilin, aus Sprit Sch.-P. 185°) filtrieren, mit Eisen und Essigsäure reduzieren und die Base aus Wasser umkrystallisieren. Im Originalpatent sind elf dieser Kondensationsprodukte aus m- und p-Nitro-(Amino-)benzoylchlorid und m- und p-Nitroanilin, Phnylen- und Toluyldiamin mit Sch.-P. angegeben. — Nach</p> <p>reagiert m-Nitrobenzoylchlorid auch weiter mit dem z. B. aus m- oder p-Nitrobenzoylchlorid und Basen z. B. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure erhaltenen, reduzierten Kondensationsprodukt.</p>
1540	DRP. 289 290	<p style="text-align: center;">p-Aminobenzoyl-5-pyrazolon</p> $\text{(Pyraz.)N—C}_6\text{H}_4\text{—CO—NH—C}_6\text{H}_4\text{N(Pyraz.)}$ <p>30,7 T. p-Aminobenzoyl-p-phenylendiaminsulfosäure in 60 T. konz. Salzsäure mit 14 T. Nitrit bei 5°—10° tetrazotieren, bei 0°—5° in eine Lösung von 92 T. Zinnchlorür und 30 T. konz. Salzsäure in 30 T. Wasser gießen, ausgeschiedene Hydrazinsulfosäure mit Wasser zum dicken Brei angerührt mit 26 T. Acetessigester allmählich bei 70° zur Pyrazolonsulfosäure kondensieren. In Wasser und organischen Lösungsmitteln kaum, in Alkalien leicht löslich.</p>
1541	DRP. 210 471 A. P. 936 951 E. P. 25 311/08	<p style="text-align: center;">4-Amino-benzoyliminobenzol-3-sulfosäure</p> $\text{C}_6\text{H}_4\text{—CO—NH—C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})\text{NH}_2 = \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S} = 292.$ <p>18,8 T. p-Phenylendiaminsulfosäure in 100 T. Wasser + Soda lösen, 14,5 T. Benzoylchlorid und eine Lösung von 5,5 T. Soda in 40 T. Wasser einlaufen lassen, so daß die Flüssigkeit stets schwach alkalisch bleibt, mit Salzsäure fällen, Niederschlag waschen und trocknen. — Ebenso entsteht mit 18,6 T. m-Nitrobenzoylchlorid bei 40°—50° m-Nitrobenzoyl-p-phenylendiaminsulfosäure.</p>
1542	DRP. 180 204 Ber. 32, 3637 33, 2396	<p style="text-align: center;">2, 4, 6-Trichlor-benzoyliminobenzol</p> $\text{C}_6\text{H}_4\text{—CO—NH—C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_3 = \text{C}_{13}\text{H}_3\text{NOCl}_3 = 300.$ <p>s-Trichloranilin mit Benzoylchlorid im Wasserbade erwärmen.</p>
1543	DRP. 291 139	<p style="text-align: center;">p-Kresotinsäureanilid-m-carbonsäure</p> $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{—CO—NH—C}_6\text{H}_4(\text{COOH}) = \text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_4 = 271.$ <p>15,2 T. p-Kresotinsäure mit 13,7 T. m-Aminobenzoessäure fein zerrieben mit 15,3 T. Phosphoroxychlorid 8 St. auf 170°—180° erhitzen, Schmelze mit heißem Sprit extrahieren, Rückstand mit Wasser waschen, trocknen, aus Nitrobenzol umkrystallisieren. Sch.-P. 280°.</p>
1544	DRP. 278 422 Zusatz zu DRP. 273 280 F. P. 465 794	<p style="text-align: center;">m-Nitrobenzoyl-1,4-phenylendiamin-2-carbonsäure</p> $\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CO—NH—C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{NH}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5 = 301.$ <p>m-Nitrobenzoylchlorid mit Acetyl-1, 4-phenylendiamin-2-carbonsäure kondensieren, Acetylgruppe abspalten, aus essigsaurer Lösung aussalzen.</p>
1545	DRP. 164 295	<p style="text-align: center;">4-Phthalylamino-2-aminophenol</p> $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{—CO—NH—C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{NH}_2$ <p>Kondensation von 197 T. 2, 4-Diaminophenoldichlorhydrat, 280 T. Acetat und 150 T. Phthalsäureanhydrid.</p>

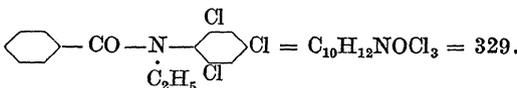
1546	DRP. 79 172 Ann. 272, 234 J. pr. 63, 82 Ber. 15, 2592	9, 10, 11-Trioxy-benzoyliminobenzol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 - \text{CO} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_4 = 245.$ <p>Gallamid (erhalten durch Eindampfen von Tannin mit konz. Ammoniumdisulfid und konz. Ammoniak) mit 2 T. Anilin im SO₂-Strom auf 184° erhitzen. Krystallisiert aus SO₂-haltigem Wasser in Nadeln vom Sch.-P. 207°.</p>
------	---	---

1547	DRP. 268 791	9-Amino-3-oxy-benzoyliminobenzol-4-carbon-6-sulfosäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H}) - \text{CO} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_7\text{S} = 352.$ <p>p-Aminosulfosalicylsäure mit Nitrobenzoylchlorid kondensieren [1537], Produkt reduzieren.</p>
------	---------------------	---

2. X = C₂H₅.

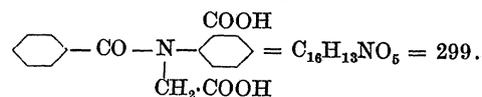
Unsubstituiert	1548	10 (8) NO ₂ (NH ₂)—8 (10) OR	1548
10 (8) NO ₂ (NH ₂)	1548	2 Cl—4 Cl—6 Cl	1549
10 (8) NO ₂ (NH ₂)—8 (10) OH	1548		

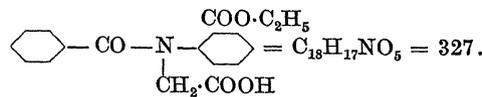
1548	DRP. 269 213	10-Amino-benzoyläthylaminobenzol und Derivate  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) - \text{CO} - \text{N} - \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} = 240.$ <p>Benzoyl-, -nitrobenzoyl-, -toluyl-, -anisoylchlorid mit sekundären Basen (Äthylanilin, Carbazol, Diphenylamin) kondensieren und das Produkt reduzieren.</p>
------	---------------------	--

1549	DRP. 180 204 Zusatz zu DRP. 180 203 E. P. 8077/06 F. P. 365 297	2, 4, 6-Trichlor-benzoyläthylaminobenzol  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_3 - \text{CO} - \text{N} - \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NOCl}_3 = 329.$ <p>100 T. s-Monoäthyltrichloranilin mit 50 T. Benzoylchlorid mischen, erwärmte Masse im Ölbad noch 1 St. auf 150° erhitzen, Krystallkuchen aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 127°—128°. — Ebenso Benzylbenzoyltetrachloranilid aus Benzylbenzoyltetrachloranilin; Sch.-P. 134°.</p>
------	--	--

3. X = CH₂·COOH(R).

2 COOH(R) 422, 1550, 1551, 2102

1550	DRP. 102 893 Lit. wie [423]	Benzoylphenylaminoessigsäure-2-carbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH}) = \text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_5 = 299.$ <p>Wie [423] mit 26,9 T. Benzoyl-o-tolylglycin vom Sch.-P. 171°. Aus verdünntem Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 197°.</p>
------	---------------------------------------	--

1551	DRP. 138 207 Lit. wie [429]	Benzoylphenylaminoessigsäure-2-carbonsäureäthylester  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{COOH}) = \text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_5 = 327.$ <p>Wie [429, 1] aus 245 T. desselben Ausgangsmaterials in 3000 T. Eiswasser, 80 T. Soda und 145 T. Benzoylchlorid. Filtrieren, ansäuern und das bald erstarrende Öl wie [429, 2] reinigen. Sch.-P. 141°—143°.</p>
------	---------------------------------------	---

4. X = C₆H₅.

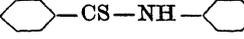
10 NO ₂	1756
10 NH ₂	1756

5. X = CH₂·C₆H₅.

2 Cl—3 Cl—4 Cl—6 Cl	1549
-------------------------------	------

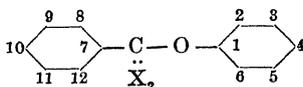
g) Bindung —CS·NH—.

Unsubstituiert	1552
--------------------------	------

1552	DRP. 57 963	Thiobenzyliminobenzol  = C ₁₃ H ₁₁ NS = 213.
	Ann. 259, 300	

16 T. Benzylanilin + 7 T. Schwefel auf 220° erhitzen, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung aufhört, Produkt mit Natronlauge extrahieren, Kohlensäure einleiten oder vorsichtig mit Säure fällen. Sch.-P. 98°.

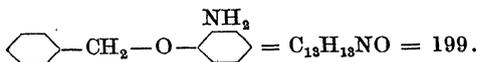
3. Zwei Benzolreste durch —C—O— verbunden.

a) X₂ = H₂.

2 CHCl ₂	465	8 (10) NO ₂ —2 (4) SO ₂ H	1556
2 CCl ₃	478	4 Cl—8 Cl—2 NO ₂ (NH ₂)	1554
2 (3) (4) NO ₂ (NH ₂)	1553	8 (10) Cl—4 CH ₃ —2 NO ₂ (NH ₂)	1554
10 (8) Cl—2 NO ₂ (NH ₂)	1554	3 CO·C ₆ H ₄ ·NR ₂	1383
2 (4) (2) CH ₃ —4 (2) (6) NO ₂ (NH ₂)	1553		

1553 **DRP. 141 516**

Angew. Chem.
1914, II, 195.

2 (3, 4)-Aminobenzylphenoläther

Umsetzung der entsprechenden Nitrophenolalkalisalze mit Benzylchlorid und Reduktion der erhaltenen Nitrophenol-(kresol-)äther. Z. B.: *o*-, *m*- oder *p*-Aminophenolbenzyläther, Sch.-P. 198°, 149°, 205°—212°; *l*-Amino-3-kresol-2-benzyläther, Sch.-P. 174°; *l*-Amino-3-kresol-6-benzyläther, Sch.-P. 202°; *l*-Amino-3-kresol-4-benzyläther, Sch.-P. 215°. Die Halogenderivate entstehen nach

1554 **Zus.**
DRP. 142 061

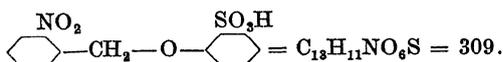
analog mit Chlorbenzylchlorid. Z. B.: *o*-Aminophenol-*o*-(*p*-)chlorbenzyläther, Sch.-P. 89°, 195°; *o*-Amino-*p*-kresol-*o*-(*p*-)chlorbenzyläther, Sch.-P. 104°, 195°—200°; *o*-Amino-*p*-chlor-*o*-chlorbenzyläther, Sch.-P. 189°. Meist graue oder getönt weiße Körper, die als freie Basen in Wasser unlöslich, als salzsaure Salze aus verdünnter heißer Salzsäure umkristallisierbar sind. Ähnliche Körper erhält man nach

1555 **Zus.**
DRP. 142 899

durch Umsetzung von Benzylchlorid mit Halogennitrophenolen (-kresolen).

1556 **DRP. 106 509**

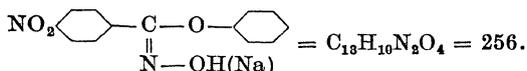
Lit. wie [314]

8 (10)-Nitrobenzylphenoläther-2 (4)-sulfosäure

Wässrige Lösung von 1 Mol. phenol-*p*- bzw. -*o*-sulfosäurem Salz mit 1 Mol. Ätzalkali und 1 Mol. Nitrobenzylchlorid warm umsetzen.

b) $X_2 = N \cdot OH$.10 NO_2 1557

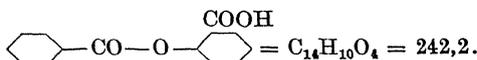
1557 **DRP. 109 663**
Zus. DRP. 107 095
—
Lit. wie [340]

10-Nitrobenzohydroxamphenoläther

Aus p-Nitrobenzylphenoläther wie [277] und [340] mit Na-Alkoholat und Amylnitrit.
Aus Benzol + Ligroin Nadeln, Sch.-P. 108°. In Ätzalkali gelb löslich, mit Kohlensäure aus der alkalischen Lösung fällbar.

c) $X_2 = O$.2 $COOH$ 15589 CH_3 —4 NO_2 —8 OH 15599 CH_3 —4 $NH \cdot COCH_3$ —8 OH 1559

1558 **DRP. 169 247**
A. P. 799 706
E. P. 10 093/05

Benzoesäurephenolester-2-carbonsäure

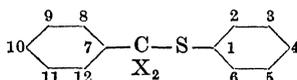
18,2 T. **Dinatriumsalicylat** (2 Mol. Natronlauge + 1 Mol. Salicylsäure zur Trockne dampfen und pulvern) mit 20 T. Benzin aufschwemmen, unter Kühlung eine Lösung von 14,1 T. Benzoylchlorid in 20 T. Benzin zugeben, mit weiteren 16 T. Benzin 8 St. am Kühler rühren, das Benzin abgießen, den Rückstand mit Benzin waschen, trocken mit der 25-fachen Menge Wasser kochen, kalt filtrieren, das Filtrat mit Essigsäure fällen und die abgeschiedene Säure aus verdünntem Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 132°. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien.

1559 **DRP. 70 714**

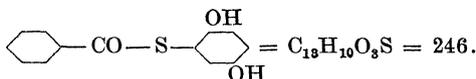
Kresotinsäureacetylaminophenylester

1 T. **o-Kresotinsäure-p-nitrophenylester** (erhalten nach [DRP. 43713] aus o-Kresotinsäure und p-Nitrophenol) mit 0,8 T. Eisenpulver, 3 T. konz. Salzsäure und 5 T. Sprit 5 St. kochen, 4 T. Sprit abdestillieren, Rückstand in kochendem Wasser lösen, filtrieren, kalt ausgeschiedenes Chlorhydrat des o-Kresotinsäure-p-aminophenylesters mit Acetat zerlegen, zur Acetylierung in Benzolsuspension mit Essigsäureanhydrid 1 St. auf 100° erwärmen. Ausgeschiedene Acetylverbindung aus Benzol (evtl. Tierkohle) umkrystallisieren, Sch.-P. 181°. Ebenso die m- und p-Verbindung vom Sch.-P. 198° bzw. 167°.

4. Zwei Benzolreste durch —C—S— verbunden.

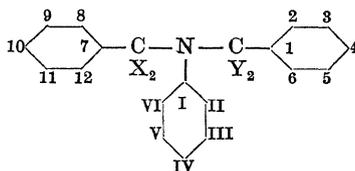
a) $X_2 = O$.2 OH —5 OH 15602 $O \cdot CO \cdot C_6H_5$ —5 $O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$ 1560

1560 **DRP. 175 070**

2, 5-Dioxybenzoylthiophenolester

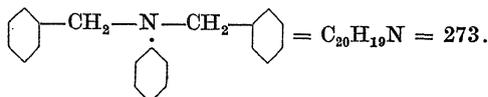
Dieses **Benzoylhydrochinonmercaptop** gewinnt man in weißen Krystallen (aus Aceton, Sch.-P. 158°—159°) aus 21,6 T. Benzochinon und 27,6 T. Thiobenzoesäure in Ätherlösung. Weiter benzyliert entsteht das **Tribenzoylhydrochinonmercaptop** (Sch.-P. 117°).

5. Zwei Benzolreste durch —C—N—C— verbunden.

a) $X_2 = H_2$; $Y_2 = H_2$.

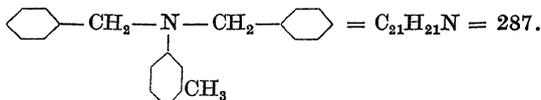
Unsubstituiert	1561	II SO ₃ H—IV SO ₃ H	1566
III (IV) CH ₃	1562	SO ₃ H—SO ₃ H	1344, 1566
III SO ₃ H	1563	III CH ₃ —SO ₃ H—HO ₃ H	1562
IV SO ₃ H	1562	4 CHO—II SO ₃ H—IV SO ₃ H	1564
3II CH ₃ —V CH ₃	1569	2 NO ₂ —8 NO ₂ —III (IV) SO ₃ H	1567
4 CHO—IV SO ₃ H	1564	SO ₃ H—SO ₃ H—III SO ₃ H	1568
I SO ₃ H—III SO ₃ H	1565	III CH ₃ —V CH ₃ —SO ₃ H—SO ₃ H	1569

1561 **DRP. 301 832**
Zusatz zu
DRP. 301 450

Dibenzylanilin

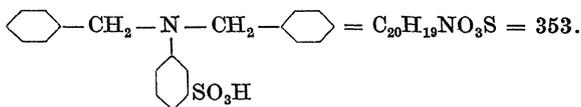
31 T. Anilin und 84 T. Benzylchlorid mit 30 T. Na-Amid verrühren, dann im Wasserbad erhitzen, bis die Ammoniakentwicklung beendet ist, Dampf einblasen, Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisieren. Ausbeute 80%. — Ebenso **Dibenzyl-p-toluidin**.

1562 **DRP. 115 653**
E. P. 1761/00
F. P. 296 744

III-Methyldibenzylaminobenzol

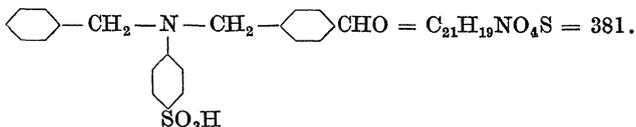
m-Toluidin mit konz. Sodalösung und Benzylchlorid (in geringem Überschuß) kochen und Dampf einleiten. Als Rückstand bleibt ein dickes Öl, das kalt krystallinisch erstarrt. Aus Spirit umkrystallisieren. Durch Sulfieren mit Oleum (25%) in Monohydratlösung erhält man **Dibenzyl-m-toluidindisulfosäure**.

1563 **DRP. 68 865**
Zus. DRP. 68 291

Dibenzylaminobenzol-III-sulfosäure

17 T. m-Anilinsulfosäure + 30 T. Benzylchlorid + 10 T. Natronlauge, gelöst in 100 T. Wasser, unter Rückfluß kochen, bis das Benzylchlorid verschwunden ist. Mit Dampf die Öle entfernen, Lösung vorsichtig mit Salzsäure neutralisieren, die ausgefallene Sulfosäure waschen, trocknen, mahlen. Weißes Pulver, in verdünnten Mineralsäuren schwer löslich.

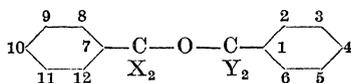
1564 **DRP. 103 578**
F. P. 280 514
und Zus.

Dibenzylaminobenzol-4-aldehyd-(II), IV-(di-)sulfosäure

Wie [1494] und [1747] nach [1602]. Säuren fällen nur die Monosulfosäure (gelbliche Flocken).

565	DRP. 69 777	Dibenzylaminobenzol-3, III-disulfosäure
$\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---N---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{S}_2 = 433.$		
Wie [1500]. Sehr ähnlich der Äthylbenzylanilindisulfosäure.		
1566	DRP. 270 942	Dibenzylaminobenzoldisulfosäure
$\left. \text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---N---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5 \right\} \text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{S}_2 = 433.$		
Dibenzylanilin bis zur Sodalöslichkeit einer Probe bei 100° mit Monohydrat behandeln. Nur als neutrales Na-Salz aus der alkalisch gemachten Sulfierung mit Kochsalz absehbare. Liefert mit Nitrit eine sehr leicht lösliche, in saurer Lösung gelbrote, in alkalischer Lösung grüngelbe Nitrosoverbindung. — Ebenso Benzyl-o-toluidinmonosulfosäure aus Benzyl-o-toluidin. Liefert mit Nitrit ein farbloses, mit Diazoverbindungen nicht mehr reagierendes Nitrosamin.		
1567	Anm. F. 10 616, Kl. 12. 29. 5. 99 Höchst E. P. 9997/99 F. P. 288 820	2 (4), 8 (10)-Dinitrodibenzylaminobenzol-III-(IV)-sulfosäure
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{---CH}_2\text{---N---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) = \text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_7\text{S} = 433.$		
Kondensation von 2 Mol. o- bzw. p-Nitrobenzylchlorid und 1 Mol. Sulfanil- oder Metanilsäure, Toluidin- oder Xylidinsulfosäure bei Gegenwart von Acetat oder Alkali-carbonat.		
1568	DRP. 68 291	Dibenzylaminobenzol-III-trisulfosäure
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{---CH}_2\text{---N---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H}) = \text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{S}_3 = 513.$		
Methylbenzylanilin mit Oleum in der Wärme sulfieren, kalken, Filtrat eindampfen, In H ₂ O sehr leicht, in Sprit schwer löslich. Zwei Sulfogruppen in den Benzylresten, eine Sulfogruppe im Phenylkern, und zwar in m-Stellung zur Aminogruppe.		
1569	DRP. 125 580	III, V-Dimethyldibenzylaminobenzoldisulfosäure
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{---CH}_2\text{---N---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})\text{CH}_2 = \text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_6\text{S}_2 = 463.$		
Wie [1562] durch Sulfierung des Dibenzyl-m-xylidins; aus Sprit lange Nadeln vom Sch.-P. 83°.		

6. Zwei Benzolreste durch —C—O—C— verbunden.

a) $\text{X}_2 = \text{H}_2$; $\text{Y}_2 = \text{O}$.

Unsubstituiert 1570
 2 NO₂ 1571

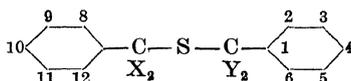
1570	DRP. 268 621 Ber. 31, 2645	Benzoessäurebenzylester $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—O—CO—C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2 = 212.$ <p>Carbonsaure Salze mit Alkoholhalogeniden bei Gegenwart geringer Mengen aromatischer Basen (Pyridin, Chinolin, Dimethylanilin, Anilin, aber auch Trialkylamin) umsetzen. Z. B.: 100 T. Kaliumbenzoat, 120 T. Benzylchlorid und 1 T. Triäthylamin $\frac{1}{2}$ St. auf 95°—100° erwärmen und das Benzylbenzoat ausäthern. S.-P. 316°—317°.</p>
1571	DRP. 48 722 F. P. 193 686	Benzoessäure-2-nitrobenzylester $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—O—CO—C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_4 = 257.$ <p>Analog [258]. Aus Sprit Krystalle. Sch.-P. 94°.</p>

b) $X_2 = 0$; $Y_2 = 0$.

Unsubstituiert 1572—1575

1572	DRP. 6685 E. P. 889/79 Dingl. J. 231, 538	Benzoessäureanhydrid $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—O—CO—C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3 = 226.$ <p>1 T. Benzotrichlorid mit 3 T. Schwefelsäure (95,4%) oder Phosphorsäure bei 30° digerieren, das gebildete Anhydrid von der Schwefelsäure abschleudern und destillieren oder aus Benzol krystallisieren. Beim Eingießen der Schwefelsäurelösung in Wasser erhält man sofort die Säure.</p>
1473	DRP. 29 669 Ber. 17, 1285	<p>Phosgen über auf 360° erhitztes benzoesaures Natrium leiten, Produkt destillieren. Bei 360° geht Benzoessäureanhydrid als der kleinere Teil über. Krystalle vom Sch.-P. 40°. Der größere Teil (Benzoylchlorid) destilliert bei 198°.</p>
1474	DRP. 146 690 Lit. wie [42]	<p>Wie [42] durch Erhitzen des trockenen Gemenges von 180 T. chloresulfonsaurem Natron und 300 T. benzoesaurem Natron, wobei das Anhydrid überdestilliert.</p>
1575	Anm. F. 37 240, Kl. 12 o 13. 9. 13 Höchst	<p>1 Mol. Benzoessäure mit 1 Mol. Benzoessäurechlorid oder 2 Mol. Benzoessäure und 1 Mol. Thionylchlorid im offenen Gefäß erhitzen.</p>

7. Zwei Benzolreste durch —C—S—C— (—C—S—S—C—) verbunden.

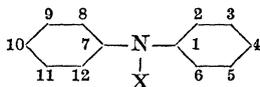
a) $X_2 = \text{H}_2$; $Y_2 = \text{H}_2$.

4 NH ₂ —10 NH ₂	261, 1576	3 Cl—9 Cl—4 NH ₂ —10 NH ₂	1578
4 NH ₂ R—10 NH ₂ R	1578	3 CH ₃ —9 CH ₃ —4 NH ₂ —10 NH ₂	1578
4 NH ₂ ·CO·CH ₃ —10 NH ₂ ·CO·CH ₃	1577	4 NH ₂ ·CO·C ₆ H ₅ —10 NH ₂ ·CO·C ₆ H ₅	1577

1576	DRP. 83 544 Ber. 24, 723	4, 10-Diaminodibenzylsulfid $\text{NH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—S—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S} = 244.$ <p>p-Nitrobenzylalkohol mit Zinnchlorür und Salzsäure reduzieren, Schwefelwasserstoff einleiten, das abgeschiedene Sulfid filtrieren. Sch.-P. 95°. In kaltem Wasser unlöslich, während der Alkohol selbst sehr leicht löslich ist.</p>
------	------------------------------------	--

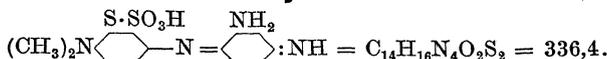
1577	DRP. 87 059 — Ber. 28, 879; 28, 914; 28, 1337	12,3 T. wasserlöslichen Aminobenzylalkohol [260] oder die unlösliche Modifikation in 120 T. Wasser + 15 T. Salzsäure (25%) lösen, bei 80°—100° Schwefelwasserstoff einleiten, bis entfärbt. Filtrieren, Filtrat mit Alkali fällen, filtrieren, Produkt waschen, trocknen und mehrmals aus Ligroin umkrystallisieren. Farblose Schuppen, Sch.-P. 105° (identisch mit der Verbindung Ber. 24, 723). Die Benzoylverbindung schmilzt bei 223°, die Acetylverbindung bei 188°. — Auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Komponentengemenge: 13 T. salzsaures Anilin in 130 T. Wasser + 7,5 T. Formaldehyd erhaltbar.
1578	DRP. 272 292 — Ber. 39, 2406	p-freie Amine mit Formaldehyd und Thiosulfat behandeln. — In eine 0°—5° kalte Lösung von 500 T. Natriumthiosulfat in 500 T. Wasser + 205 T. Formaldehyd (30%) + 400 T. konz. Salzsäure eine Anilinsalzlösung aus 190 T. Anilin und 220 T. konz. Salzsäure in 500 T. Wasser einfließen lassen, 4 St. sieden, kalt das salzsaure Salz filtrieren und mit Natronlauge umsetzen. Die Base krystallisiert aus Sprit in Blättern. Sch.-P. 103°—104°. Ihr aus Essigester umkrystallisiertes Acetylderivat schmilzt bei 188°—190°. — Die Base aus Äthylanilin und Formaldehydthioschwefelsäure schmilzt bei 52,5°, ihr salzsaures Salz bei 218°—220°. Die Base aus o-Toluidin (nur kurz aufkochen, alkalisieren, o-Toluidinreste mit Dampf abtreiben) krystallisiert aus Benzol, Sch.-P. 142°—145°; die Base aus o-Chloranilin schmilzt bei 125°—127°. — Nach
1579	Anm. J. 15 173, Kl. 12q. 18. 12. 13 Jansen	geben diese Basen für sich auf 150°—250° bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung erhitzt schwefelhaltige Aminoderivate (Thiobasen). — Über die Herstellung von Dibenzyldisulfid und Di-o-nitrobenzyldisulfid aus 5 T. Benzyl- bzw. o-Nitrobenzylchlorid, 10 T. Na-Thiosulfat, 30 T. Wasser, 30 T. 95%igem Sprit mit Jod bis zur Gelbfärbung unter Rückfluß im Wasserbade, Verdünnen, sorgfältige Entfernung des Jods mit Schwefeldioxyd, Filtrieren und Trocknen des abgeschiedenen Produktes s. J. Chem. Soc. 1909; 1489.

V. Benzolreste durch —N— verbunden.



1. N = unsubstituiert.

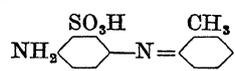
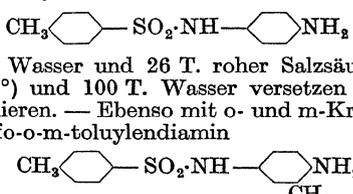
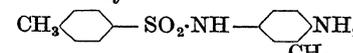
Iminochinimidinobenzol (= Indamin):	4: O—3 Cl—5 Cl—10 NR ₂ . . . 1589, 1682
4: NH—2NH ₂ —10NR ₂ —9S·SO ₃ H . . . 1580	2: O—5 Cl—9 CH ₃ —10 OH . . . 1586
10: N·C ₆ H ₄ ·NH ₂ —4NH ₂ —8NH ₂ —11NH ₂ . . . 1583	4: O—2 (3) CH ₃ —5 (8) (9) CH ₃ —10 OH 1585
4: N·SO ₃ H—10NH ₂ (C ₆ H ₄ ·OH) . . . 1723	4: O—8 CH ₃ —11 CH ₃ —10 OH . . . 1592
Chinonimidinobenzol (= Indophenol):	4: O—3 CH ₃ —9 COOH—10 OH . . . 1587
4: O—10 NH ₂ . . . 1581—1583	4: O—3 CH ₃ —8 NH ₂ —10 NH ₂ . . . 1587
4: O—10 NH·COCH ₃ . . . 1584	4: O—3 CH ₃ —10 NH ₂ —8 OH . . . 1587
4: O—10 OH . . . 1585	4: O—2(3) CH ₃ —10 NH ₂ —(8)(9)SO ₃ H 1594
2: O—5 Cl—10 NH ₂ (NHR)(NR ₂) . . . 1586	4: O—2 CH ₃ —10 NR ₂ —5 (6) SO ₃ H . . . 1695
4: O—Br—10 NR ₂ . . . 1590	4: O—Cl—Cl—Cl—10 NR ₂ . . . 1589
4: O—9 Cl—10 OH . . . 1585	2: O—5 Cl—9 Cl—11 Cl—10 OH . . . 1589
4: O—5 Cl—10 OH . . . 1585	4: O—10 NH·C ₆ H ₅ . . . 1721
4: O—3 CH ₃ —10 NH·COCH ₃ . . . 1584	4: O—10 NH·C ₆ H ₄ ·CH ₃ . . . 1721
4: O—9 (3) (4) (8) CH ₃ —10 OH . . . 1585	4: O—10 NH·C ₆ H ₄ ·OH . . . 1722
4: O—9 COOH—10 OH . . . 1587	4: O—10 NH·C ₆ H ₃ (Cl)·(NO ₂) . . . 1724
4: O—8 NH ₂ —10 NH ₂ . . . 1587	4: O—10 NH·SO ₂ ·C ₆ H ₄ ·(CH ₃) . . . 1595
4: O—10 NH ₂ —3 NH·COCH ₃ . . . 1588	(4: O—10) ₂ NH . . . 1743
4: O—10 NH ₂ —(8) (9) SO ₃ H . . . 1594	Benzinidazolindophenol . . . 2201
4: O—9 Cl—11 Cl—10 NH ₂ . . . 1681	Carbazolindophenole . . . 1940—1948

1580 **DRP. 135 563** **4-Imino-2-amino-10-dimethylaminoindamin-9-thiosulfosäure**

250 T. Dimethyl-p-phenyldiaminthiosulfosäure in 10 000 T. Wasser + 40 T. Ätznatron lösen, mit einer Lösung von 108 T. m-Phenyldiamin in 5000 T. Wasser und 265 T. Salzsäure (19%) mischen, unter Kühlung eine Lösung von 200 T. Kaliumbichromat in 1000 T. Wasser und 1000 T. Essigsäure (30%) zufließen lassen und die metallglänzenden Krystalle absaugen. In Alkali blau, in Salzsäure rot (beim Kochen violett) löslich.

1581	DRP. 179 294 E. P. 27 000/05 F. P. 370 787	<p style="text-align: center;">10-Amino-4-chinonimidinobenzol</p> $\text{NH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—N}=\text{C}_6\text{H}_4\text{:O} = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} = 198.$ <p>10,8 T. p-Phenylendiamin und 10 T. Phenol in 2000 T. Wasser bei 10°—15° mit Blei-(oder Mangan-)superoxydpaste (48 T. PbO₂) unter Zusatz von 50 T. Dinatriumphosphat und 35 T. Natriumbicarbonat zusammenoxydieren. Dem Rückstand das Indophenol mit Sprit oder heißem Wasser entziehen und die messingglänzenden Blätter des Indophenols filtrieren. Man kann auch mit Schwefelnatrium die Leukoverbindung herstellen und dieses 4, 10-Aminooxydiphenylamin wie üblich abscheiden. Nach</p>
1582	Zus. DRP. 179 295	können Phosphat und Bicarbonat auch wegbleiben.
1583	DRP. 184 651 — Lit. wie [2827] DRP. 77 536; DRP. 134 947 Vgl. Anm. K. 44 094 Kl. 12 q. 25. 9. 11 Kalle	Wie [2827]. — Chinondimin (aus 13,6 T. Dimethyl-p-phenylendiamin oder 18,8 T. p-Phenylendiaminsulfosäure oder 28 T. p-Aminodiphenylaminsulfosäure und Eisenchlorid erhalten) in der Kälte mit einer Lösung von 9,4 T. Phenol oder 10,8 T. o-Kresol versetzen, den Niederschlag filtrieren, evtl. in Schwefelnatrium lösen und das betreffende Aminoleukindophenol mit Bicarbonat fällen. Die Sulfosäuren müssen mit verdünnter Säure ausgefällt werden. Vgl. Ber. 37 , 1496. — 3, 11, II, V-Tetraminochino-1, 4-diphenyldimid erhält man nach Ber. 27 , 480 durch Oxydation von p-Phenylendiamin. — Gibt reduziert Tetraaminodiphenyl-p-phenylendiamin .
1584	DRP. 168 229 E. P. 27 499/04 F. P. 345 866	<p style="text-align: center;">10-Acetylimino-4-chinonimidinobenzol</p> $\text{COCH}_3\text{—NH—C}_6\text{H}_4\text{—N}=\text{C}_6\text{H}_4\text{:O} = \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 = 240.$ <p>7,5 T. Acetyl-p-phenylendiamin in 180 T. Wasser warm lösen, mit 320 T. Eis versetzen, eine Lösung von 5 T. Phenol in 20 T. Wasser und 6,4 T. Natronlauge zugeben, bei —8° mit 200 T. —6° kalter Hypochloritlösung (1—1,2% Sauerstoff) langsam oxydieren. Während des einstündigen Zutrießens soll die Temperatur nicht über 0° steigen. Absaugen und trocknen. Ebenso mit o-Kresol [1595].</p>
1585	DRP. 157 288 E. P. 23 994/03 F. P. 326 008	<p style="text-align: center;">10-Oxy-4-chinonimidinobenzol</p> $\text{OH—C}_6\text{H}_4\text{—N}=\text{C}_6\text{H}_4\text{:O} = \text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2 = 199.$ <p>14,6 T. salzsaures p-Amino-phenol (o- und m-Kresol, -o-Chlorphenol in den entsprechenden Mengen) in 70 T. Wasser sowie 9,4 T. Phenol (o- oder m-Kresol) in 30 T. Wasser + 33 T. Natronlauge (40°) lösen. Beide Lösungen vereinigt auf 0° abgekühlt möglichst rasch einstürzen in eine —16° bis —18° kalte Lösung von unterchlorigsaurem Natrium (3,2 T. Sauerstoff entsprechend) und so viel Salz, daß das Schlußvolum der Flüssigkeit nach der Oxydation 25% enthält. Die Temperatur steigt auf 0°. Den grünen Krystallbrei absaugen und abpressen. Alle Indophenole sind in Natronlauge blau, in Sprit grünblau löslich und aus der NatronlaugeLösung aussalzbar; ihre Na-Verbindungen sind getrocknet grüne, die freien Indophenole braunrote bis dunkelblaue Pulver.</p>
1586	DRP. 158 091	<p style="text-align: center;">5-Chlor-10-amino-2-chinonimidinobenzol</p> $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—N}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}_6\text{H}_4}} = \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OCl} = 262.$ <p>Zusammenoxydieren von Dimethyl-p-phenylendiamin (aus 150 T. Nitrosodimethylanilin, 86 T. konz. Salzsäure und 186 T. Zinkstaub) in 15 000 T. Wasser und 140 T. p-Chlorphenol in 12 000 T. Wasser, 120 T. Natronlauge und 212 T. Soda mit einer Lösung von 1318 T. Ferricyankalium in 3500 T. Wasser (oder mit einer Lösung von 290 T. unterchlorigsaurem Natrium, die 49 g Chlor im kg enthält, 200 T. Kochsalz und 200 T. Eis). — Indophenol absaugen, mit 400 T. Schwefelnatrium und Wasser warm verrühren, filtrieren und die Leuklösung mit Bicarbonat fällen. Ebenso die Indophenole aus Mono- und Diäthyl-p-phenylendiamin, p-Aminophenol, -o-kresol, o, o-Dichlor-p-aminophenol usw.</p>

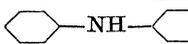
1587	DRP. 132 212 A. P. 665 547 F. P. 284 387	<p style="text-align: center;">8, 10-Diamino-4-chinonimidinobenzol</p> $\text{NH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} = 213.$ <p>Allgemein erhält man diese Schwefelfarbstoffausgangsmaterialien nach folgendem Beispiel, wobei alle Aminophenolabkömmlinge (Homologe, Säuren usw.) mit allen p-freien Mono- und Diaminen, Phenolen, Naphtholen, Säuren usw. zusammenoxydiert werden können: 14,6 T. salzsaures p-Aminophenol mit 26 T. Natronlauge (30%) in 1000 T. Wasser lösen, dazu eine Lösung von 14,4 T. 1-Naphthol in 1000 T. Wasser und 13 T. Natronlauge, Eis zugeben, eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium (3,2 T. Sauerstoff) einströmen, mit Essigsäure das Indophenol ausfällen, filtrieren, waschen, pressen und feucht verschmelzen. — Ebenso die Indophenole aus p-Aminophenol und p-Amino-o-kresol mit m-Toluylen- und m-Phenylendiamin, Phenol, m-Kresol 1-Naphthol, Salicyl- und 1-Oxynaphthoesäure, 1-Naphthylamin, m-Aminophenol usw. — Siehe auch die Indophenole der Naphthalin-, Carbazol- und Benzimidazolreihe.</p>
1588	DRP. 156 478	<p style="text-align: center;">10-Amino-3-acetylamino-4-chinonimidinobenzol</p> $\text{NH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} = \text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2 = 255.$ <p>p-Phenylendiamin (aus 138 T. p-Nitroanilin) mit 109 T. Acetyl-o-aminophenolnatrium in neutraler Lösung (4000 T. Wasser) mit 1318 T. Ferricyankalium und 212 T. Soda zusammenoxydieren, das Indophenol mit 350 T. Schwefelnatrium in 3500 T. Wasser reduzieren, filtrieren und im Filtrat die Base mit Kohlendioxyd fällen.</p>
1589	DRP. 260 328 DRP. 152 689; DRP. 161 665; DRP. 172 079; DRP. 235 836 A. P. 931 598	<p style="text-align: center;">3, 5-Dichlor-10-dimethylamino-4-chinonimidinobenzol</p> $(\text{CH}_3)_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2 \text{---} \text{N} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2 \text{---} \text{O} = \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OCl}_2 = 295.$ <p>Fertige Indophenole oder ihre Leukoverbindungen chlorieren. — 230 T. 10-Dimethylamino-4-oxydiphenylamin in 1700 T. konz. Salzsäure suspendieren, bei 10°—15° 150 T. Chlor einleiten, die Säure entfernen und das Dichlor-10-dimethylamino-4-oxydiphenylamin als salzsaures Salz abscheiden. Ist hygroskopisch, verharzt leicht, schwer in Chloroform oder Benzol, leicht in Sprit löslich. — Ebenso Mono- und Dichloroxyphenylaminocarbazol [s. 1944] in o-Dichlorbenzol- oder konz. Salzsäuresuspension mit Chlor in den berechneten Mengen. Auch ein Trichlorleukoderivat wurde erhalten. Nach</p>
1590	Zus. DRP. 260 329	<p>werden die Bromderivate ebenso dargestellt. Das Brom wird in o-Dichlorbenzol gelöst bei 10°—15° zugesetzt, und man erhält so aus 23 T. 4-Dimethylamino-4'-oxydiphenylamin in 250 T. o-Dichlorbenzol mit 16 T. Brom in 125 T. o-Dichlorbenzol das grünliche Bromhydrat des Monobrom-10-dimethylamino-4-oxydiphenylamins, das beim Trocknen braun wird. Nach</p>
1591	Anm. B. 67 398, Kl. 12 q 20. 2. 13 Badische	<p>behandelt man die Indophenole zu demselben Zweck der Herstellung halogensubstituierter Produkte mit Halogenwasserstoff, oxydiert die erhaltenen Leukoverbindungen und wiederholt das Verfahren gegebenenfalls zur Gewinnung höher halogenisierter Körper.</p>
1592	Anm. G. 18 494, Kl. 12 q 17. 10. 04 Basel F. P. 330 338 Ber. 13, 1903	<p style="text-align: center;">8, 11-Dimethyl-10-oxo-4-chinonimidinobenzol</p> $\text{OH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \text{---} \text{N} = \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{O} = \text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2 = 227.$ <p>12,2 T. p-Xylenol mit 85 T. Schwefelsäure (70%) verreiben, zwischen 0°—5° langsam 12,3 T. Nitrosophenol eintragen, in Natronlauge + Eis gießen und die blaue Lösung aussalzen. Wie Xylenol sind auch Phenol, o-Kresol, 1-Naphthol, wie Nitrosophenol Nitroso-o-kresol und Chlorchinonimid verwendbar.</p>
1593	Anm. A. 10 389, Kl. 12q. 9. 2. 05 Berlin E. P. 15 935/04 F. P. 345 099	<p>p-freie Amine und Nitrosophenol bei Gegenwart konz. Salzsäure mit oder ohne Kondensations- oder Verdünnungsmitteln in Reaktion bringen.</p>

1594	DRP. 171 028 A. P. 798 807 E. P. 7838/05 F. P. 352 200 DRP. 139 204	2-Methyl-10-amino-4-chinonimidinbenzol-(8) (9)-sulfosäure  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S} = 292.$ 47 T. p-Phenylendiaminsulfosäure, 27,2 T. m-Kresol, 500 T. Wasser, 70 T. Natronlauge (35°) und Eis bei höchstens 5° mit einer Hypochloritlösung (8 T. Sauerstoff) oxydieren und die Indophenolsulfosäure aussalzen. — Ebenso mit Phenol, o-Kresol, l-Oxynaphthoesäure. — Schwarzbraune, sehr beständige Pulver.
1595	DRP. 160 710 26,2 T. p-Toluolsulfo-p-phenylendiamin  und 9,4 T. Phenol in 600 T. Wasser und 26 T. roher Salzsäure (12°) lösen, Eis zugeben, mit 28 T. Schwefelsäure (66°) und 100 T. Wasser versetzen und bei 0° mit der berechneten Menge Bichromat oxydieren. — Ebenso mit o- und m-Kresol, l-Naphthol oder Phenol, ferner auch mit p-Toluolsulfo-o-m-toluylendiamin  (Sch.-P. 146°). — Rotbraune, in Wasser unlösliche, in Alkali blau lösliche Pulver, die beständiger sind als die Indophenole ohne Arylsulfaminogruppe, namentlich gegen Soda.	IV-Methyl-10-phenylsulfimino-4-chinonimidinbenzol $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3 = 352.$
1596	Anm. F. 32 711, Kl. 12 q 24. 7. 12 Mühlheim	Arylaminosubstituierte Leukoindophenole. Primäre aromatische Amine auf die aus Diphenylamin und Nitrosophenol erhaltenen Indophenole einwirken lassen.
1597	Anm. F. 15 981 16. 2. 03 Höchst	Kondensationsprodukt aus 1, 3-Dioxybenzol u. Chinonimidinbenzol. Indophenol und Resorcin mit oder ohne Kondensationsmittel erhitzen. (Vermutlich entstehen nichtchinoide Oxyphenyläther).

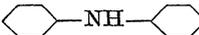
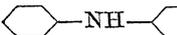
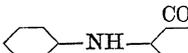
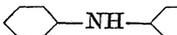
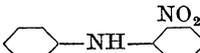
2. X = H.

a) Diphenylamin ohne und mit einem Substituenten.

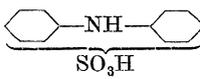
Unsubstituiert	1598—1600	2 (4) NH ₂	1611
4 CH ₂ OH	1601	4 NH·CO·CH ₃	1631
4 CHO	1602	2 (4) OH	1612
2 COOH	1603, 1604, 1628	3 OH	1613
4 NO	1605	2 OCH ₃	1614
2 (3) (4) NO ₂	1605—1610	SO ₃ H	1615—1617

1598	DRP. 62 309 Ann. 260, 233 Ber. 25, 1973 DRP. 58 001	Diphenylamin  = C ₁₂ H ₁₁ N = 169. 80 T. Anilin auf 120° erwärmen, schnell 10 T. Diazoaminobenzol eintragen, Temperatur auf 150° steigern, bis die Stickstoffentwicklung aufhört, weiter auf 180°—200° erhitzen, Anilin hierbei abdestillieren, den Rückstand mit dem 30-fachen Gewicht salzsaurem Wasser versetzen, bis fuchsinpapiersauer, filtrieren; als Rückstand bleibt Diphenylamin und etwas Harz. Filtrat auf Aminodiphenyl [1200] weiterverarbeiten.
------	---	--

1599	DRP. 106 823	Oxy- oder Dioxyverbindung des Benzols, Diphenyl- und Thiodiphenylamins mit Phospham (PN ₂ H) (DRP. 64 346) erhitzen. Z. B.: Phosphorstickstoffwasserstoffsäure auf 200° erhitzen, portionenweise Phenol eintragen, Temperatur auf 250° steigern, kalt das Diphenylamin von der Phosphorsäure abheben. Ausbeute 90%. — Ebenso aus 4 Mol. Hydrochinon und 1 Mol. Phospham: p-Dioxydiphenylamin . Bei weiterer Einwirkung von Phospham auf Dioxy-, Dioxythio-, Amino-oxy-, Aminoxythiodiphenylamine allein oder im Gemenge mit Hydrochinon oder Aminophenol sollen Körper ähnlich wie [1987] entstehen.
------	---------------------	--

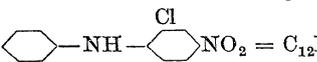
1600	DRP. 187 870 E. P. 2766/07 F. P. 374 385 DRP. 173 523 DRP. 175 069	Aus Brombenzol und aromatischen Aminen. — Z. B.: 30 T. Anilin + 1 T. Kupferjodür + etwas Pottasche + Brombenzol im Überschuß 15 St. unter Rückfluß kochen, Dampf einleiten. Im Rückstand ist Diphenylamin. — Entsteht auch aus 40 T. Acetanilid, 48 T. Brombenzol und weiter wie oben, jedoch in Nitrobenzollösung. Dampf einleiten und das rückbleibende dunkle Öl verseifen. Sch.-P. 54°, S.-P. 310°. — Nach A. P. 1212928 von 1916 erhält man Diphenylamin durch Erhitzen von Anilin mit Eisenchlorid bei Gegenwart eines Katalysators.
1601	DRP. 97 710 Zusatz zu DRP. 95 184	Diphenylamin-4-carbinol  $= C_{13}H_{13}NO = 198.$ Wie [262] mit 16,9 T. Diphenylamin, 30 T. Sprit, 36 T. Salzsäure und 7,5 T. Form- aldehyd. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Sch.-P. über 280°.
1602	DRP. 103 578 F. P. 280 514 und Zus.	Diphenylamin-4-aldehyd  $= C_{13}H_{11}NO = 196.$ Mit 50 T. Diphenylamin, 400 T. Sprit, 40 T. Salzsäure und den übrigen Kompo- nenten wie [1494]. Die zunächst gelbe, dann braunrote Flüssigkeit scheidet einen braun- roten Niederschlag ab. Nach 8 St. warme Sodalösung zusetzen, aus der hellgelben Lösung mit Dampf den Sprit abblasen, die heiße Rückstandslösung aussalzen, kalt filtrieren. Das Filtrat, das die durch Alkali nicht glatt zerlegbare Anhydroverbindung [323] enthält, auf 400 T. verdünnen, mit Essigsäure schwach ansäuern, kochen, bis die entstehende Trübung nicht mehr zunimmt, mit Natronlauge neutralisieren, aussalzen, filtrieren, dem Rückstand mit Äther den Aldehyd entziehen. Kolophoniumähnliche, kalt pulverisierbare, warm weich werdende Masse; bei 70° ein dickes Öl, das in Wasser kaum löslich ist. Gibt mit p-Phenylendiamin braunrote, dann violettschwarze Färbung.
1603	DRP. 187 870 Lit. wie [1600]	Diphenylamin-2-carbonsäure  $= C_{13}H_{11}NO_2 = 212.$ Wie [1600, 1607 usw.]: 20 T. Anthranilsäure, 25 T. Brombenzol, 20 T. Pottasche, 0,2 T. Kupferjodür und 60 T. Amylalkohol 2 St. sieden, Dampf einleiten, den Rückstand verdünnen und mit Salzsäure fällen.
1604	DRP. 145 189 Ber. 22, 3282	195 T. o-chlorbenzoesaures Kali + 100 T. Anilin + 1—2 T. Kupfer- pulver + 1000 T. Wasser unter Rückfluß 20—30 St. sieden, die dunkle harzige Krystallmasse von der wässrigen Lösung (etwas o-Chlorbenzoe- säure enthaltend) trennen, mit Sprit, dann mit Anilin anreiben, ab- saugen und aus Sprit umkrystallisieren: Phenylanthranilsäure , Sch.-P. 183°—184°. — Ebenso die o- bzw. p-Tolylanthranilsäure vom Sch.-P. 188°—189° bzw. 191°—192°; ferner 2-Naphthylanthranilsäure (aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 208°—209°), bei deren Darstellung man unter Druck auf 120°—125° erhitzen muß. Die 1-Naphthylverbin- dung schmilzt bei 205°—206°. — Nach Ann. 276, 43 (vgl. Ber. 32, 790 und 1161) erhält man die Phenylanthranilsäure durch Reduktion der Nitrosodiphenylamin-o-carbonsäure mit Zinkstaub und Eisessig.
1605	DRP. 40 379 A. P. 342 860	4-Nitroso-diphenylamin  $= C_{12}H_{10}N_2O = 198.$ Wie [529] aus Diphenylamin. Vgl. Ber. 19, 2991; 20, 1247 und 2471.
1606	DRP. 72 253 Bl. Soc. chim. 1905, 1172	2 (3) (4)-Nitrodiphenylamin  $= C_{12}H_{10}N_2O_2 = 214.$ Wie [543]: 168 T. o-Dinitrobenzol-Fabrikationsrückstände (40%ig) mit 300 T. Anilin 1 St. kochen, kalt mit Natronlauge versetzen, Dampf einleiten, Rückstand zur Entfernung des Aminoazobenzols mit verdünnter Salzsäure auskochen, im Rückstand m-Dinitrobenzol und o-Nitrodiphenylamin mittels geeigneter Lösungsmittel durch Krystallisation trennen.

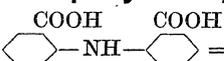
1607	DRP. 187 870 — Lit. wie [1600]	Das entsprechende Nitroanilin mit Brombenzol und Pottasche in Nitrobenzollösung geeigneter Konzentration bei Gegenwart von Kupferjodür und Jodbenzol am Rückfluß kochen, Nitrobenzol mit Dampf abblasen, aus dem Rückstand Nitroanilin mit verdünnter Salzsäure extrahieren, rückbleibendes Nitrodiphenylamin aus Spirit umkrystallisieren. — Ansätze und Reaktionsdauer für je 0,1 T. Kupferjodür und 0,1 T. Jodbenzol: 20 T. p-Nitroanilin, 25 T. Brombenzol, 10 T. Pottasche, 150 T. Nitrobenzol; 20 St. 4-Nitrodiphenylamin: gelbe Nadeln, Sch.-P. 130°. — 30 T. o-Nitroanilin, 12 T. Brombenzol, 10 T. Pottasche, 200 T. Nitrobenzol; 10 St. 2-Nitrodiphenylamin: rote Nadeln, Sch.-P. 75°. — 50 T. m-Nitroanilin, 20 T. Brombenzol, 20 T. Pottasche, 300 T. Nitrobenzol; 15 St. 3-Nitrodiphenylamin: ziegelrote Körner, Sch.-P. 110°.
1608	DRP. 185 663 F. P. 381 230 — Ber. 22, 903; 22, 3281	10 T. p-Nitrochlorbenzol + 0,1 T. Jod + 0,3 T. Kupferpulver erhitzen, wenn entfärbt 75 T. Anilin und 5 T. Pottasche zusetzen, 20 St. unter Rückfluß kochen, die dunkle Masse mit Salzsäure ansäuern, Dampf einleiten, Rückstand (p-Nitrodiphenylamin) aus Benzol oder Spirit umkrystallisieren, Sch.-P. 132°. — Auch in Nitrobenzollösung erhaltbar. — Mit p-Toluidin gewinnt man ebenso 4-Nitro-10-tolylphenylamin , Sch.-P. 138°; aus 10 T. p-Nitroanilin und 12 T. p-Nitrochlorbenzol: 4, 10-Dinitrodiphenylamin , Sch.-P. 214°. (Identisch mit Ber. 11, 758; 15, 828; 31, 2535.)
1609	DRP. 193 448 F. P. 379 949 — Ber. 24, 3798; 41, 3744	1 T. 4-nitrodiphenylamin-2-sulfosaures Natrium mit 10 T. Schwefelsäure (40%) im Wasserbade erwärmen. Die Lösung trübt sich. Nach 2—3 St. die abgeschiedenen Krystalle filtrieren, Filtrat mit wenig Wasser verdünnen, filtrieren, Säure konzentrieren, wieder verwenden. — Oder: Eine wässrige Lösung der Sulfosäure mit sehr wenig Phosphorsäure oder phosphoriger Säure im Wasserbade eindampfen, den Rückstand mit Wasser anreiben und das sehr reine p-Nitrodiphenylamin filtrieren.
1610	DRP. 194 951 — Lit. wie [903]	29 T. p-Tolylsulfosäure-o-nitrophenylester [Ber. 34, 241] mit 37 T. Anilin und 9 T. geschmolzenem Acetat 10—15 St. auf 190° erhitzen, Dampf einleiten und den Rückstand (o-Nitrodiphenylamin [1606]) aus Spirit umkrystallisieren. Sch.-P. 74°.
1611	DRP. 193 351 F. P. 379 949 — DRP. 117 891 DRP. 119 009	<p style="text-align: center;">4 (2)-Aminodiphenylamin</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2 = 184.$ <p>Wie [1609] angewendet auf die 2-Sulfosäuren von 4-Aminodiphenylamin und p-Aminophenyltolylamin, ferner auf 4-Aminodiphenylamin-2-sulfo-3-carbonsäure (Kondensationsprodukt von Anthranilsäure und p-Chlornitrobenzolsulfosäure mit Acetat in wässriger Lösung reduzieren), p-Amino-p'-oxydiphenylamin-2-sulfosäure (identisch mit Ber. 32, 690). Man erwärmt zur Abspaltung der Sulfogruppe mit der 10-fachen Menge Schwefelsäure (60%) 6—8 St. im Wasserbade, fällt mit Wasser und neutralisiert. — Über Herstellung von o-Aminodiphenylamin siehe Ber. 23, 1893 und 26, 381, 599. — p-Aminodiphenylamin entsteht ferner ebenso wie zahlreiche andere Basen (p-Aminomethyldiphenylamin, 1, 4-Naphthylendiamin und sein α-Dimethylderivat, 1, 4-Phenyl-α-naphthylendiamin, Amino-α-dinaphthylamin) durch Reduktion von Azofarbstoffsulfosäuren mit Schwefel und Schwefelnatrium, nach Chem. Ztg. 39, 859.</p>
1612	DRP. 187 870 — Lit. wie [1600]	<p style="text-align: center;">4 (2)-Oxydiphenylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—C}_6\text{H}_4\text{—OH} = \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO} = 185.$</p> <p>Wie [1600, 1607] aus o- bzw. p-Aminophenol. Vgl. Ber. 22, 2910.</p>
1613	DRP. 46 869 — Ber. 16, 2786	<p style="text-align: center;">3-Oxydiphenylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—C}_6\text{H}_3(\text{OH}) = \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO} = 185.$</p> <p>10 T. salzsaures m-Aminophenol + 6,5—10 T. Anilin (oder 12 T. salzsaures Anilin) 8 St. im Autoklaven auf 210°—215° erhitzen. Schmelze mit Wasser auslaugen, Rückstand mit Natronlauge übersättigen, Anilin mit Dampf übertreiben, Rückstand mit Essigsäure fällen, rotbraunen Niederschlag mit Salzsäure extrahieren, Filtrat mit Acetat fällen. m-Oxydiphenylamin evtl. mit überhitztem Dampf übertreiben, umkrystallisieren.</p>

1614	DRP. 187 870 Lit. wie [1600]	2-Methoxydiphenylamin  = C ₁₃ H ₁₃ NO = 199,2. Wie [1600, 1607] aus 40 T. o-Anisidin, Brombenzol im Überschuß, 20 T. Pottasche, 1 T. Jodkupfer und 1 T. Jodbenzol. Nach der Dampfdestillation den Rückstand ausäthern, die Ätherlösung filtrieren, abdunsten und den Rückstand mit überhitztem Dampf destillieren. Die Base geht bei 320°—325° (730 mm) über. In Schwefelsäure blauviolett löslich, + etwas Salpetersäure = blau.
1615	DRP. 106 511	Diphenylamin-monosulfosäure  = C ₁₂ H ₁₁ NO ₃ S = 249. 50 T. Diphenylamin in 50 T. Schwefelsäure (66°) lösen, 150 T. Oleum (20%) zugeben, 10—12 St. auf 80°—100° erwärmen, aus Eis gießen, den getrockneten Niederschlag mittels siedenden Benzols oder Toluols in die zwei Bestandteile A und B zerlegen.
1616	Anm. F. 12 745, Kl. 12. 7. 1. 01 Höchst	Diphenylamin mit weniger Schwefelsäure, als zur Umsetzung in die Monosulfosäure nötig ist, auf höhere Temperatur erhitzen. Vgl. Ber. 6, 1513. — Auch erhaltbar nach
1617	DRP. 117 891 Zusatz zu DRP. 112180	durch Abspaltung einer Sulfogruppe aus der Diphenylamindisulfosäure mittels Schwefelsäure wie [1659]. — Vgl. Anm. F. 37 570. Kl. 12q. Elberfeld.

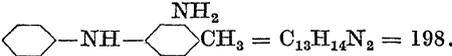
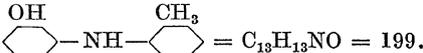
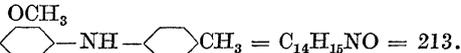
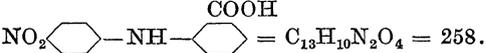
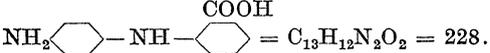
b) Diphenylamin mit zwei Substituenten.

2 (9) Cl—4 NO ₂	1618, 1635	2 COOH—10 SO ₃ H	1628
4 Cl—2 NH ₂	1618	2 COOH—4 SO ₃ H	1629
4 CH ₃ —10 CH ₃	1621	2 COOH—9 SO ₃ H	1630
8 (10) CH ₃ —2 COOH	1604	10 NO—4 NH.COCH ₃	1631
2 COOH—8 COOH	1619	4 NO ₂ —10 (2) NO ₂	1608, 1632, 1753
2 COOH—9 (10) COOH	1620	4 NO ₂ —2 (10) NH ₂	1633—1635, 2254
4 CH ₃ —10 NO ₂	1608, 1635	4 NH ₂ —10 NH ₂	1636, 1637, 1753
4 CH ₃ —3 NH ₂	1621	4 NO ₂ —10 OH	1635, 1638
4 CH ₃ —10 NH ₂	1611, 1622	4 NH ₂ —10 OH	1639—1643
8 CH ₃ .SO ₃ H—10 NO ₂	803	4 NH.R(NR ₂)—10 OH	1644
2 (4) CH ₃ —9 OH	1623	4 NR ₂ —9 OH	1645
2 (4) CH ₃ —9 O.R	1624, 1625	4 (2) NH ₂ —10 SO ₃ H	1646, 1647
2 CHO—10 SO ₃ H	1626	4 OH—10 OH	1599, 1648
2 COOH—10 NO ₂	1627, 1628	3 OH—SO ₃ H	1649
2 COOH—10 NH ₂	1628, 1629	3 OH—10 Thiazol	2240

1618	Anm. A. 12 701, Kl. 12q. 21. 3. 07 Berlin E. P. 1946/07 F. P. 373 885 — DRP. 78 601	2-Chlor-4-nitro-diphenylamin  = C ₁₂ H ₉ N ₂ O ₂ Cl = 249. Primäre Basen und 3, 4-Dichlor-1-nitrobenzol bei Gegenwart salzsäurebindender Mittel erwärmen. — 4-Chlor-2-amino-diphenylamin wird nach Ber. 23, 3423 erhalten.
------	---	--

1619	DRP. 145 605 Ber. 36, 2382	Diphenylamin-2, 8-dicarbonsäure  = C ₁₄ H ₁₁ NO ₄ = 257. Wie [370] aus o-chlorbenzoesaurem Kali und Ammoniak (24%) unter Zusatz von Kupferpulver im Autoklaven. In HCl unlöslichen Teil des Rückstandes mit Sprit auskochen. Farbloses krystallinisches Pulver, Sch.-P. über 300° unter Zersetzung. Im Filtrat mit Acetat Anthranilsäure ausfällbar.
------	--------------------------------------	---

1620	DRP. 148 179	175 T. m-aminobenzoensaures Kali + 195 T. o-chlorbenzoensaures Kali + 250 T. Wasser + 1 T. Kupferpulver wie [370] erhitzen; kalt die dunklen Nadeln des sauren K-Salzes der Diphenylamin-2, 9-dicarbonsäure absaugen, Sch.-P. 281°—282° (Zersetzung). Weitere Mengen aus der Mutterlauge durch Übersättigen mit Mineralsäuren erhaltbar. Die ausfallende rohe Säure wird zur Reinigung mit Sprit ausgekocht. — Ebenso Diphenylamin-2, 10-dicarbonsäure , die bei 282°—283° schmilzt und sich leichter in Sprit löst als die isomere Säure.
------	---------------------	--

1621	DRP. 80 977 E. P. 9610/94 F. P. 240 571	4-Methyl-3-amino-diphenylamin  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2 = 198.$
I T. salzsaures o, p-Toluyldiamin + 4 T. p-Toluidin (bzw. + 1 $\frac{1}{3}$ T. salzsaures Anilin + 3 T. Anilin) 20 (10) St. im Autoklaven auf 260°—270° (240°—250°) erhitzen, alkalisch stellen, mit Dampf die unveränderten Basen abtreiben, das zurückbleibende Öl noch warm abheben, Rückstand mit Salzsäure in geringem Überschuß versetzen und mit Wasser auskochen, solange sich noch etwas löst. Der Rückstand ist p-Ditolyamin , das Filtrat gibt kalt Krystalle des salzsauren Salzes von p-Tolyl-p-amino-o-toluidin (Aminoditolyamin) . Aus seiner heißen, salzsäurehaltigen Lösung fällt die Base mit Ammoniak als gelbes, erstarrendes Öl aus. Aus Ligroin Prismen, Sch.-P. 69°—70°. Ebenso mit Anilin Aminotolyphenylamin : Sch.-P. 76°—77°.		
1622	DRP. 81 963	m-Toluyldiamin mit Anilin (bzw. Homologen) bei 220°—270° verschmelzen. — 4-Methyl-10-aminodiphenylamin gewinnt man nach Ann. 255, 166.
1623	DRP. 46 869 DRP. 62 539	2 (4)-Methyl-9-oxy-diphenylamin  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO} = 199.$
Wie [1613]: 10 T. salzsaures m-Aminophenol mit 7,5—10 T. p-(o-)Toluidin auf 210° bis 220° erhitzen. — Oder: Nach J. pr. 33, 209 (vgl. 34, 70) aus Resorcin und p-Toluidin.		
1624	DRP. 62 539 A. P. 501 434 E. P. 11 275/91 F. P. 24 571	4-Methyl-9-methoxy-diphenylamin  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NO} = 213.$
100 T. m-Oxyphenyl-p-tolylamin + 20 T. Natronlauge + 400 T. Methylalkohol + 40 T. Chlormethyl im Autoklaven 24 St. auf 115°—120° erhitzen, Methylalkohol abdestillieren, Rückstand mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser waschen, bei 100° trocknen, Öl, destilliert bei 360° unzersetzt, erstarrt nach längerer Zeit krystallinisch; aus Benzol. Sch.-P. 68°. — m-Äthoxyphenyl-p-(o-)tolylamin ebenso nach		
1625	Zus. DRP. 63 260	aus 100 T. m-Oxyphenyl-p-(o-)tolylamin [1623] + 20,5 T. Natronlauge + 200 T. Sprit + 75 T. Chloräthyl im Autoklaven in 7—8 St. bei 110°—120°. Ebenfalls hellbraunes, dickes Öl.
1626	DRP. 103 578 F. P. 280 514 und Zus.	Diphenylamin-4-aldehyd-10-sulfosäure  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{S} = 277.$
Wie [323] mit 80 T. diphenylaminsulfosaurem Natrium, 300 T. Wasser, 10 T. Salzsäure, 22,5 T. Formaldehyd und 600 T. der Lösung des Sulfo-p-toluyldihydroxyamins [323]. Nach 48 St. den orangefelben Niederschlag in heißem Wasser lösen und salzsaures p-Toluidin zusetzen, solange sich ein Niederschlag bildet. Filtrieren, waschen, in Soda lösen, Dampf einleiten, den Rückstand bei 50° mit Kochsalz sättigen, kalt filtrieren und trocknen. Hellgelbes Pulver, in Wasser sehr leicht löslich, gibt mit Salzsäure braunrote Färbung, mit salzsaurem Anilin orangeroten, mit p-Phenylendiamin braunroten Niederschlag.		
1627	DRP. 185 663 Lit. wie [1608]	10-Nitro-diphenylamin-2-carbonsäure  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4 = 258.$
Wie [1608] aus 2 T. Anthranilsäure, 3,5 T. p-Nitrochlorbenzol, 10—12 T. Nitrobenzol, 2 T. Pottasche, 0,1 T. Jod und 0,3 T. Kupfer bei 180°—190°. Aus Sprit grünlige Krystalle, Sch.-P. 211°, die in Schwefelsäure (66°) gelb löslich sind.		
1628	DRP. 173 523 DRP. 145 189 DRP. 146 102 DRP. 146 950 DRP. 148 179 J. pr. 48, 454/65	10-Amino-diphenylamin-2-carbonsäure  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 = 228.$ 2 T. Anthranilsäure, 2 T. Kaliumcarbonat, 4 T. Brombenzol, 5—6 T. Amylalkohol und etwas Cuprochlorid kochen, nach 2 St. die flüchtigen Teile mit Dampf abblasen, filtrieren und heiß die Phenyl-

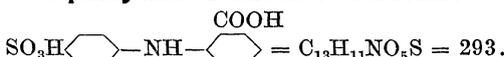
anthranilsäure mit Salzsäure fällen. Sch.-P. 184°. — Ebenso mit p-Bromanilin die **p-Aminophenylanthranilsäure** (aus Xylol, Sch.-P. 200° unter Zersetzung). — Ferner mit p-Bromnitrobenzol: **p-Nitrophenylanthranilsäure**, rote Nadeln, mit Benzol waschen, in Wasser lösen, mit Salzsäure fällen, gelbe Nadeln vom Sch.-P. 211°; p-Dibrombenzol gibt **sym. Diphenyl-p-phenylendiamin-o-dicarbonsäure**, die nur in siedendem Nitrobenzol leicht löslich ist, Sch.-P. 288°. — Schließlich geben p-brombenzolsulfosaures Kalium (2,8 T.), 1,4 T. Anthranilsäure, 0,7 T. Kaliumcarbonat, 6—7 T. Wasser und etwas Kupferpulver unter Druck auf 160° erhitzt nach dem Auswaschen mit Kaliumchlorid: **p-Sulfo-phenylanthranilsäure**, die mit konz. Schwefelsäure erwärmt gelbbraun wird; Lösungen fluorescieren blau. Nach

1629 Anm. A. 11 572, | wird die Kondensation statt mit Kupfersalzen bei Gegenwart von Soda
Kl. 12q. 26. 4. 06 | ausgeführt. — Die **2-Carboxydiphenylamin-4-sulfosäure** kann auch
Berlin | nach Ber. 24, 3805 gewonnen werden durch Kochen von 2-Brom-5-
sulfo-1-benzoesäure mit Anilin und Glycerin. Zersetzt sich erhitzt, ohne
zu schmelzen.

1630 **DRP. 146 102**

Lit. wie [370]

Diphenylamin-2-carbon-10-sulfosäure



Wie in [1604] reagiert o-Chlorbenzoesäure bei Gegenwart geringer Kupfermengen auch mit Sulfosäuren primärer Amine der Benzol- und Naphthalinreihe. Es wurden so aus o-chlorbenzoesaurem Alkali und Sulfosäuren erhalten: **Diphenylamino-carbon-p-sulfosäure** (Sulfanilsäure), Zersetzungspunkt 265°; **Diphenylamin-o-carbon-m-sulfosäure** (Metanilsäure), schwer lösliches Ba-Salz + aq.; **Phenyl-p-tolylamin-o-carbon-m-sulfosäure** (p-Toluidin-2-sulfosäure), Sch.-P. über 280°; **Phenyl-o-tolylamin-o-carbon-p-sulfosäure** (o-Toluidin-5-sulfosäure), zersetzt sich bei 265°; **Phenyl-xylylamincarbon-sulfosäure** (Xylidinsulfosäure aus technischem Xylidin), Sch.-P. über 280°.

1631 **DRP. 176 046**

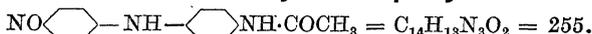
F. P. 350 334

DRP. 185 986

C. Bl. 1899, I, 419

18,4 T. p-Aminodiphenylamin mit 73,6 T. Eisessig kochen, bis nicht mehr diazotierbar, Eisessig abdestillieren, Rückstand waschen und trocknen. 22,4 T. dieses **Acetyl-p-aminodiphenylamins** in 90 T. konz. Salzsäure bei 0° mit 7 T. Nitrit nitrosieren, nach 6-stündigem Rühren die Nitrosobase mit Eiswasser fällen. In Spirit rotbraun löslich; schmilzt unter Zersetzung. — Ebenso die **Nitroso-acetylaminodiphenylaminsulfosäure** aus aminodiphenylaminsulfosaurem Natrium, doch löst man das Acetylprodukt in 140 T. alkoholischer Salzsäure (30% Salzsäure) und nitrosiert dann wie oben.

10-Nitroso-4-acetylmino-diphenylamin

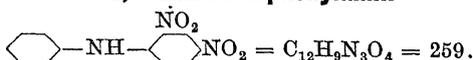


1632 **DRP. 85 388**

Ber. 3, 128;

9, 977

2, 4-Dinitro-diphenylamin



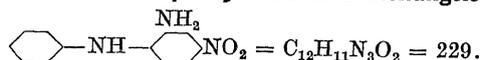
Aus Chlordinitrobenzol und Anilin; Sch.-P. 156° (Ber. 3, 128; 9, 977). — 4-Nitro-10-nitrodiphenylamin wird nach [Ber. 31, 2535] hergestellt.

1633 **DRP. 85 388**

E. P. 17 639/95

F. P. 250 460

4-Nitro-2-amino-diphenylamin und Stellungsisomere



130 T. [1632] fein gepulvert, 400 T. Spirit (95%), 210 T. Schwefelnatrium und 210 T. Wasser auf dem Wasserbade erwärmen. Tiefrotbraune Lösung kalt filtrieren, rote Kristalle des 4-Nitro-2-aminodiphenylamins waschen, Sch.-P. 116°—117°.

1634 **DRP. 145 061**

DRP. 115 287

1 T. Dinitrodiphenylnitrosamin allmählich bis zum jeweiligen Übergang der blauen in die rote Färbung eintragen in eine fast kochende Lösung von 1—1,5 T. Schwefelnatrium in 3—4 T. Wasser + 5—7 T. Spirit (96%). Die Masse schäumt leicht über. Mit 20 T. Wasser anrühren, weiter mit 20 T. Wasser verdünnen, den Niederschlag filtrieren und trocknen. — Oder: 1 T. Dinitrodiphenylamin eintragen in eine siedende, bis zur Sättigung mit Schwefelwasserstoff behandelte, mit 3 T. Natronlauge (1/10 N) verdünnte Lösung von 5 T. Natronlauge (1/10 N) in 10 T. Spirit (96%). Während des Eintragens weiterkochen und wie oben aufarbeiten. — Man kann drittens auch mit einer kochenden Lösung von 4 T. Schwefel und 16 T. Schwefelnatrium in 100 T. Wasser mit oder ohne Zusatz von 3—4 T. Ätznatron und 100 T. Spirit partiell reduzieren. Braunes Pulver, dessen Diazolösung gelb und trüb ist und mit Soda zuerst rot, dann mißfarbig wird.

1635	DRP. 193 448 — Lit. wie [1609] DRP. 86 250 DRP. 112 180 DRP. 117 891	Wie [1609] durch Abspaltung der Sulfo-Gruppe aus 4-Nitro-2-amino-diphenylamin-8-sulfosäure mittels Schwefelsäure (70%). — Das Rohprodukt mit Wasser ausfällen, mit Soda entsäuern, evtl. aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 211°. (Identisch mit Z.BI. 1900, II, 852.) — Ebenso: 4-Nitro-10-methyl-9-aminodiphenylamin aus seiner o-Sulfosäure mit 25 T. Schwefelsäure (80%) in 10—20 Min. bei 85°. Weiter wie oben. Aus Toluol Krystalle vom Sch.-P. 168°. — Ferner: 4-Nitro-phenyl-10-tolylamin aus 5 T. der 2-Sulfosäure mit 25 T. Salzsäure (23%) im Wasserbade in 2—3 St.; aus Benzol gelbe Nadeln mit blauem Schimmer, Sch.-P. 139°. — 4-Nitro-9-chlordiphenylamin aus seinem 2-sulfosauren Chloranilinsalz (Kondensationsprodukt von Chlornitrobenzolsulfosäure und m-Chloranilin), schmilzt aus Sprit umkrystallisiert bei 129°; schließlich 4-Nitro-10-oxydiphenylamin aus seinem sulfosauren Na-Salz [1676] mit der 10-fachen Menge konz. Salzsäure in 2 St. bei 95°—100°. Man gießt in 200 T. kochendes Wasser, filtriert und läßt erkalten. Rotbraune Nadeln.
1636	DRP. 40 748	<p style="text-align: center;">4, 10-Diamino-diphenylamin</p> $\text{NH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2 = 199.$ <p style="text-align: center;">Aus dem Indamin (p-Phenylendiamin + Anilin) durch Reduktion.</p>
1637	DRP. 139 568	50 T. p-Dinitrodiphenylamin in 100 T. geschmolzenes Schwefelnatrium + 9 aq bei 90° einrühren, im Autoklaven 1/2 St. auf 140° bis 150° erhitzen, mit wenig Wasser auslaugen und absaugen. Ausbeute: 31 T.
1638	DRP. 112 180 E. P. 21 330/99 F. P. 293 690	<p style="text-align: center;">4-Nitro-10-oxo-diphenylamin</p> $\text{OH—C}_6\text{H}_4\text{—NH—C}_6\text{H}_4\text{—NO}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 = 230.$ <p>3,5 T. Nitroxydiphenylaminsulfosäure (Kondensieren von 1-Nitro-4-chlor-3-benzolsulfosäure mit p-Aminophenol) mit 10 T. Wasser und 1/2 T. Schwefelsäure 5—6 St. im Autoklaven auf 150° erhitzen, die gelb- bis braunroten Krystalle in verdünnter Natronlauge lösen und mit Säure fällen. — Ebenso erfolgt die Abspaltung der Sulfo-Gruppe aus der p-Nitro-o-sulfo-p'-oxydiphenylamin-m-sulfo- bzw. -m-carbonsäure zu 4-Nitro-10-oxo-diphenylamin-3-sulfosäure und 4-Nitro-10-oxo-diphenylamin-3-carbonsäure.</p>
1639	DRP. 112 180 Ber. 42, 1077.	<p style="text-align: center;">4-Amino-10-oxo-diphenylamin</p> $\text{OH—C}_6\text{H}_4\text{—NH—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} = 200.$ <p style="text-align: center;">Aus 200 T. p-Oxy-p'-aminodiphenylamin-o-sulfosäure durch Abspaltung der Sulfo-Gruppe nach [1609].</p>
1640	DRP. 116 337	15 T. salzsaures p-Aminophenol + 5,5 T. p-Phenylendiamin 3 St. im Ölbad auf 160°—180° erhitzen, Produkt mit viel Wasser auskochen, Kalt krystallisieren weiße, bald graublau werdende Krystalle vom Sch.-P. 145°—148° aus. In Säuren grün, in Alkali bei Luftabschluß farblos löslich, an der Luft violettblau.
1641	Anm. F. 17 016, Kl. 12q. 20. 8. 03 Höchst	p-Phenylendiamin und Phenol bei niedriger Temperatur und Abwesenheit von Säure oxydieren und das Produkt sofort mit Schwefelnatrium in die Leukoverbindung überführen. — Ebenso soll nach
1642	Anm. F. 17 502, Kl. 12q. 15. 10. 03 Höchst	die Oxydation von p-Aminophenol und Anilin bei 0°, bei Vermeidung eines Überschusses an Oxydationsmitteln und freier Säure erfolgen.
1643	DRP. 204 596	Eine Lösung von 0,750 T. Kupfersulfat in 3 T. Wasser in 192 T. Hypochloritlösung (1% Sauerstoff) gießen, dazu die 25° warmen Lösungen von 6,6 T. p-Phenylendiamin in 300 T. Wasser und 6 T. Phenol in 10 T. Wasser geben, 1 St. rühren, das ausgeschiedene Indophenol absaugen, in Wasser suspendiert mit 20 T. kryst. Schwefelnatrium reduzieren, vom Schwefelkupfer filtrieren, das Filtrat warm mit Salzsäure ansäuern, vom Schwefel filtrieren und im Filtrat die Base mit Soda bei Gegenwart von etwas Bisulfit fällen.

1644	DRP. 134 947	4-Dimethylamino-10-oxy-diphenylamin
$\text{OH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} = 228.$		
<p>Salzsaures p-Aminophenol mit Dimethyl-(äthyl)-p-phenylendiamin erhitzen oder das Oxydationsprodukt von Dialkyl-p-phenylendiamin und Phenol vorsichtig reduzieren. Die Dimethylverbindung schmilzt bei 161°—162° und ist in Alkali leicht löslich (oxydierbare, blaue Färbungen). — Analog entstehen Monoalkylaminooxydiphenylamine; die Methylverbindung schmilzt bei 171°, die Monoäthylverbindung bei 140°; Monoäthylaminonaphthyl-p'-oxyphenylamin (aus Monoäthyl-1-naphthylamin und p-Aminophenol) bei 170°. — Z. B.: 12,1 T. Monoäthylanilin und 10,9 T. p-Aminophenol in 500 T. Wasser und 25 T. Schwefelsäure gelöst, bei 0° mit 25 T. Natriumbichromat in wässriger Lösung oxydieren, schwach sodaalkalisch stellen, filtrieren, den Niederschlag mit 250 T. Wasser anteigen, mit einer Lösung von 50 T. Schwefelnatrium in 250 T. Wasser bei 70° reduzieren, die hellbraune Lösung heiß filtrieren und das Filtrat mit Natriumbicarbonat fällen.</p>		
1645	DRP. 74 196	4-Dimethylamino-9-oxy-diphenylamin
$\text{OH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NO} = 228.$		
<p>Gleiche Teile Resorcin und p-Aminodimethylanilin im Kohlensäurestrom auf 200° bis 220° erhitzen, wobei das gebildete Wasser abdestilliert. Nach 4½ St. in Wasser gießen, Produkt mit Wasser waschen, in verdünnter Salzsäure lösen, mit Soda fällen. In Wasser unlöslich, in Sprit oder Benzol sehr leicht löslich. Aus Wasser umkrystallisieren, Sch.-P. 99°.</p>		
1646	DRP. 77 536	4-Amino-diphenylamin-10-sulfosäure
$\text{SO}_3\text{H} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{NH}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S} = 261.$		
<p>19,8 T. p-Nitrosodiphenylamin in Wasser und überschüssiger Natronlauge lösen, mit 50 T. Na-Sulfit kochen, bis die rotgelbe Farbe in mißfarbiges Braun übergegangen ist; kalt ansäuern, filtrieren, Filtrat kochen, die abgeschiedene rohe Sulfosäure über das K-Salz reinigen. Mit Eisenchlorid entsteht eine zunächst violette, dann blaue, schließlich grüne, mit K-Bichromat rote, dann mißfarbige Färbung.</p>		
1647	DRP. 181 179	<p>1 T. p-Aminodiphenylamin unter 30° in genau 100-prozentige Schwefelsäure (aus 3 T. Schwefelsäure und Oleum) eintragen, 2—3 St. auf 125° erhitzen, bis eine Probe sodalöslich ist, in die vierfache Menge Wasser gießen, nach 24 St. die rohe Sulfosäure absaugen, in der achtfachen Menge Sodalösung (7%) lösen und mit Salzsäure fällen. — Oder: Mit 2,5 T. Oleum (8%) 2 St. bei 120° oder mit 1,5 T. Oleum (15%) 1 St. bei 110°—120° sulieren. Diese 4-Aminodiphenylaminsulfosäure (SO₃H-Stellung unbestimmt) wird mit Eisenchlorid oder Bichromat und Essigsäure rotgelb. Die 2-Aminodiphenylamin-10-sulfosäure (Ber. 24, 3800) wird mit Eisenchlorid rot, violett, dann grün, mit Bichromat und Essigsäure rot.</p>
1648	DRP. 241 853	4, 10-Dioxy-diphenylamin
$\text{OH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{OH} = \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2 = 201.$		
<p>Wie [2938] durch 4—5-stündiges Erhitzen von 100 T. p-Aminophenol mit 0,3 T. Jod, solange Ammoniak entweicht. Aus heißem Wasser Krystalle vom Sch.-P. 169°. Ausbeute 70%. (Identisch mit Ber. 32, 689 und [1974]).</p>		
1649	DRP. 76 415 DRP. 80 065	3-Oxy-diphenylamin-sulfosäure
<p>Angew. Ch. 1899, 1027</p> $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{S} = 265.$		
<p>10 T. m-Oxydiphenylamin mit 50 T. Schwefelsäure (66°) auf dem Wasserbade erwärmen, bis Probe sodalöslich ist. In 150—200 T. Eiswasser gießen, die Sulfosäure filtrieren, pressen, in wenig Wasser + Alkohol lösen; kalt erstarrt die Lösung zum Krystallbrei des Alkalisalzes. Mit Nitrit in saurer Lösung entsteht ein Nitrosfarbstoff. Charakteristische Ba- und Cu-Salze; Eisenchlorid gibt violettschwarze Fällung, Bichromat in essigsaurer Lösung schwarzen Niederschlag. — Auch erhaltbar nach</p>		
<p>DRP. 245 230 durch Phenylieren der Aminophenolsulfosäure IV [940].</p>		

e) Diphenylamin mit drei Substituenten.

3 Cl—4 NHR(NR ₂)—10 OH	1650	2 COOH—4 (NO ₂)NH ₂ —10 OH	1638, 1663
5 Cl—2 NO ₂ —4 SO ₃ H	1671	8 COOH—4 NH ₂ —2 SO ₃ H	1611
3 CH ₃ —10 CH ₃ —6 NH ₂	1651	2 NO ₂ —4 NO ₂ —6 NO ₂	1664, 1665
2 CH ₃ —10 CH ₃ —4 NH ₂	1621	2 NO ₂ —4 NO ₂ —(8) (9) (10) NO ₂	1666
2 CH ₃ —8 CH ₂ ·SO ₃ H—10 NO ₂	803	2 NO ₂ —4 NO ₂ —10 NH ₂	1666
3 CH ₃ —5 CH ₃ —9 OH	1652	2 NO ₂ —4 NO ₂ (NH ₂)—10 NH·COCH ₃	1667
3 CH ₃ —5 CH ₃ —9 OR	1652	2 NO ₂ —4 NO ₂ —8 (9) (10) (NH·R)(NR ₂)	1668
4 (2) CH ₃ —8 COOH—3 (4) SO ₃ H	1630	2 NO ₂ —4 NO ₂ —8 (10) OH	1670
4 CH ₃ —10 NO ₂ —2 NH ₂	1635	4 NO—10 NH·COCH ₃ —SO ₃ H	1631
8 CH ₃ —2 NO ₂ —4 NO ₂	1653	2 (NO ₂)NH ₂ —5 NH ₂ —4 SO ₃ H	1671
8 CH ₃ —4 NO ₂ —2 NH ₂	1653	4 (NO ₂)NH ₂ —10 NH ₂ —2 SO ₃ H	1674
4 CH ₃ —2 NH ₂ —5 NH ₂	1654	2 (NO ₂)NH ₂ —4 (NO ₂)NH ₂ —9 (10) SO ₃ H	1673
2 COOH—4 NH ₂ —10 NH ₂	1655	4 (NO ₂)NH ₂ —10 (NO ₂)NH ₂ —3 SO ₃ H	1672
8 COOH—2 NH ₂ —4 NH ₂	1655	4 NH ₂ —2 OH—10 OH	1675
4 CH ₃ —3 NH ₂ —9 OH	1657	2 (NO ₂)NH ₂ —10 OH—4 SO ₃ H	1638, 1676
3 CH ₃ —4 NH ₂ —10 OH	1658	4 NO ₂ (NH ₂)—10 OH—2 (3) (9) SO ₃ H	1675, 1677, 1678
3 CH ₃ —10 NH ₂ —4 OH	1659		
3 CH ₃ —4 NH ₂ —10 OR	1660	4 NR ₂ —10 OH—SO ₃ H	1679
3 CH ₃ —10 NR ₂ —4 OH	1661	2 NO ₂ —4 SO ₃ H—9 SO ₃ H	1680
3 COOH—10 NR ₂ —4 OH	1661	4 NO ₂ —2 SO ₃ H—9 SO ₃ H	1680
3 COOH—10 (NO ₂)NH ₂ —4 OH	1662		

1650

DRP. 172 079
E. P. 6198/06

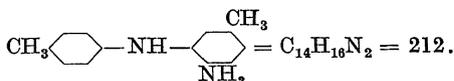
3-Chlor-4-methylimino-10-oxy-diphenylamin

Lösungen von 327 T. p-Aminophenol in 1500 T. Wasser und 400 T. Salzsäure und von 425 T. o-Chlormonomethylanilin [196] in 3500 T. Wasser und 700 T. Schwefelsäure (66°) (mit Eis) unter 0° mit einer Lösung von 600 T. Bichromat in 2000 T. Wasser oxydieren, 2650 T. Natronlauge (35°), dann eine Lösung von 1100 T. Schwefelnatrium in 2000 T. Wasser zufließen lassen, auf 70° erwärmen, heiß vom Chrom filtrieren, heiß 3450 T. Salzsäure (20°) zugeben, filtrieren und kalt die Base aussalzen. Schwer lösliche Chlorhydrate. — Die Methylverbindung schmilzt bei 105°, die Äthylverbindung bei 115°.

1651

DRP. 69 250

DRP. 78 601
Ber. 23, 3798

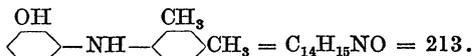
3, 10-Dimethyl-6-amino-diphenylamin

50 T. p-Hydrazotoluol mit 500 T. Sprit anschlänmen, kühlen, mit 60 T. Zinnsalz + 150 T. Salzsäure (25%) reduzieren, nach einigen Stunden das doppelte Volum Wasser zugeben, auf Eis gießen, mit Natronlauge übersättigen: Die Base wird in farblosen Blättern gefällt. Filtrieren, aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 109°. Bei Zusatz von Nitrit und Sprit entsteht ein **Methyloxyphenylazimidobenzol**.

1652

DRP. 62 539

A. P. 501 434
E. P. 11 275/91
F. P. 24 571

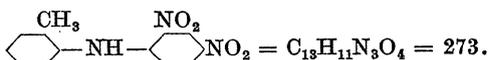
3, 5-Dimethyl-9-oxy-diphenylamin

Aus Resorcin und m-Xylidin nach J. pr. 33, 209. — **3, 5-Dimethyl-9-methoxy-diphenylamin**: Durch Erhitzen des Oxykörpers mit Chlormethyl in alkalisch-methylalkoholischer Lösung.

1653

DRP. 85 388

E. P. 17 639/95
F. P. 250 460

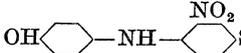
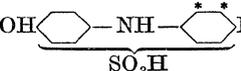
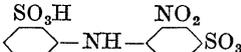
8-Methyl-2, 4-dinitro-diphenylamin

Wie [1632] aus Chlordinitrobenzol und o-Toluidin nach Ber. 15, 1236. Sch.-P. 123°. — Gibt partiell reduziert **3-Methyl-4-nitro-2-amino-diphenylamin**: Aus Sprit prächtig rote Krystalle, Sch.-P. 121°.

1654	DRP. 84 442	4-Methyl-2, 5-diamino-diphenylamin
$\text{C}_6\text{H}_4\text{—NH—C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{CH}_3 = \text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3 = 213.$		
<p>Reduktionsprodukte der Azofarbstoffe aus Diazolösungen + Alkyl-p-amino-o-toluidin. Das Phenyltriaminotoluol (Diaminotolylphenylamin) bildet Blätter vom Sch.-P. 134°.</p>		
1655	DRP. 112 914 E. P. 25 964/98 F. P. 283 181	4, 10-Diamino-diphenylamin-2-carbonsäure
$\text{NH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH—C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{COOH} = \text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2 = 243.$		
<p>Mononitro-o-chlorbenzoesäure mit p-Phenylendiamin kondensieren und das Nitroprodukt reduzieren. — 2, 4-Diaminodiphenylamin-3-carbonsäure (identisch mit Ber. 18, 1448) erhält man nach</p>		
1656	DRP. 194 951	<p>durch Reduktion des bei 262° schmelzenden Dinitroproduktes, das durch Kondensation von 7 T. Anthranilsäure und 16,9 T. des aus 2, 4-Dinitrophenol und p-Toluolsulfochlorid gewonnenen Esters vom Sch.-P. 121° hergestellt wird.</p>
1657	DRP. 82 640 E. P. 15 621/94 F. P. 240 571 DRP. 84 064	4-Methyl-3-amino-9-oxydiphenylamin und Stellungsisomere
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{—NH—C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{CH}_3 = \text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} = 214.$		
<p>Gleiche Teile Resorcin und m-Toluyldiamin im Ölbad 12 St. im Kohlensäurestrom auf 200°—220° erhitzen, die Masse mit heißem Wasser und überschüssiger Natronlauge extrahieren, filtrieren, Filtrat eiskalt mit verdünnter Salzsäure übersättigen, filtrieren, Filtrat vorsichtig mit verdünnter Natronlauge neutralisieren, filtrieren, das hellgelbe Filtrat mit Soda oder Acetat fällen, absaugen. Aus verdünntem Sprit silberglänzende Blätter des 4-Methyl-3-amino-9-oxydiphenylamins vom Sch.-P. 177°—178°, in Wasser und Ligroin kaum löslich; basische und saure Eigenschaften.</p>		
1658	DRP. 139 204 J. pr. 69, 161	<p>11 T. p-Aminophenol und 10,7 T. o-Toluidin in 200 T. Wasser und 31 T. Schwefelsäure (66°) lösen, Eis zugeben, eine Lösung von 20 T. Natriumbichromat in 200 T. Wasser einströmen, sofort eine konz. wässrige Lösung von 75 T. Schwefelnatrium nachgießen, mit direktem Dampf auf 85°—90° erhitzen, heiß vom Chromhydroxyd filtrieren, das Filtrat mit Natriumbicarbonat fällen und aussalzen. Zur Reinigung den Niederschlag des 3-Methyl-4-amino-10-oxydiphenylamins in verdünnter Salzsäure lösen, filtrieren, das Filtrat mit Soda unter Natriumbisulfidzusatz fällen und aus Benzol umkrystallisieren. Grauweiße Nadeln vom Sch.-P. 160°.</p>
1659	DRP. 117 891 Zusatz zu DRP. 112 180	<p>40 T. reduziertes Kondensationsprodukt von Nitrochlorbenzolsulfosäure und p-Aminokresol mit einem Gemisch von 120 T. Monohydrat und 80 T. Wasser 15—30 Min. kochen, die klare Lösung in 500 T. Wasser gießen, das auskrystallisierende Sulfat in kochendem Wasser lösen und das freie 3-Methyl-10-amino-4-oxydiphenylamin mit Acetat ausfällen. Beständige, rötlichweiße Nadeln, Sch.-P. 166°.</p>
1660	DRP. 75 292 Ber. 25, 992; 25, 1013; 25, 1019	3-Methyl-4-amino-10-äthoxy-diphenylamin
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O—C}_6\text{H}_4\text{—NH—C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{CH}_3 = \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O} = 242.$		
<p>10 T. o-Toluolazophenetol in eine lauwarne Lösung von 40 T. Chlorzinn in 100 T. rauchender Salzsäure (1,19) portionenweise eintragen, das ausgeschiedene Zinndoppelsalz mit überschüssigem Alkali sättigen, ausäthern, die Base als schwer lösliches salzsaures Salz abscheiden und so vom vorhandenen Toluidin und Phenetidin trennen. — Oder: Die Reduktionslösung nur mit Alkali abstumpfen, wobei das salzsaure Salz der Base noch vor dem Zinnoxid ausfällt. Base aus Ligroin umkrystallisieren, Sch.-P. 82°. Die salzsaure Lösung mit Nitrit versetzt zeigt blauviolette Färbung, welche bei Zugabe von mehr Nitrit verschwindet, während zugleich die goldgelbe Diazolösung entsteht.</p>		

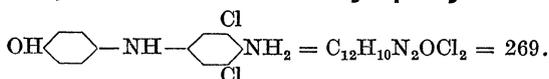
1661	DRP. 140 733 Zus. DRP. 134 947	<p>3-Methyl-10-dimethylamino-4-oxy-diphenylamin</p> $(\text{CH}_3)_2\text{N} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{NH} - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{OH} = \text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O} = 242.$ <p>Durch Erhitzen von salzsaurem Amino-o-kresol mit Dimethyl-p-phenylendiamin oder durch Reduktion des Produktes der gemeinsamen Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiamin und o-Kresol. Das 10-Dimethylaminophenyl-4-oxy-3-tolylamin kryst. aus Wasser in feinen Nadeln, Sch.-P. 153°—154°. Die Diäthylverbindung schmilzt bei 175° bis 177°. Bei Verwendung von p-Aminosalicylsäure an Stelle von Amino-o-kresol gelangt man zu der bei 175°—177° schmelzenden 10-Dimethylamino-4-oxydiphenylamin-3-carbonsäure.</p>
1662	DRP. 114 269 — DRP. 112180	<p>10-Amino-4-oxy-diphenylamin-3-carbonsäure</p> $\text{NH}_2 \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{NH} - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{OH} = \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 = 244.$ <p>p-Nitrochlorbenzolsulfosäure mit p-Aminosalicylsäure kondensieren und dann reduzieren. Durch Abspaltung der Sulfogruppe (6-stündiges Erhitzen von 300 T. der Sulfosäure mit 30 T. Schwefelsäure (66°) und 3000 T. Wasser im Autoklaven auf 150°) erhält man (aussalzen) die 4-Oxy-10-aminodiphenylamin-3-carbonsäure.</p>
1663	DRP. 112 399	<p>Durch 6—8-stündiges Erhitzen molekularer Mengen von 1-Chlor-4-nitro-6-benzoesäure, p-Aminophenol und Acetat im Autoklaven auf 120° gewinnt man über die gelblichbraun krystallisierende Nitroverbindung (wird mit Eisen und Essigsäure reduziert) die isomere 4-Amino-10-oxydiphenylamin-2-carbonsäure.</p>
1664	DRP. 42 276	<p>2, 4, 6-Trinitro-diphenylamin</p> $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{NH} - \langle \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \rangle \text{NO}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6 = 304.$ <p>Aus Pikrylchlorid und Anilin. — Verschieden von dem Produkt des</p>
1665	DRP. 105 632	<p>Wie [1699] Anilin und 1, 3, 4-Dinitrochlorbenzol kondensieren, 1 T. des erhaltenen 2, 4-Dinitrodiphenylamins + 2 T. Wasser + 2 T. Salpetersäure (1,2) schwach erwärmen, bis die rote Farbe in Gelb übergegangen ist; waschen und trocknen. Gelbes Pulver, in Eisessig leicht löslich.</p>
1666	Anm. L. 15 010, Kl. 22. 10. 3. 02 Lauch, Ürdingen	<p>2, 4-Dinitro-10-amino-diphenylamin</p> $\text{NH}_2 \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{NH} - \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \rangle \text{NO}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4 = 274.$ <p>o, p-Dinitrochlorbenzol mit p-Phenylendiamin kondensieren.</p>
1667	DRP. 87 337 Zus. DRP. 85 388 Ber. 20, 1853	<p>2, 4-Dinitro-10-acetylimino-diphenylamin</p> $\text{COCH}_3 \cdot \text{NH} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{NH} - \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \rangle \text{NO}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5 = 316.$ <p>Aus Chlordinitrobenzol + p-Aminoacetanilid. Sch.-P. 238°. — Zur Ausführung der partiellen Reduktion und Gewinnung von 4-Nitro-2-amino-10-acetaminodiphenylamin 3 16 T. der Dinitroverbindung bei 10° in 800 T. Sprit (95%) einrühren und auf einmal 1096 T. Schwefelnatriumlösung (38,3%) zugeben. Die tiefbraune Lösung erstarrt bei 55° zum Krystallbrei; mit 1000 T. Wasser fällen, filtrieren, waschen. Gelbrote Schuppen, Sch.-P. 228°.</p>
1668	DRP. 54 157	<p>2, 4-Dinitro-9-dimethylamino-diphenylamin</p> $(\text{CH}_3)_2\text{N} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{NH} - \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \rangle \text{NO}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4 = 302.$ <p>10 T. Dinitrochlorbenzol mit 7 T. m-Aminodimethylanilin in Sprit lösen, auf dem Wasserbad erwärmen, abgeschiedene Krystalle filtrieren, trocknen. Aus Benzol oder Sprit orangefarbige Blättchen, Sch.-P. 136,5°. Die salzsaure Lösung der Base gibt mit Wasser versetzt das subst. Diamin zurück.</p>

1669	DRP. 117 066 Ber. 23, 2739; 28, 511	Kondensation von Dinitrochlorbenzol mit o-, p- und m-Aminodimethylanilin oder Methyl-p-phenylendiamin. Man erhält so Mono- bzw. Dimethyl-o-, p- bzw. m-aminodinitrodiphenylamin (o-Verbindung schmilzt bei 120°). 10-Methylaminodinitrodiphenylamin schmilzt bei 152°. Aus Sprit oder Eisessig rote bis schwarzbraune Krystalle.
1670	DRP. 103 861 DRP. 113 418 Ber. 22, 900 DRP. 103 861	<p style="text-align: center;">2, 4-Dinitro-8 (10)-oxy-diphenylamin</p> $\text{OH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 = \text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5 = 275.$ <p>p- bzw. -o-Aminophenol und Chlordinitrobenzol kondensieren. — 2, 4-Dinitro-10-oxydiphenylamin erhält man auch nach Ber. 28, 2973 durch Kondensation des Chlordinitrobenzols mit p-Aminophenol bei Gegenwart von Acetat. — Über Chlornitro- und Nitroderivate des Oxydinitrodiphenylamins siehe Ber. 37, 1727 (1516) (2093).</p>
1671	DRP. 205 358 F. P. 392 890	<p style="text-align: center;">2, 5-Diamino-diphenylamin-4-sulfosäure</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S} = 279.$ <p>Molekulare Mengen 1-nitro-2, 4-dichlorbenzol-5-sulfosaures Natrium und Anilin unter Acetatzusatz in wässriger Suspension bzw. Lösung unter Rückfluß kochen, wobei zunächst das Na-Salz der 2-Nitro-1-anilino-5-chlorbenzol-4-sulfosäure entsteht, das mit überschüssigem Ammoniak (20%) im Autoklaven 5 St. auf 150° erhitzt in 2-Nitro-1-anilino-5-aminobenzol-4-sulfosäure übergeht. Diese mit Eisen, oder Zink und Essigsäure reduzieren. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft violett, saure Lösungen werden durch Oxydationsmittel gefärbt.</p>
1672	DRP. 86 250 E. P. 23 584/94 F. P. 243 662	<p style="text-align: center;">4, 10-Diamino-diphenylamin-2 (3)-sulfosäure</p> $\text{NH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S} = 279.$ <p>6,6 T. Ca-Salz der 1-Chlor-4-nitrobenzol-2-sulfosäure und 2,2 T. p-Phenylendiamin in 250 T. heißem Wasser lösen, + 2,8 T. Acetat, kochen, allmählich konz. Lösung von 5,8 T. kryst. Soda zusetzen, noch 1/2 St. kochen, vom Kalk filtrieren, Filtrat mit Salzsäure fällen, kalt filtrieren, den Niederschlag mit Wasser waschen, bei 100° trocknen. 3,1 T. dieser 4-Nitro-10-aminodiphenylamin-2-sulfosäure in eine Lösung von 11,3 T. Zinnsalz und 35 T. konz. Salzsäure allmählich eintragen, kalt das Zinndoppelsalz filtrieren, pressen, in wässriger Lösung mit Zink entzinnen, filtrieren, Filtrat stark eindampfen, die freie Säure mit Acetat fällen. Aus Wasser umkrystallisieren. — Einfacher: 27,5 T. chlornitrobenzolsulfosaures Kalium + 10,8 T. p-Phenylendiamin + 14 T. Acetat + 100 T. Wasser 4 St. kochen, Filtrat noch heiß aussalzen. Gelbrote Blätter der 4, 10-Diaminodiphenylamin-2-sulfosäure, in kochendem Wasser leicht löslich.</p>
1673	DRP. 101 862 Zusatz zu DRP. 105058	<p style="text-align: center;">2, 4-Dinitro-9 (10)-diphenylaminsulfosäure aus Chlordinitrobenzol und m- bzw. p-Aminobenzolsulfosäure.</p>
1674	DRP. 119 009	<p style="text-align: center;">25 T. Diaminodiphenylamin-disulfosäure (erhalten durch Kondensation von p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure mit p-Phenylendiamin-sulfosäure und folgende Reduktion) mit einem Gemenge von 100 T. Monohydrat und 100 T. Wasser 2—3 St. kochen, die klare Lösung in die doppelte Menge Wasser gießen, stehen lassen, die krystallisierte Monosulfosäure als Sulfat in Soda lösen, filtrieren und die freie 4, 10-Diaminodiphenylaminsulfosäure mit Essigsäure ausfällen. Graublau, in Wasser sehr schwer lösliche, feine Krystalle.</p>
1675	DRP. 111 891 E. P. 9998/99	<p style="text-align: center;">4-Amino-2, 10-dioxy-diphenylamin</p> $\text{OH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{NH}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 = 216.$ <p>260 T. 1-Chlor-4-nitro-6-benzolsulfosäure, 110 T. p-Aminophenol, 136 T. Acetat und 1000 T. Wasser kondensieren, Produkt mit Eisen und Essigsäure reduzieren, 10-Oxy-4-aminodiphenylamin-2-sulfosäure mit 10 T. Ätznatron und 4 T. Wasser 1/2 St. bei 190° verschmelzen, die rotbraune, harte Masse kalt in Wasser lösen und mit Schwefelsäure das Sulfat des Dioxyaminodiphenylamins ausfällen. Grauweiße Nadeln.</p>

1676	DRP. 107 996 A. P. 628 607 F. P. 283 559 und Zus.	2-Nitro-10-oxy-diphenylamin-4-sulfosäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{S} = 310.$ 2-Nitro-1-chlorbenzol-4-sulfosäure mit p-Aminophenol, Wasser und Acetat auf 140° bis 150° erhitzen. Braunrot gefärbte Krystalle.
1677	DRP. 109 352	Ebenso 4-Nitro-10-oxydiphenylamin-2-sulfosäure aus 4-Nitro-1-chlorbenzol-2-sulfosäure.
1678	DRP. 112 180	4-Amino-10-oxydiphenylamin-3 (9)-sulfosäure: Durch Abspaltung der Sulfogruppe aus dem reduzierten Kondensationsprodukt Aminophenolsulfosäure und Nitrochlorbenzolsulfosäure.
1679	DRP. 129 024	4-Dimethylamino-10-oxy-diphenylaminsulfosäure  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S} = 308.$ 22,6 T. Indophenol aus p-Aminodimethylanilin und Phenol, als Paste, mit 250 T. Wasser verrühren, mit einer Lösung von 25,2 T. neutr. Na-Sulfit in 100 T. Wasser auf 60° erwärmen, bis farblos, schließlich aufkochen und die Lösung mit Salzsäure übersättigen. Kalt den Krystallbrei filtrieren, pressen und trocknen. Gibt mit Oxydationsmitteln die rein blaue Lösung der Indophenolsulfosäure, die mit Alkali blaugrün wird. Die Sulfo-Gruppe ist wahrscheinlich im Dimethylaminokern.
1680	DRP. 189 939 Zusatz zu DRP. 186989	2-Nitro-diphenylamin-4, 9-disulfosäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2 = 340.$ 259,5 T. o-nitrochlorbenzolsulfosaures Natrium, 173 T. Metanilsäure, 106 T. Soda und 800 T. Wasser 10 St. im Autoklaven auf 140°—145° erhitzen und kalt das Produkt ab-saugen. Rote, in Wasser rotgelb lösliche Prismen. — Ebenso bei Verwendung der isomeren p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure die 4-Nitrodiphenylamin-6, 9-disulfosäure . — Siehe auch [1712].

d) Diphenylamin mit vier Substituenten.

3 Cl—5 Cl—4 NH ₂ —10 OH	1681	3 COOH—10 NH ₂ —4 OH—8 SO ₃ H	1698
3 Cl—5 Cl—10 NR ₂ —4 OH	1682	2 NO ₂ —4 NO ₂ —8 NO ₂ —10 NO ₂	1718
4 Cl—8 NO ₂ —10 NO ₂ —2 OH	1683	2 NO ₂ —4 NO ₂ —8 NO ₂ —10 NH ₂	1699
3 Cl—8 NO ₂ —10 NO ₂ —4 OH	1684	2 NO ₂ —4 NO ₂ —5 NH ₂ —10 (8) OH	1700
3 Cl—4 NO ₂ —6 NO ₂ —10 (8) OH	1685	2 NO ₂ —4 NO ₂ —9 NH ₂ —10 OH	1701
4 Cl—2 NO ₂ —6 NO ₂ —10 OH	1686	2 NO ₂ —4 NO ₂ —6 NO ₂ —10 SO ₃ H	1702
5 Cl—2 NO ₂ —4 NO ₂ —10 OH	1700	2 NO ₂ —4 NO ₂ —10 NH ₂ —9 SO ₃ H	1703
2 CH ₃ —4 CH ₃ —8 COOH—9 SO ₃ H	1630	4 NO ₂ —2 NH ₂ —10 NH ₂ —SO ₃ H	1704
4 CH ₃ —10 CH ₃ —3 NH ₂ —9 NH ₂	1687	2 NO ₂ —4 NO ₂ —10 NR ₂ —9 S·SO ₃ H	1705
2 COOH—9 COOH—4 NH ₂ —10 OH	1688	2 NO ₂ —4 NO ₂ —5 OH—10 OH	1706
2 CH ₃ —5 CH ₃ —4 OH—10 OH	1689	2 NO ₂ —4 NO ₂ —10 (8) OH—5 SH	1707
3 CH ₃ —8 NO ₂ —10 NO ₂ —4 OH	1690	2 NO ₂ —4 NO ₂ —10 (8) OH—5 S·CN	1708
4 CH ₃ —8 NO ₂ —10 NO ₂ —3 OH	1717	2 NO ₂ —4 NO ₂ —10(8)OH—5 S·CS·OC ₂ H	1709
2 COOH—4 NO ₂ —6 NO ₂ —10 OH	1691	2 NO ₂ —4 NO ₂ —10 OH—8 SO ₃ H	1710
3 COOH—8 NO ₂ —10 NO ₂ —4 OH	1692	4 (NO ₂)NH ₂ —10 (NO ₂)NH ₂ —2 O·R	
4 CH ₃ —10 NO ₂ —3 NH ₂ —8 SO ₃ H	1693	—8 SO ₃ H	1711
4 CH ₃ —8 NO ₂ —3 NH ₂ —10 SO ₃ H	1693	4 (NO ₂)NH ₂ —10 (NO ₂)NH ₂ —3 SO ₃ H	
3 CH ₃ —10 NO ₂ (NH ₂)—4 OH—8 SO ₃ H	1694	—9 SO ₃ H	1712
3 CH ₃ —10 NR ₂ —4 OH—8 SO ₃ H	1695, 1696	2 NO ₂ —6(4)NO ₂ —4(6)SO ₃ H—9 SO ₃ H	1712
3 COOH—10 NO ₂ —4 OH—9 SO ₃ H	1697		

1681 **DRP. 152 689****3, 5-Dichlor-4-amino-10-oxy-diphenylamin**

Wie [1743] durch Zusammenoxydieren von 75 T. o, o-Dichlor-p-phenylendiamin in 3500 T. Wasser + 320 T. Salzsäure und 42 T. Phenol in 1000 T. Wasser — mit 80 T. Bichromat in 400 T. Wasser; Lösung von 109 T. Acetat zusetzen, in 400 T. Wasser filtrieren. Das ausgefallene **3, 5-Dichlor-4-aminoindophenol** ist beständiger als das nicht-chlorierte Produkt und wird ebenfalls mit Schwefelnatriumlösung zur Base reduziert.

1682	DRP. 161 665	3, 5-Dichlor-10-dimethylamino-4-oxy-diphenylamin $(CH_3)_2N \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} NH \text{---} \text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_2 \text{---} OH = C_{14}H_{14}N_2OCl_2 = 297.$
<p>150 T. Nitrosodimethylanilin reduzieren, die erhaltene Lösung von Dimethyl-p-phenylendiamin in 1500 T. Wasser mit der Lösung von 180 T. o, o-Dichlorphenol in 12000 T. Wasser und 115 T. Natronlauge zwischen 0° und 4° mittels einer Lösung von 1318 T. Ferricyankalium und 212 T. Soda in 4500 T. Wasser oxydieren, Indophenol absaugen, in Schwefelnatrium lösen, warm filtrieren und das Filtrat mit Bicarbonat fällen.</p>		
1683	DRP. 113 515 A. P. 651 077 E. P. 2531/00 F. P. 296 988	4-Chlor-8, 10-dinitro-2-oxy-diphenylamin $NO_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(NO_2) \text{---} NH \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(OH)(Cl) = C_{12}H_8N_3O_5Cl = 310.$
<p>15 T. o-Amino-p-chlorphenol in wässriger Lösung (750 T.) unter Sodazusatz (11 T.) mit 20, 5 T. Chlordinitrobenzol kondensieren. — Ebenso nach</p>		
1684	Zus. DRP. 128 725	3-Chlor-3, 10-dinitro-4-oxy-diphenylamin aus p-Amino-o-chlorphenol. Aus Sprit rote Kryst. vom Sch.-P. 180°.
1685	DRP. 122 606	3-Chlor-4, 6-dinitro-10-oxy-diphenylamin $OH \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(NO_2)_2 \text{---} NH \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(OH)(Cl)(NO_2) = C_{12}H_8N_3O_5Cl = 310.$
<p>100 T. Dinitro-m-dichlorbenzol + 45 T. p-(o-)Aminophenol + 75 T. Acetat in 500 T. Sprit 4 St. auf 40°—50° und 2 St. auf 55°—60° erhitzen, den roten Krystallbrei absaugen, mit Wasser waschen und aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 228°. Das 8-Oxy-Derivat schmilzt bei 195°.</p>		
1686	DRP. 116 677 A. P. 658 055 E. P. 12 517/00 F. P. 302 007	4-Chlor-2, 6-dinitro-10-oxy-diphenylamin $OH \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(NO_2)_2 \text{---} NH \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(OH)(Cl)(NO_2) = C_{12}H_8N_3O_5Cl = 310.$
<p>12 T. 1, 4-Dichlor-2, 6-dinitrobenzol (nach J.-Ber. 1875, 324 durch Kochen von Nitro-p-dichlorbenzol mit Schwefelsäure + Salpetersäure (41°) neben wenig isomerem β-Produkt als schwer in Sprit lösliche α-Verbindung erhaltbar) mit 7,5 T. p-Aminophenol in Spritlösung mit Acetat kondensieren. Aus Sprit oder Benzol rubinrote Nadeln, Sch.-P. 175.</p>		
1687	Anm. K. 8887, Kl. 22 11. 7. 92 Kalle	4, 10-Dimethyl-3, 9-diamino-diphenylamin $CH_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(NH_2) \text{---} NH \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(NH_2)(CH_3) = C_{14}H_{17}N_3 = 227.$
<p>Durch Erhitzen von m-Toluyldiamin mit seinem salzsauren Salz.</p>		
1688	DRP. 118 702	4-Amino-10-oxy-diphenylamin-2, 9-dicarbonsäure $COOH \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(NH_2) \text{---} NH \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(OH)(COOH) = C_{14}H_{12}N_2O_6 = 288.$
<p>223 T. 1-Chlor-4-nitro-6-benzoesäure + 160 T. p-Aminosalicylsäure + 120 T. Kalk mit der nötigen Wassermenge im Autoklaven 6 St. auf 120° erhitzen. Nitroverbindung z. T. auskrystallisieren lassen, z. T. mit Salzsäure fällen und mit Eisen und Essigsäure reduzieren.</p>		
1689	DRP. 191 863 E. P. 4653/02 E. P. 2617/03	2, 5-Dimethyl-4, 10-dioxy-diphenylamin $OH \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(CH_3)_2 \text{---} NH \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(OH)_2(CH_3) = C_{14}H_{15}NO_2 = 229.$
<p>13,6 T. 1, 4-Dimethyl-5-phenol in 225 T. Natronlauge (12 T. Ätznatron) lösen, 14,6 T. salzsaures p-Aminophenol und Eis zufügen, bei 0° Natriumhypochloritlösung (3,2 T. freien</p>		

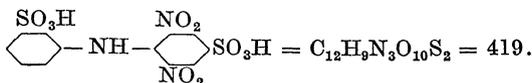
Sauerstoff) einstürzen, nach $\frac{1}{2}$ St. das Na-Salz des Indophenols mit Salzwasser fällen, zur Reinigung mit Salzsäure vorsichtig zerlegen, das rote Pulver in Spirit lösen und die Lösung mit Wasser fällen. Sch.-P. 154°. Die Base (durch Reduktion mit Schwefelnatrium oder Zinkstaub) ist farblos und schmilzt bei 158°.

1690	DRP. 104 283	3-Methyl-8, 10-dinitro-4-oxy-diphenylamin $\text{NO}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2) \text{---} \text{OH} = \text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5 = 289.$ Wie [1670] mit m-Amino-o-kresol ($\text{CH}_3 : \text{OH} : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 5$).
1691	DRP. 108 872 DRP. 106 510 A. P. 725 332 E. P. 5581/99 E. P. 6245/99 F. P. 286 813	4, 6-Dinitro-10-oxy-diphenylamin-2-carbonsäure $\text{OH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{NO}_2)_2 = \text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_7 = 319.$ Wie [1670]. — Chlordinitrobenzoesäure (Sch.-P. 199°—200°, erhalten durch Nitrieren von o-Chlorbenzoesäure in schwefelsaurer Lösung mit 2 Mol. Salpeter) in Lösungsmitteln bei Gegenwart säurebindender Agentien mit p-Aminophenol kondensieren. Sch.-P. der Carbonsäure 105°.
1692	DRP. 129 885 Ann. 273, 123	8, 10-Dinitro-4-oxy-diphenylamin-3-carbonsäure $\text{NO}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{NO}_2)_2 = \text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_7 = 319.$ Dinitrochlorbenzol unter Druck mit Aminosalicylsäure in Spritlösung kondensieren.
1693	DRP. 107 061 Zusatz zu DRP. 107 521 F. P. 289 594 DRP. 86 250	4-Methyl-10-nitro-3-amino-diphenylamin-8-sulfosäure $\text{NO}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})(\text{NH}_2)(\text{CH}_3) = \text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6\text{S} = 323.$ 26 T. p- oder o-nitrochlorbenzol-o- bzw. -p-sulfosaures Natrium + 12,2 T. m-Toluylendiamin + 6 T. Kreide + 300 T. Wasser unter Rückfluß kochen, bis die Kohlendioxydentwicklung beendet ist; filtrieren und im Filtrat mit Säure die Nitrosulfosäure ausfällen. Gelbes Pulver, in Alkali und Schwefelsäure braungelb löslich, wird beim Erwärmen mit Schwefelsäure mißfarbig rot. Das Isomere ist in Alkalien orangegelb löslich. Die freie Nitrosäure krystallisiert in braungelben Nadelchen.
1694	DRP. 113 516 A. P. 671 908 F. P. 283 414	3-Methyl-10-nitro-4-oxy-diphenylamin-8-sulfosäure $\text{NO}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})(\text{CH}_3)(\text{OH}) = \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{S} = 324.$ p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure mit p-Amino-o-kresol kondensieren und die Nitroverbindung mit Eisen und Essigsäure zur Aminoverbindung reduzieren.
1695	DRP. 129 024	3-Methyl-10-dimethylamino-4-oxy-diphenylamin-8-sulfosäure $(\text{CH}_3)_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})(\text{CH}_3)(\text{OH}) = \text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S} = 322.$ Wie [1679] aus dem Indophenol: p-Aminodimethylanilin + o-Kresol. Isomere Sulfosäuren entstehen nach
1696	Zus. DRP. 132 221	aus diesen Indophenolen (für die Mengen in [1679]) mit 26 T. Na-bisulfidlauge (40%) oder einer wässrigen Lösung von Schwefeldioxydgas. Die Sulfogruppe dürfte sich im Phenolkern befinden. Diese isomeren Sulfosäuren sind zum Unterschiede von jenen in [1679] sehr leicht in Wasser löslich und geben mit Oxydationsmitteln andere Farbreaktionen.
1697	DRP. 109 150 E. P. 9431/99 F. P. 288 514	10-Nitro-4-oxy-diphenylamin-3-carbon-9-sulfosäure $\text{NO}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})(\text{COOH})(\text{OH}) = \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_8\text{S} = 354.$ 32 T. p-Aminosalicylsäure (92%) + 22 T. p-chlornitrobenzolsulfosaures Natron + 25 T. Soda 1—2 St. im Wasserbade erwärmen und kalt mit verdünnter Salzsäure fällen. Krystallinisches, isabellfarbiges Pulver, schmilzt über 260° unter Gasentwicklung.

1698	DRP. 118 440 E. P. 21 496/99 F. P. 283 414	10-Amino-4-oxy-diphenylamin-3-carbon-8-sulfosäure
$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} = \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{S} = 324.$		
Wie [1670] aus 260 T. 1-Chlor-4-nitro-6-benzolsulfosäure + 160 T. p-Aminos alicy-lsäure im Druckgefäß 6 St. bei 120°.		
1699	DRP. 110 360 — DRP. 288 545	2, 4, 8-Trinitro-10-amino-diphenylamin
$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 = \text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_6 = 319.$		
31 T. Nitro-p-phenylendiamin in 240 T. Sprit lösen, + 44 T. Dinitrochlorbenzol in 150 T. Sprit gelöst, + 20 T. Acetat in 40 T. Wasser gelöst, kochen. Krystallbrei kalt ab-saugen, aus Eisessig granatrote Nadeln. Ziegelrotes Pulver, in Sprit oder Wasser unlös-lich, in Xylol schwer löslich.		
1700	DRP. 116 172 A. P. 650 327	2, 4-Dinitro-5-amino-10-oxy-diphenylamin
$\text{OH}\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_5 = 290.$		
Molekulare Mengen p-Aminophenol und 1, 3-Dinitro-4, 6-dichlorbenzol nach [1670] kondensieren, 75 T. des Dinitrochlor-p-oxydiphenylamins mit 1000 T. Sprit und 500 T. alkoholischer Ammoniaklösung (4,5%) im Autoklaven 3 St. auf 150°—160° erhitzen, kalt absaugen und aus Sprit umkrystallisieren. Rote Nadeln vom Sch.-P. 214°. — Das aus o-Aminophenol erhaltene Isomere schmilzt bei 212°. — Analoge Körper entstehen bei Ver-wendung von p-Aminophenol-o-sulfosäure und p-Aminosalicylsäure statt p-Aminophenol.		
1701	DRP. 107 971	2, 4-Dinitro-9-amino-10-oxy-diphenylamin
$\text{OH}\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_5 = 290.$		
20 T. 1, 2, 4-Chlordinitrobenzol in Sprit lösen, + 20 T. salzsaures 2, 4-Diamino-1-phenol (Sch.-P. 113°—114°, aus Dinitrophenol durch Reduktion) + 50 T. Natriumacetat unter Rückfluß kochen, heiß vom Kochsalz filtrieren, kalt rote Krystalle filtrieren. In Sprit rot löslich, wird mit Salzsäure violett, in Salzsäure violettrot löslich.		
1702	DRP. 42 276 F. P. 152 105	2, 4, 6-Trinitro-diphenylamin-10-sulfosäure
$\text{SO}_3\text{H}\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 = \text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_9\text{S} = 384.$		
3 T. Sulfanilsäure + 3 T. Pikrylchlorid + 2—2½ T. Natriumacetat in konz. wäs-seriger Lösung kochen oder ohne Wasser auf 120°—150° erhitzen. Krystallbrei abpressen. — Eine andere Trinitrodiphenylaminsulfosäure entsteht durch Sulfierung des Trinitro-diphenylamins: 1 T. Trinitrodiphenylamin unter Kühlung in 2—2½ T. Oleum (40%) ein-tragen oder mit 5 T. Schwefelsäure (66°) auf dem Wasserbad erwärmen. Sulfosäure aus-kalken.		
1703	DRP. 109 353 E. P. 8398/99 F. P. 288 135	2, 4-Dinitro-10-amino-diphenylamin-9-sulfosäure
$\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_7\text{S} = 354.$		
Kondensation von Dinitrochlorbenzol und p-Phenylendiaminsulfosäure. Na-Salz aus Wasser in glänzenden, karmoisinroten Blättern. Mit Salzsäure fällt die freie Säure als citronengelbes Pulver aus.		
1704	DRP. 125 584	4-Nitro-2, 10-diamino-diphenylamin-sulfosäure
$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5\text{S} = 324.$		
65 T. Kondensationsprodukt von Dinitrochlorbenzol und p-Phenylendiamin mit 100 T. Wasser und 250 T. Bisulfitleuge (46%), die mit NaOH fast neutralisiert wurde, im Autoklaven 2 St. auf 150° erhitzen, kalt mit Salzsäure ansäuern und das bronze-glänzende Krystallpulver filtrieren.		

1705	DRP. 110 987 Ann. 251, 1	2, 4-Dinitro-10-dimethylamino-diphenylamin-9-thiosulfosäure $\text{NCH}_3)_2 \text{C}_6\text{H}_4 \text{—NH—C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \text{S}_2\text{O}_3\text{H} = \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_7\text{S}_2 = 414.$ <p>2,48 T. Aminodimethylanilinthiosulfosäure + 2,03 T. 1, 2, 4-Chlordinitrobenzol + 3,5 T. Natriumacetat in Spritlösung 4 St. unter Rückfluß im Wasserbade kochen, kalt filtrieren, den Niederschlag in Wasser und Soda heiß lösen; kalt krystallisiert das Na-Salz in bronze-glänzenden Blättern aus. — Die freie Säure, ein hellgelbes krystallinisches Pulver, ist auch in heißem Wasser schwer löslich.</p>
1706	DRP. 135 635	2, 4-Dinitro-5, 10-dioxy-diphenylamin $\text{OH—C}_6\text{H}_4\text{—NH—C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{OH} = \text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6 = 291.$ <p>220 T. Dinitrochlorphenol + 109 T. p-Aminophenol + 150 T. Acetat in 2000 T. Sprit bis zum Verschwinden des Phenols kochen, Sprit abdestillieren, das rote Na-Salz absaugen. Aus der wässrigen Lösung fällt mit Säure die gelbrote freie Base vom Sch.-P. 185°—186° aus.</p>
1707	DRP. 122 606 DRP. 122 569 DRP. 122 605	2, 4-Dinitro-10-oxy-5-sulhydro-diphenylamin $\text{OH—C}_6\text{H}_4\text{—NH—C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{SH} = \text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5\text{S} = 307.$ <p>155 T. [1685] mit 500 T. Sprit und 400 T. alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung (9%) 1/2 St. kochen, Krystallflitter absaugen und aus Eisessig oder Aceton umkrystallisieren. Gelbrote Nadeln, Sch.-P. 307° (verpufft). Das aus dem 8-Oxy-Derivat [1683] erhaltene Produkt verpufft bei 302°. — Dasselbe Produkt erhält man durch die analoge Verarbeitung des Dinitrorhodan-10-oxydiphenylamins [1708].</p>
1708	DRP. 122 569 E. P. 16 998/00 F. P. 306 569	2, 4-Dinitro-10-oxy-5-rhodan-diphenylamin $\text{OH—C}_6\text{H}_4\text{—NH—C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{S-CN} = \text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_5\text{S} = 332.$ <p>Und zwar: Dinitrorhodan-10-oxydiphenylamin, Sch.-P. 228°; Dinitrorhodan-8-oxydiphenylamin, Sch.-P. 255°; Dinitrorhodan-10-oxy-8-sulfodiphenylamin (verkohlt); Dinitrorhodan-10-oxy-8-carboxydiphenylamin (verkohlt) durch Kondensation von 282 T. Dinitrodihodanbenzol [1145] mit je 1 Mol. p- oder o-Aminophenol, seiner o-Sulfo- bzw. -carbonsäure bei Gegenwart von 150 T. Acetat in 2500 T. Sprit während 8 St. bei 60°—65°. Gelbbraune bis rote Krystallpulver.</p>
1709	DRP. 122 606	2, 4-Dinitro-10-oxy-5-xanthogenyl-diphenylamin $\text{OH—C}_6\text{H}_4\text{—NH—C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{S-CS-OC}_2\text{H}_5 = \text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2 = 395.$ <p>155 T. [1685] und 80 T. Kaliumxanthogenat mit 600 T. Sprit 1 St. kochen, kalt absaugen und mit Wasser waschen. Aus Eisessig oder Aceton feine Nadeln vom Sch.-P. 125° bis 130°. Das aus dem 8-Derivat [1683] erhaltene Produkt schmilzt bei 155°—160°.</p>
1710	DRP. 143 494 F. P. 311 517	2, 4-Dinitro-10-oxy-diphenylamin-8-sulfosäure $\text{OH—C}_6\text{H}_4\text{—NH—C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_8\text{S} = 355.$ <p>Kondensation von 38 T. Aminophenolsulfosäure und 40 T. Chlordinitrobenzol mit 11 T. Soda in wässriger Lösung. Vgl. F. P. 286 725 und 283 559.</p>
1711	DRP. 86 520 E. P. 23 584/94 F. P. 243 662	4, 10-Diamino-2-methoxy-diphenylamin-8-sulfosäure $\text{NH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH—C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4\text{S} = 309.$ <p>Wie [1672] mit Alkyloxy-p-phenylendiamin.</p>

1712 **DRP. 186 989**
A. P. 886 815
E. P. 25 977/07
F. P. 371 742

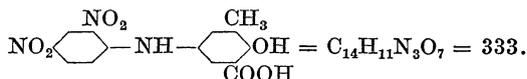
2, 6-Dinitro-diphenylamin-4, 9-disulfosäure

Innerhalb $\frac{1}{2}$ St. in eine kochende Lösung von 282,5 T. Dinitrochlorbenzolsulfosäure in der 7-fachen Menge Wasser eine konz. wässrige Lösung von 173 T. Metanilsäure und 410 T. kryst. Natriumacetat einfließen lassen, $\frac{1}{2}$ St. weiterkochen und mit Kaliumchlorid aussalzen. Haarförmige, gelbe Nadeln des Di-K-Salzes. — Ebenso mit 2, 4-Dinitrochlorbenzol-6-sulfosäure und mit Chlormetanilsäure oder o-Toluidinsulfosäure (beide 1, 2, 4) statt Metanilsäure.

e) Diphenylamin mit fünf Substituenten.

3 Cl—8 (10) NO ₂ —12 NO ₂ —6 SO ₃ H—10 (8) SO ₃ H	1712
3 CH ₃ —5 COOH—8 NO ₂ —10 NO ₂ —4 OH	1713
3 COOH—5 NO ₂ —8 NO ₂ —10 NO ₂ —2 (4) OH	1714
3 COOH—8 NO ₂ —10 NO ₂ —5 NH ₂ —4 OH	1714
3 COOH—8 NO ₂ —10 NO ₂ —11 NH ₂ —4 OH	1700
2 (3) COOH—8 NO ₂ —10 NO ₂ —4 OH—11 S·CN	1708
3 COOH—8 NO ₂ —10 NO ₂ —2 (4) OH—5 SO ₃ H	1714
3 CH ₃ —8 (10) NO ₂ —12 NO ₂ —6 SO ₃ H—10 (8) SO ₃ H	1712
3 NO ₂ —5 NO ₂ —8 NO ₂ —10 NO ₂ —2 OH	1715
3 NO ₂ —8 NO ₂ —10 NO ₂ —4 OH—5 SO ₃ H	1716
4 NO ₂ —6 NO ₂ —3 NH ₂ —10 OH—8 SO ₃ H	1700
4 NO ₂ —6 NO ₂ —10 (12) OH—3 S·CN—8 SO ₃ H	1708
Benzimidazolderivat	2202

1713 **DRP. 133 940**

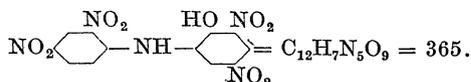
(2), 3-Methyl-8, 10-dinitro-4-oxy-diphenylamin-5-carbonsäure

Dinitrochlorbenzol und Aminokresotinsäure kondensieren. (CH₃:OH:COOH = 1:2:3 und 1:3:4.)

1714 **DRP. 129 684**

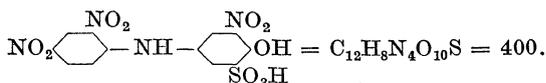
Weitere solche Kondensationsprodukte erhält man auch aus 1 Mol. Dinitrochlorbenzol und je 1 Mol. der beiden Aminosulfosalicylsäuren (OH:C:S:NH₂ = 1:2:6:4 und 1:2:4:6), Nitroaminosalicylsäuren (OH:C:NO₂:NH₂ = 1:2:4:6 und 1:2:6:4) und ein bzw. $\frac{1}{2}$ Mol. Diaminosalicylsäure (OH:C:NH₂:NH₂ = 1:2:4:6). — Die Körper kristallisieren in gelben bis braunen Nadeln, haben keinen festen Sch.-P. und sind zugleich Farbstoffe auf chromierte Wolle.

1715 **DRP. 111 789**
E. P. 13 205/99
F. P. 290 254

3, 5, 8, 10-Tetranitro-2-oxy-diphenylamin

10 T. Pikraminsäure + 10 T. Dinitrochlorbenzol + 14 T. Acetat mit 30 T. Sprit (50%) im Autoklaven 3—4 St. auf 130° erhitzen, die dunkelbraunen Nadeln des Na-Salzes filtrieren, mit Mineralsäuren das freie Phenol abscheiden und aus Eisessig umkristallisieren. Sch.-P. 211°.

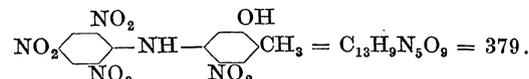
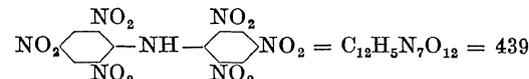
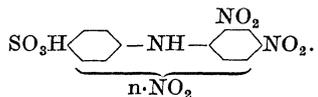
1716 **DRP. 113 337**
A. P. 650 292
E. P. 20 848/99
F. P. 293 910

3, 8, 10-Trinitro-4-oxy-diphenylamin-5-sulfosäure

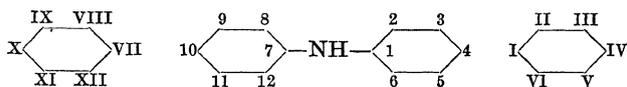
75,6 T. p-Aminophenol-o-sulfosäure in 320 T. Schwefelsäure (66°) lösen, unter 0° mit einem Gemisch von je 40 T. Monohydrat und Salpetersäure (40°) nitrieren, auf Eis gießen, die 3-Nitro-1-amino-4-phenol-5-sulfosäure filtrieren. Aus Wasser in rötlichbraunen Nadelchen erhaltbar. Bildet ein in Wasser gelb lösliches Mono- und ein rot lösliches Di-Na-Salz. 58 T. dieser Säure + 50 T. Dinitrochlorbenzol + 180 T. Wasser + 33 T. Soda unter Rückfluß 4 St. kochen, den Krystallbrei kalt absaugen und mit Salzwasser waschen, evtl. aus Wasser umlösen.

f) Diphenylamin mit sechs und mehr Substituenten.

4 CH ₃ —6 NO ₂ —8 NO ₂ —10 NO ₂ —12 NO ₂ —3 OH	1717
2 NO ₂ —4 NO ₂ —6 NO ₂ —8 NO ₂ —10 NO ₂ —12 NO ₂	1718
2 NO ₂ —4 NO ₂ —NO ₂ —NO ₂ —10 SO ₃ H	1719
(m) NO ₂ —(n) SO ₃ H	1720

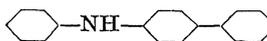
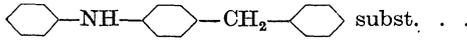
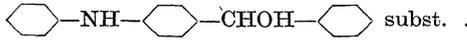
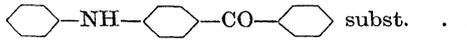
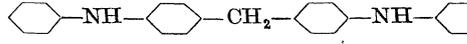
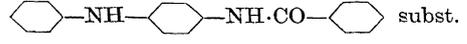
1717	DRP. 111 789 Lit. wie [1715]	4-Methyl-6, 8, 10, 12-tetranitro-3-oxy-diphenylamin 
<p>10 T. p-Amino-o-kresol (NH₂: OH: CH₃ = 1: 3: 4) + 13,5 T. Dinitrochlorbenzol + 15 T. Acetat in wässriger Lösung mehrere Stunden unter Rückfluß kochen, 10 T. des Dinitrophenyloxytolylamins trocken in 100 T. Schwefelsäure (66°) lösen, bei höchstens +5° mit 10 T. Mischsäure (4,4 T. HNO₃) nitrieren, nach einigen Stunden auf Eis gießen, die orangefarbige Tetranitroverbindung filtrieren, waschen und trocknen.</p>		
1718	DRP. 86 295 Z. angew. 1891, 510 Ber. 7, 1249	2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexanitro-diphenylamin  <p>100 T. unsym. Dinitrodiphenylamin (aus Anilin + Dinitrochlorbenzol) mit 400 T. Salpetersäure (32°) auf dem Wasserbad nitrieren, die hellgelben Krystalle des sym. Tetra-nitrodiphenylamins (Sch.-P. 180°—190°) filtrieren, mit 400 T. Salpetersäure (46°) wieder im Wasserb. weitrnitrieren: Hellgelbes, reines Hexanitroprodukt. Vgl. Z. Bl.1919, III. 704.</p>
1719	DRP. 106 039 DRP. 101 862 DRP. 105 632	Polynitro-diphenylamin-10-sulfosäure  <p>10 T. Dinitrodiphenylamin-p-sulfosäure + 40 T. Wasser + 5—8 T. Salpetersäure (44°) auf 90°—95° erwärmen, bis klare Lösung resultiert. Kalt aussalzen. Gelbes, kaum kristallinisches Pulver. Das Na-Salz ist orangerot.</p>
1720	DRP. 102 821 DRP. 106 511 Ber. 6, 1512	Polynitro-diphenylamin-polysulfosäuren <p>50 T. Diphenylamin in 50 T. Schwefelsäure (66°) lösen, kalt 150 T. Oleum (20%) zusetzen, 10—20 St. auf 90° erwärmen, bis eine in Wasser gegossene Probe keine Öltröpfchen mehr zeigt, sondern einen gelblich-weißen Niederschlag gibt. In Wasser gießen. Gelbliches Pulver, wird mit verdünnten Säuren braun. In Schwefelsäure grün (erhitzt blau) löslich. Mit siedendem Toluol in zwei verschieden lösliche Stoffe zerlegbar, die etwa in gleichen Mengen entstehen, wenn bei 90° und nur so lange sulfuriert wird, bis das Diphenylamin eben verschwunden ist. A löslich, Sch.-P. 240°, Toluollösung fluorescierend, in Schwefelsäure kalt farblos löslich, wird, stark erhitzt, über blau, mißfarbig rotviolett. B unlöslich, Sch.-P. über 260°, in Schwefelsäure kalt grünlich löslich, wird, stark erhitzt, über blau, mißfarbig graublau. Rohprodukt fein gemahlen bei höchstens 25° in die 4-fache Menge Salpetersäure (44°) eintragen, einige Zeit auf 50°—60° erwärmen, in Wasser gießen, filtrieren, waschen und trocknen. Braunes, alkalilösliches Pulver.</p>

g) Diphenylamin mit weiteren Benzolresten.



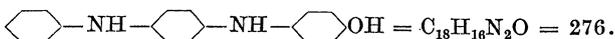
10 NH·C ₆ H ₅ —4 OH	1721
10 NH·C ₆ H ₅ —2 COOH—VIII COOH	1628
10 NH·C ₆ H ₅ —CH ₃ —4 OH	1721
10 NH·(C ₆ H ₄ ·OH)—4 NH ₂	1722
10 NH·(C ₆ H ₄ ·NH ₂)—4 NH ₂ —8 NH ₂ —11 NH ₂	1583
10 N·(C ₆ H ₄ :N·SO ₃ H)—3 OH	1723

10 NH·(C ₆ H ₄ ·OH)—4 Cl—2 NO ₂	1724
3 NH·C ₆ H ₅ —6 (NO ₂)NH ₂ —4 SO ₃ H	1725
8 NH·(C ₆ H ₄ ·Cl)—2 NO ₂ (NH ₂)—4 NO ₂ (NH ₂)—10 SO ₃ H	1737
8 NH·(C ₆ H ₄ ·OCH ₃)—2 NO ₂ (NH ₂)—4 NO ₂ (NH ₂)—10 SO ₃ H	1737
8 NH·(C ₆ H ₄ ·NH·COCH ₃)—2 NO ₂ (NH ₂)—4 NO ₂ (NH ₂)—10 SO ₃ H	1737
3 NH·C ₆ H ₅ —6 NH ₂ —4 SO ₃ H—10 SO ₃ H	1726
3 NH·(C ₆ H ₄ —NH·COCH ₃)—6 NO ₂ (NH ₂)—4 SO ₃ H—10 SO ₃ H	1726
3 NH·(C ₆ H ₄ ·SO ₃ H)—4 (NO ₂)NH ₂ —10 NH·COCH ₃ —5 SO ₃ H	1726
3 NH·(C ₆ H ₄ ·OH)—4 NO ₂ —6 NO ₂ —10 OH	1727
3 NH·(C ₆ H ₄ ·OH)—4 NO ₂ —6 NO ₂ —8 OH	1729
3 NH·(C ₆ H ₃ ·NO ₂ ·SO ₃ H)—4 NO ₂ —2 SO ₃ H	1729
3 NH·(C ₆ H ₃ ·OH·COOH)—4 NO ₂ —6 NO ₂ —8 OH	1728
3 NH·(C ₆ H ₃ ·OH·SO ₃ H)—4 NO ₂ —6 NO ₂ —8 OH	1728
3 NH·(C ₆ H ₄ ·OH)—2 Cl—4 NO ₂ —6 NO ₂ —10 OH	1731
3 NH·(C ₆ H ₄ ·OH)—2 NO ₂ —4 NO ₂ —6 NO ₂ —10 OH	1732
3 NH·(C ₆ H ₃ ·COOH·OH)—9 COOH—4 NO ₂ —6 NO ₂ —10 OH	1733
3 NH·(C ₆ H ₃ ·NO ₂ ·NO ₂)—5 COOH—8 NO ₂ —10 NO ₂ —6 OH	1733
3 NH·(C ₆ H ₃ ·COOH·OH)—4 NO ₂ —6 NO ₂ —10 OH—8 SO ₃ H	1733
3 NH·(C ₆ H ₃ ·OH·SO ₃ H)—4 NO ₂ —6 NO ₂ —10 OH—8 SO ₃ H	1733
3 NH·CH ₂ ·C ₆ H ₅ —4 CH ₃	1734
2 NH·CH ₂ ·C ₆ H ₅ —4 CH ₃ —5 NH ₂	1735
3 N:N·C ₆ H ₅ —8 COOH	1736
3 N:N·(C ₆ H ₄ ·CH ₃)—8 COOH—(6 CH ₃)	1736
8 O·(C ₆ H ₅)—2 NO ₂ (NH ₂)—4 NO ₂ (NH ₂)—10 SO ₃ H	1737
8 O·(C ₆ H ₄ ·Cl)—2 NO ₂ (NH ₂)—4 NO ₂ (NH ₂)—10 SO ₃ H	1737
8 O·(C ₆ H ₄ ·OCH ₃)—2 NO ₂ (NH ₂)—4 NO ₂ (NH ₂)—10 SO ₃ H	1737
8 O·(C ₆ H ₄ ·NH·COCH ₃)—2 NO ₂ (NH ₂)—4 NO ₂ (NH ₂)—10 SO ₃ H	1737
10 O·(C ₆ H ₃ ·NO ₂ ·NO ₂)—2 NO ₂ —4 NO ₂ (·9 SO ₃ H)	1738
10 O·(C ₆ H ₃ ·NO ₂ ·SO ₃ H)—2 NO ₂ —4 NO ₂	1738
(Diph.-am.—4 NO ₂ —10 OH—2 NH·) ₂ :C:S	1739
(Diph.-am.—4 NH ₂ —10 OH—2 NH·) ₂ :C:S	1739
(Diph.-am.—6 COOH—4 NO ₂ —10 OH—2 NH·) ₂ :C:S	1740
(Diph.-am.—9 COOH—4 NO ₂ —10 OH—2 NH·) ₂ :C:S	1741
(Diph.-am.—4 NO ₂ —10 OH—9 SO ₃ H—2 NH·) ₂ :C:S	1740
4 NH·(C ₆ H ₄ ·OH)—10 NH·(C ₆ H ₄ ·OH)	1743
4 CH ₂ NH·(C ₆ H ₄ ·SO ₃ H)—10 CH ₂ NH·(C ₆ H ₄ ·SO ₃ H)	1745
4 NH·(C ₆ H ₃ ·NO ₂ ·NO ₂)—10 O·(C ₆ H ₃ ·NO ₂ ·NO ₂)—2 NO ₂	1746
Indazolderivat	2186

 subst.	1282
 subst.	1342, 1343
 subst.	1356
 subst.	1410, 1417
 subst.	1343
 subst.	417

1721 | Anm. C. 10 964,
Kl. 12 q. 9. 2. 03
Cassella.
E. P. 16 823/02
F. P. 323 202

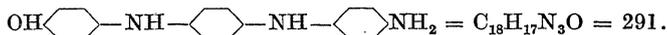
10-Phenylimino-4-oxy-diphenylamin



Durch gleichzeitige Oxydation von p-Aminodiphenylaminen und Phenolen oder von p-Aminophenol und Diphenylamin und Homologen [1657] und Reduktion der entstandenen Indophenole. **Phenylaminooxydiphenylamin** schmilzt bei 149°—150°, **Phenylaminophenylxytolylamin** bei 144°—145°.

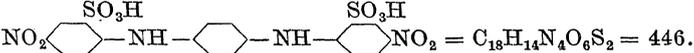
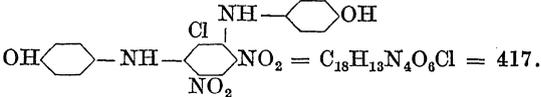
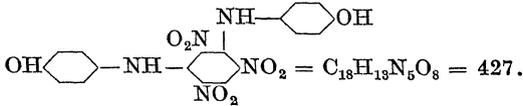
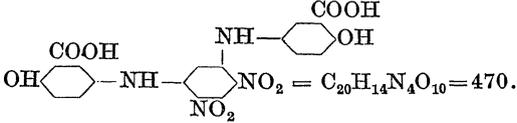
1722 | **DRP. 153 994**

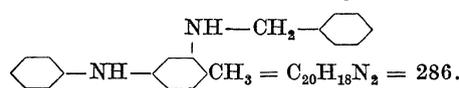
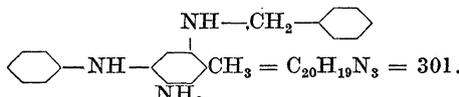
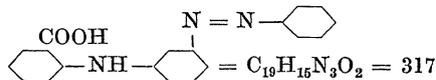
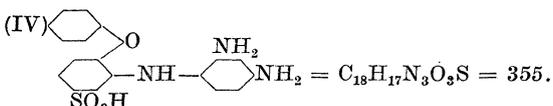
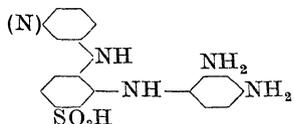
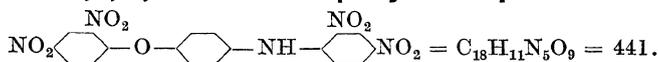
4-Amino-IV-oxy-10-phenylimino-diphenylamin

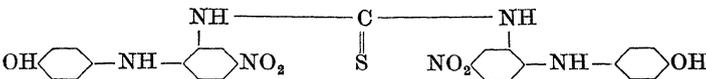
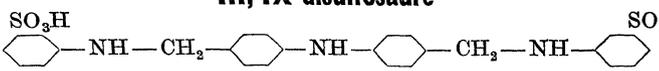
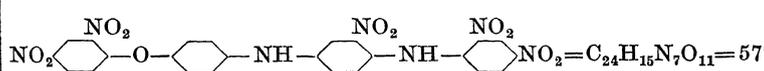


Wie [1743] durch Zusammenoxydieren von 4, 10-Diaminodiphenylamin mit nur 1 Mol. Phenol mittels Natriumhypochloritlösung (32 T. aktiver Sauerstoff für 94 T. Phenol). Die Reduktion des Indophenols erfolgt auch hier mit Schwefelnatrium. Sch.-P. der Base 185°.

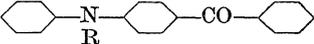
1723	DRP. 282 958 — DRP. 283 875 Ber. 28, 274	IV-Sulfimidino-10-chinimidino-3-oxy-diphenylamin $\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) = \text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3\text{S} = 353.$ <p>13 T. acetanilin-p-sulfaminsaures Natrium in 100 T. Wasser lösen, mit 10 T. Natronlauge (30%) in 1½ St. verseifen, 10-prozentige wässrige Lösung von 10 T. m-Oxydiphenylamin, dann 10 T. Natronlauge (30%) zusetzen und bei 5° mit 350 T. Hypochloritlösung (3% aktives Chlor) oxydieren. Aussalzen, roten kristallinen Körper filtrieren. — In gleicher Weise Homologe und Chlorsubstitute. Die Produkte dienen zum Färben, hauptsächlich aber zur Herstellung von Schwefelarfstoffen.</p>
1724	DRP. 205 391	4-Chlor-2-nitro-IV-oxy-10-phenylimino-diphenylamin $\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{Cl} = \text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl} = 356.$ <p>In eine Lösung von 10 T. p-Chlor-o-nitrodiphenylamin in 100 T. Schwefelsäure (60°) bei 4°—8° die aus 4,2 T. Phenol mittels Nitrosylschwefelsäure erhaltene Lösung von Nitrosophenol innerhalb 1 St. einfließen lassen, 3—4 St. bei schließlich 15° rühren, auf Eis gießen, so daß die Temperatur bei —10° bis —15° bleibt und das Indophenol filtrieren, in 300—400 T. Wasser suspendieren, 50 T. Schwefelnatrium zusetzen und bis zu der fast vollständigen Lösung (ca. 15 St.) rühren, filtrieren, aus dem Filtrat die Leukoverbindung entweder aussalzen oder vorsichtig mit Salzsäure fällen, waschen.</p>
1725	DRP. 205 358 F. P. 392 790	6-Amino-3-phenylimino-diphenylamin-4-sulfosäure $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S} = 355.$ <p>294 T. 1-nitro-2, 4-dichlorbenzol-5-sulfosaures Natrium mit 600 T. Wasser verrieben mit 200 T. Anilin und der nötigen Menge Kreide oder Acetat im Autoklaven 8—10 St. auf 120°—150° erhitzen, kalt das Na-Salz der Nitrodianilinbenzolsulfosäure filtrieren, evtl. waschen und mit Eisen und Essigsäure reduzieren, 1-Amino-2, 4-dianilinbenzol-5-sulfosäure als weißes, in Wasser kaum lösliches, in verdünnten Mineralsäuren unlösliches Pulver abscheiden.</p>
1726	DRP. 212 472	6-Amino-3-phenylimino-diphenylamin-4, 10-disulfosäure $\text{SO}_3\text{H} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{S} = 435.$ <p>Wie [1725]: 1000 T. Wasser, 250 T. sulfanilsaures Natrium, 294 T. m-dichlornitrobenzolsulfosaures Natrium und 53 T. Soda 15 St. unter Rückfluß kochen, das Monokondensationsprodukt filtrieren, waschen, in konz. wässriger Lösung mit überschüssigem Anilin wie [1670] unter Kreidezusatz im Autoklaven 8—10 St. bei 150° weiterbehandeln und reduzieren. — Ebenso: 1-Amino-2-sulfanilino-4-p-(acetaminoanilino-)benzol-5-sulfosäure. — Aus 227 T. des obigen Kondensationsproduktes, 460 T. Wasser, 83 T. p-Phenylendiamin und 33 T. Soda entsteht nach 4-stündigem Kochen unter Rückfluß in wässriger Lösung (mit Kaliumchlorid fällen) das K-Salz der 1-Nitro-2-sulfanilino-4-(p-aminoanilino-)benzol-5-sulfosäure. Dieses in wässriger Lösung mit Essigsäureanhydrid geschüttelt, gibt rote Nadeln des Acetylproduktes; mit Eisen und Essigsäure reduzieren und die Base mit Essigsäure oder Kochsalz abscheiden. Aus Wasser farblose Nadeln.</p>
1727	DRP. 112 298 A. P. 648 753—55 E. P. 20 232/99 E. P. 5040/00 F. P. 293 138	4, 6-Dinitro-3-phenylimino-10, IV-dioxy-diphenylamin $\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{OH} = \text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6 = 382.$ <p>Kondensation von 1 Mol. sym. Dinitro-m-dichlorbenzol mit 2 Mol. Base [1706]. — Man erhält so nach</p>

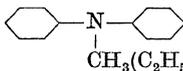
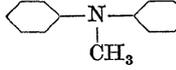
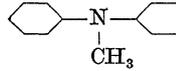
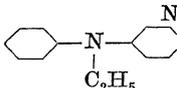
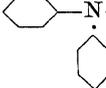
1728	DRP. 121 211 Ber. 30, 1666 J.-Ber. 1875, 323	Dinitrodi-p-oxydiphenylamin-m-phenylendiamin aus 23,7 T. Dinitrodichlorbenzol + 30 T. salzsaurem p-Aminophenol + 60 T. Acetat + 500 T. Sprit, 4 St. unter Rückfluß kochen, absaugen, mit Wasser das Kochsalz wegwaschen und trocknen. Aus Sprit rote Tafeln, Sch.-P. 284°—285°. — Ferner: Dinitrodi-p-oxydiphenyl-m-phenylendiamindisulfosäure (p-Aminophenol-o-sulfosäure), verpufft bei höherer Temperatur; Dinitrodi-p-oxydiphenyl-m-phenylendiamindicarbonsäure (p-Aminosalicylsäure) zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.
1729	DRP. 114 270 Zusatz zu DRP. 112 298 A. P. 650 326 F. P. 293 138	Asymmetrische Derivate entstehen auch z. B. aus 1 Mol. sym. Dinitrodichlorbenzol und 1 Mol. p- bzw. o-Aminophenol + 1 Mol. p-Aminophenol-o-sulfosäure oder p-Aminophenol + o-Aminophenol oder p- bzw. o-Aminophenol + Aminosalicylsäure usw. vom Typus: <div style="text-align: center;">  <p style="text-align: center;">wobei x und y verschiedene Aminophenole und ihre Derivate darstellen.</p> </div>
1730	Anm. F. 9181 1. 3. 97. Kl. 12 Mühlheim	4, IV-Dinitro-10-phenylimino-diphenylamin-2, II-disulfosäure <div style="text-align: center;">  <p style="text-align: center;">$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{SO}_3\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{SO}_3\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2 = 446.$</p> </div> Aus 1 Mol. p-Phenylendiamin + 2 Mol. p-Chlornitrobenzolsulfosäure nach [1670].
1731	DRP. 127 441 Zusatz zu DRP. 112 298 A. P. 688 646 E. P. 6546/01 F. P. 293 138 Zus.	2-Chlor-4, 6-dinitro-3-phenylimino-10, IV-dioxy-diphenylamin <div style="text-align: center;">  <p style="text-align: center;">$\text{OH-C}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{Cl})(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{OH} = \text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_6\text{Cl} = 417.$</p> </div> 27,2 T. Dinitrotrichlorbenzol (nach J. Ber. 1868, 351 durch Dinitrierung des 1, 2, 4-Trichlorbenzols erhalten, Sch.-P. 103°) + 30 T. salzsaures p-Aminophenol + 60 T. Acetat + 200 T. Sprit unter Rückfluß anfangs 1 St. auf 40°, dann 3—4 St. zum Sieden erhitzen, das orangefarbige Pulver absaugen und mit heißem Wasser waschen. Sintert bei 155° und schmilzt bei 215° unter Zersetzung.
1732	DRP. 137 108 Zusatz zu DRP. 112 298 — Lit. wie [1168]	2, 4, 6-Trinitro-3-phenylimino-10, IV-dioxy-diphenylamin <div style="text-align: center;">  <p style="text-align: center;">$\text{OH-C}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{NO}_2)(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{OH} = \text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_8 = 427.$</p> </div> 140 T. feingepulvertes 2, 4, 6-Trinitro-1, 3-dichlorbenzol [1168] + 150 T. salzsaures Aminophenol + 300 T. Acetat + 2000 T. Sprit gelinde erwärmen, das rote Produkt absaugen und mit Wasser waschen. Aus Sprit ziegelrote Blätter vom Sch.-P. 224°—226° (Zersetzung).
1733	DRP. 121 211 Lit. wie [1728]	4, 6-Dinitro-3-phenylimino-10, IV-dioxy-diphenylamin-9, III-dicarbonsäure <div style="text-align: center;">  <p style="text-align: center;">$\text{OH-C}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{COOH})(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{OH} = \text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_{10} = 470.$</p> </div> Wie [1670] aus 59 T. Dinitrodichlorbenzol, 77 T. p-Aminosalicylsäure, 80 T. Soda, 1500 T. Wasser. Nach 4-stündigem Kochen kalt mit Säure fällen. Gelbes, schwer lösliches Pulver, das sich vor dem Schmelzen zersetzt. Ebenso 4, 6-Dinitro-3-phenylimino-10, IV-dioxy-diphenylamin-8, II-disulfosäure aus 71,1 T. Dinitrodichlorbenzol, 120 T. p-Aminophenol-o-sulfosäure, 170 T. Acetat und 1500 T. Sprit. Feine gelbrote Kristalle, die beim Erhitzen verpuffen.

1734	DRP. 84 992 — DRP. 87 975	4-Methyl-3-benzylimino-diphenylamin  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2 = 286.$ Aus Aminotolylphenylamin [1622] durch Erhitzen mit Benzylchlorid, evtl. in Spritlösung.
1735	DRP. 84 993	4-Methyl-5-amino-2-benzylimino-diphenylamin  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3 = 301.$ Reduktionsprodukt des Azofarbstoffes aus einer Diazolösung und Benzylalphenyltoluylendiamin.
1736	DRP. 146 950 Zusatz zu DRP. 145 189 — DRP. 150 469	3-Benzolazo-diphenylamin-8-carbonsäure  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2 = 317.$ Wie [1604] aus 200 T. Aminoazo-(o- und p-Toluolazo-)benzol (bzw. -o- und p-toluidin), 195 T. o-chlorbenzoesaurem Kali, 1 T. Kupferpulver und 400 T. Wasser im Autoklaven 5—6 St. bei 120°. Die Benzolazoverbindung krystallisiert aus Sprit in gelben Nadeln vom Sch.-P. 221°—222°; in Wasser schwer, in Sprit und Alkalien leicht löslich. — o- und p-Toluolazo-o-tolylphenylamin-o-carbonsäure, aus Benzol umkrystallisiert, bilden hellgelbe Nadeln vom Sch.-P. 217°—218° bzw. 226°—227°.
1737	DRP. 265 197 Zusatz zu DRP. 263 655	2, 4-Diamino-diphenylamin-8-phenoxy-10-sulfosäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S} = 355.$ Durch Kondensation der Aminophenyläther-m-sulfosäuren mit Dinitrochlorbenzol und folgende Reduktion. Aus Aminodiphenylamino-m-sulfosäuren mit Dinitrochlorbenzol und folgende Reduktion entstehen analog Körper der Form z. B.  2, 4-Diamino-8-phenyliminodiphenylamin-11-sulfosäure , in IV evtl. substituiert durch Chlor, Methoxyl, Acetylaminogr. usw. Braune, leicht wasserlösliche Pulver, die weiter mit Chlordinitrobenzol kondensiert, gelbe bis braune Wollfarbstoffe geben. — Ähnliche Produkte in der Naphthalinreihe (Zusatzpatente).
1738	DRP. 111 892 A. P. 650 293 E. P. 25 288/99 F. P. 294 491	2, 4, II, IV-Tetranitro-diphenylamin-8-phenoläther  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_9 = 441.$ 55 T. p-Oxy-o', p'-dinitrodiphenylamin in 280 T. Wasser und 8 T. Ätznatron lösen, mit 40 T. Dinitrochlorbenzol unter Rückfluß 2—3 St. kochen, Produkt kalt absaugen und waschen. In Wasser unlösliche, citronengelbe Krystalle, aus Eisessig umkrystallisieren, Sch.-P. 225°, in Schwefelsäure braungelb löslich. — Ebenso wie dieses 10-Dinitrophenoxy-2, 4-dinitrodiphenylamin entstehen: 10-Dinitrophenoxy-2, 4-dinitrodiphenylamin-m-sulfosäure aus 19 T. p-Aminophenol-o-sulfosäure, 41 T. Dinitrochlorbenzol, 140 T. Wasser und 16 T. Soda, hellgelbe Blätter, aus der wässrigen Lösung mit Salzsäure fällbar, in Schwefelsäure rot löslich, Sch.-P. 166°, und ferner 10-Nitrosulfophenoxy-2, 4-dinitrodiphenylamin aus 28 T. p-Oxy-o', p'-dinitrodiphenylamin, 26 T. o-nitrochlorbenzol-p-sulfosaurem Natron, 220 T. Wasser und 4 T. Ätznatron durch 4-stündiges Kochen. Goldgelbe Blätter; das mit p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure erhaltene Isomere bildet orange-farbige Krystalle.

1739	DRP. 139 099	<p style="text-align: center;">Dis-(4-nitro-10-oxy-diphenylamin-2-)thiocarbimin</p>  <p style="text-align: center;">= C₂₅H₂₀N₆O₆S = 532.</p> <p>24,3 T. des Kondensationsproduktes von p-Aminophenol und Chlordinitrobenzol (partiell reduziert) in 200 T. Sprit lösen, mit 15 T. Schwefelkohlenstoff 10 St. unter Rückfluß kochen, kalt filtrieren und den Rückstand mit etwas Sprit nachwaschen. In Sprit oder Aceton gut löslich. Aus Sprit Krystalle des Thioharnstoffes, Sch.-P. über 280°. — Ebenso nach</p>
1740	Zus. DRP. 139 679	<p>Dinitrooxydiphenylamincarbon- und sulfosäurethioharnstoff aus den Kondensationsprodukten von Chlordinitrobenzol mit Aminosalicylsäure (bzw. Aminophenolsulfosäure) und Schwefelkohlenstoff. Ebenso verfährt man nach</p>
1741	Zus. DRP. 148 341	<p>mit dem nach [1739] erhaltenen Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzoesäure und p-Aminophenol. — Gelbe, in Sprit leicht lösliche Krystalle. — Nach</p>
1742	Zus. DRP. 148 342	<p>gibt die Diaminoverbindung statt der in [1739] verwendeten Nitroaminoverbindung mit Schwefelkohlenstoff gekocht ebenfalls einen zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen verwendbaren Thioharnstoff. —</p>
1743	DRP. 153 130 A. P. 763 193	<p style="text-align: center;">4, 10-Dis-(IV, X-oxyphenylimino)-diphenylamin</p>  <p style="text-align: center;">= C₂₄H₂₁N₃O₂ = 385.</p> <p>199 T. 4, 1-Diaminodiphenylamin in 1000 T. Wasser und 240 T. Salzsäure (20°) kochend lösen, mit Eiswasser auf 4000 T. verdünnen, bei 0° mit einer Lösung von 188 T. Phenol in 5000 T. Wasser mittels einer einfließenden Lösung von 400 T. Natriumbichromat in 6000 T. Wasser und 1200 T. Essigsäure (50°) zusammenoxydieren, Temperatur stets bei 0° halten, Indophenol rasch filtrieren, mit Eiswasser waschen, mit einer Lösung von 1000 T. Schwefelnatrium in 1000 T. Wasser und 5000 T. Sprit bei 60° reduzieren, Sprit abdestillieren und die Base mit Essigsäure oder Bicarbonat fällen. Sch.-P. 208°.</p>
1744	Anm. F. 32 711, Kl. 12 q 12. 7. 11 Mühlheim	<p>Diese Produkte erhält man auch aus den aus Diphenylamin und Nitroso-(Amino)-phenol darstellbaren Indophenolen mit Anilin und seinen Homologen, Abkömmlingen usw.</p>
1745	DRP. 116 959 Lit. wie [1484]	<p style="text-align: center;">4, 10-Dis-(methylen-α-phenylimino)-diphenylamin-III, IX-disulfosäure</p>  <p style="text-align: center;">= C₂₆H₂₅N₃O₆S₂ = 539.</p> <p>346 T. Metanilsäure in 3000 T. Wasser und 106 T. Soda lösen und 150 T. Formaldehyd (40%), 340 T. feingepulvertes Diphenylamin und 240 T. Salzsäure (30%) zugeben. Nach 24 St. mit Soda neutralisieren, vom unverbrauchten Diphenylamin filtrieren und das Filtrat mit Mineralsäure fällen. Die rote Gallerte ist nach Salzzusatz filtrierbar.</p>
1746	DRP. 128 087 F. P. 313 737	<p style="text-align: center;">2, II, IV, VIII, X-Pentanitro-4-phenylimino-diphenylamin-10-phenoläther</p>  <p style="text-align: center;">= C₂₄H₁₅N₇O₁₁ = 577.</p> <p>24,5 T. Nitroaminooxydiphenylamin (partielles Reduktionsprodukt des Kondensationsproduktes von p-Aminophenol und 1, 3-Dinitro-4-chlorbenzol, aus Sprit umkrystallisiert, Sch.-P. 204°—205°) mit 2 Mol. (40 T.) 1, 3-Dinitro-4-chlorbenzol in Sprit bei Gegenwart von Soda kondensieren. Aus Aceton umkrystallisieren, Sch.-P. 181°.</p>

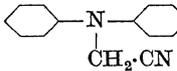
3. X = Met., CH₃, C₂H₅, C₆H₅.

Unsubst. Metall	86	4 CH ₃ —3 NH ₂	1750
4 CHO	1747	Triphenylamin	1751
4 COOH(COCl)	1748		
4 NO	1749		subst. 1413, 1414
3 OH	1413		

1747	DRP. 103 578 F. P. 280 514 und Zus.	<p align="center">Diphenylmethyl(= äthyl-)amin-4-aldehyd</p>  <p align="center">CHO = C₁₄H₁₃NO(C₁₅H₁₅NO) = 211 (225).</p> <p>Wie [1602]. Die nicht erstarrenden Öle geben bei p-Phenylendiaminzusatz auf Papier dunkelviolettblaune Färbungen mit Metallglanz.</p>
1748	DRP. 34 463 Ber. 14, 2180	<p align="center">Diphenylmethylamin-4-carbonsäure</p>  <p align="center">COOH = C₁₄H₁₃NO₂ = 227.</p> <p>Methyldiphenylamin mit gesättigter Lösung von Phosgen in Benzol auf 100° erhitzen, das erhaltene Säurechlorid durch Behandlung mit Wasser verseifen. Aus Sprit, Sch.-P. 184°.</p>
1749	DRP. 75 127	<p align="center">4-Nitroso-diphenylmethylamin</p>  <p align="center">NO = C₁₃H₁₂N₂O = 212.</p> <p>10 T. Methyldiphenylamin vom Sch.-P. 282°, in 80 T. Salzsäure lösen kühlen, bei 0° eine Lösung von 7,5 T. Nitrit in 20 T. Wasser zusetzen, mit Wasser verdünnen, mit Soda die Base ausfällen, in Salzsäure lösen, abermals mit Soda fällen. Aus Methylalkohol gelbliche Blättchen.</p>
1750	DRP. 87 667 E. P. 22 454/94 F. P. 240 571	<p align="center">4-Methyl-3-amino-diphenyläthylamin</p>  <p align="center">CH₃ = C₁₅H₁₈N₂ = 226.</p> <p>20 T. Phenyl-p-amino-o-toluidin in 2 T. Sprit lösen, mit 11 T. (1 Mol.) Bromäthyl 10 St. auf 150°—175° erhitzen, die Masse mit etwas Salzsäure in weiteren Mengen Sprit lösen, kalt die abgeschiedenen Krystalle des salzsauren Salzes filtrieren; aus seiner Lösung fällt mit Soda die Base zuerst ölig, dann fest aus. Aus Ligroin, Sch.-P. 60°.</p>
1751	DRP. 301 450	<p align="center">Triphenylamin  = C₁₈H₁₅N = 245.</p> <p>Aus Chlorbenzol und Natriumamid, wobei zunächst Anilin und weiter Diphenylamin als Zwischenprodukt entstehen. — Ebenso Tribenzylamin.</p>

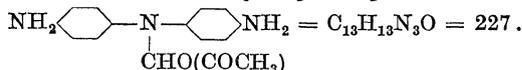
4. X = CH₂ · CN (CH₂ · COOH) oder CH₂ · SO₃H.

Unsubstituiert	1752
8 COOH (R)	421

1752	DRP. 153 718 Zusatz zu DRP. 156 760	<p align="center">Diphenylamin-N-methylencyanid</p>  <p align="center">= C₁₄H₁₂N₂ = 208.</p> <p>Reaktionsprodukt von 338 T. Diphenylamin und 78 T. Formaldehyd (39%) [134] in 350 T. einer 90°—100° warmen Bisulfidlösung (30%) einfließen lassen, das abgeschiedene Diphenylamin abtrennen und das schwer lösliche K.-Salz der Diphenylamin-N-methylensulfosäure oder die wässrige Lösung direkt mit 72 T. Cyankalium erwärmen. Das Nitril ist ein dickes, allmählich erstarrendes Öl.</p>
------	--	---

5. X = CHO oder COCH₃.

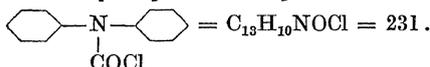
Unsubstituiert	1753
4 NO ₂ —10 NO ₂	1753
4 NH ₂ —10 NH ₂	1753

1753 **DRP. 156 388**Ber. 18, 2576;
28, 2969**4, 10-Diamino-diphenylformylamin**

Formyldiphenylamin (aus Ameisensäure und Diphenylamin nach Ber. 8, 1195) oder **Acetyldiphenylamin** (aus Essigsäureanhydrid und Diphenylamin nach Ber. 14, 2366) in schwefelsaurer Lösung mit Mischsäure (nach Z. f. angew. Ch. 1899, 1051) dinitrieren, auf Eis gießen, filtrieren, waschen und trocknen. — **4, 10-Dinitroformyldiphenylamin**, löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser aus Ameisensäure umkrystallisiert, schmilzt bei 159°. Durch Abspaltung der Formylgruppe resultiert **4, 10-Dinitrodiphenylamin** vom Sch.-P. 214°. — 14 T. Dinitroformylprodukt bei 60°—90° mit 30 T. Eisenspänen, 250 T. Wasser und 1/2 T. Schwefelsäure (66°) 5 St. rühren, bis der suspendierte Niederschlag schwarz (nicht mehr braun) erscheint. Bei 40°—50° mit 20—40 T. Schwefelsäure (50%) versetzen, bis die Wasserstoffentwicklung beginnt, filtrieren und das Filtrat mit Acetat fällen. Kleine Krystalle des Diaminofornylproduktes aus Wasser oder Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 193°; das Acetylprodukt schmilzt bei 195°. Durch Weiterkochen der filtrierten, mit Schwefelsäure übersättigten Reduktionsbrühe tritt Verseifung zu dem sonst nur über das Indamin erhaltbaren **4, 10-Diaminodiphenylamin** ein.

6. X = CO · Cl.

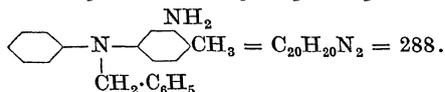
Unsubstituiert	1754
--------------------------	------

1754 **DRP. 285 134**E. P. 20 107/13
F. P. 472 941**Diphenylaminformylchlorid**

In die Lösung von 338 T. Diphenylamin in 460 T. Xylol 100 T. Phosgen einleiten, den entstehenden Brei von salzsaurem [Diphenylamin weiter unter Erwärmen bis schließlich auf 100°, mit Phosgen behandeln und das beim Erkalten auskrystallisierende Harnstoffchlorid (463 T.) filtrieren.

7. X = CH₂ · C₆H₅.

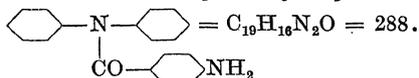
4 CH ₃ —3 NH ₂	1755
--	------

1755 **DRP. 87 667**E. P. 6176/85
F. P. 240 571**4-Methyl-3-amino-diphenylbenzylamin**

50 T. Phenyl-(p-Tolyl)-p-amino-o-toluidin (Sch.-P. 76°) auf dem Wasserbade schmelzen, rasch mit 13 T. Benzylchlorid verrühren, erwärmen, bis alles zum Krystallkuchen erstarrt, der nicht mehr nach Benzylchlorid riecht. Mit salzsäurehaltigem Wasser auskochen, solange noch unverändertes Ausgangsmaterial in Lösung geht, Rückstand aus Sprit umkrystallisieren; farblose Blätter, Sch.-P. 120°. In Wasser unlöslich, in konz. Salzsäure löslich. — Ebenso die Homologen. Man kann auch in Sprit- oder Glycerinlösung arbeiten.

8. X = CO · C₆H₅ (substituiert).

Unsubstituiert	1756
NO ₂ , (NH ₂), (CH ₃), (OCH ₃).	1756

1756 **DRP. 269 213****IV-Aminobenzoyl-N-diphenylamin**

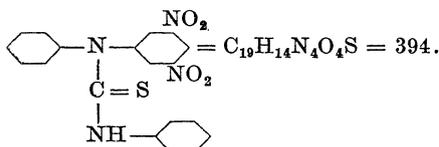
Durch Reduktion der **Nitrobenzoylamine** (Nitrotoluy-, -anisoylamine), die ihrerseits durch Kondensation von Nitrobenzoyl- usw. chlorid mit sekundären Aminen (Äthylanilin, Diphenylamin, Carbazol, Äthyl-1-naphthylamin) erhalten werden.

9. X = CS · NH · C₆H₅ .

3 NO₂-5 NO₂ 1757

1757 **DRP. 116 418**

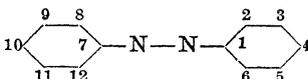
3, 5-Dinitro-triphenylthioharnstoff



35 T. Diphenylthioharnstoff + 30 T. Dinitrochlorbenzol + 25 T. Acetat in 500 T. Sprit kondensieren, nach 2 St. kalt filtrieren und aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 192°.

VI. Benzolreste durch Ketten verbunden, die mit N beginnen.

1. Zwei Benzolreste durch —N—N— verbunden.



a) Bindung —N:N—.

Unsubstituiert	1758, 1779, 1781	4 CH ₃ -10 CH ₃ -2 NH ₂	1769
CH ₃	1217, 1773	3 CH ₃ -9 CH ₃ -4 NH·NH·SO ₃ H	1767
2 OH	1758	3 CH ₃ -4 OH-6 SO ₃ H	1764
4 NH·NH ₂ (NH·SO ₃ H)	1767	2 NH ₂ -4 NH ₂ -10 NH ₂	1765
4 Cl-10 Cl	611	3 NO ₂ -4 NH ₂ -9 (10) SO ₃ H	1766
CH ₃ -CH ₃	1217, 1786	3 NO ₂ -4 OH-9 (10) SO ₃ H	1766
4 CH ₃ -6 NH ₂	236, 1217, 1769	4 N ₂ Cl-3 OH-10 SO ₃ H	1767
CH ₃ -NH·COCH ₃	1771	2 CH ₃ -5 CH ₃ -4 NH ₂ -10 NH ₂	1768
3 COOR-9 COOR	1759	2 CH ₃ -8 CH ₃ -3 (4) (5) NH ₂ -9 (10) (11) NH ₂	1770
4 CHO-3 SO ₃ H	1759	3 CH ₃ -8 CH ₃ -4 (NO ₂)NH ₂ -10 NH ₂ (NH·COCH ₃)	1770
3 NH ₂ -9 NH ₂	1760, 1761	3 CH ₃ -9 CH ₃ -4 NH·COCH ₃ -10 NH·COCH ₃	1771
4 NH ₂ -10 NH ₂	1760, 1761	CH ₃ -CH ₃ -NO ₂ -OH	1766
4 (NO ₂)NH ₂ -10 NH·COCH ₃	1761	3 CH ₃ -10 CH ₃ -4 OH-6 SO ₃ H	1772
4 NH·COCH ₃ -10 NH·COCH ₃	1761, 1771	CH ₃ -NO ₂ -OH-SO ₃ H	1766
4 OH-10 OH	591, 1762	3 NO ₂ -4 NH ₂ -9 (10) SO ₃ H-SO ₃ H	1766
2 (4) O·R-8 (10) O·R	591, 1785	3 NO ₂ -4 OH-9 (10) SO ₃ H-SO ₃ H	1766
4 OH-10 SO ₃ H	1762		
2 OH-5 SO ₃ H	1763		
2 O·R-5 SO ₃ H	1763		

	1290
subst.	1286
subst.	1345
subst.	1736

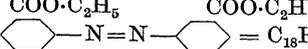
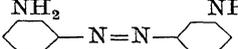
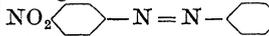
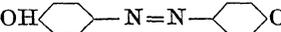
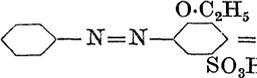
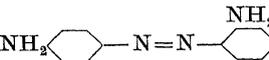
1758 **DRP. 225 245**

u. Zus. DRP. 228 722

Lit. wie [1782]

Azobenzol = C₁₂H₁₀N₂ = 182.

Wie [1782], jedoch bis zum Verschwinden des Azoxybenzols 48 St. erhitzen. Bezw. 15 T. Nitrobenzol, 7,5 T. Melasse, 15 T. NaOH (40°) und 7,5 T. Solventnaphtha im geschlossenen Rührgefäß 24 St. auf 150° erhitzen. — Rückstand + Solventnaphtha, Dampf einleiten, Azo- und Azoxybenzol bleiben zurück. — Über *o*-Oxyazobenzol und eine neue Synthese seiner Darstellung s. J. pr. 84, 529; über *p*-Oxyazokörper Ber. 38, 1098.

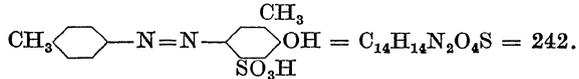
1759	Anm. P. 3099, Kl. 22 13. 11. 86 Paul.	Azobenzol-3, 9-dis-carbonsäureäthylester
		$\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_6$  $= \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4 = 326.$
<p>Frisch gefällte, feuchte Azobenzoessäure mit Sprit anrühren und so entwässern, dann in die Spritsuspension langsam das gleiche Volumen Schwefelsäure einlaufen lassen. Spontane Temperatursteigerung, auf 100° halten, bis in einer Probe die Menge des in Ammoniak unlöslichen Äthers nicht zunimmt, in Wasser gießen, filtrieren, gut waschen, kalt mit Ammoniak fällen, filtrieren, Rückstand in wenig kochendem Sprit lösen. Kalt krystallisiert der Äther in rötlichgelben Spießen. — Azo- bzw. Azoxybenzol-4-aldehyd-3-sulfosäure erhält man nach E. P. 1431/1898 durch Zersetzung von p-Azoxybenzylidenanilinsulfosäure mit verdünnter Salpetersäure. Aus Benzol gelbe Nadeln, Sch.-P. 194°—195°.</p>		
1760	DRP. 62 352	3, 9 (4, 10)-Diamino-azobenzol
		$\text{NH}_2 \quad \text{NH}_2$  $= \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4 = 212.$
<p>p- bzw. m-Nitranilin diazotieren, mit 2-Naphtholdisulfosäure [2651] paaren. 100 T. des Azofarbstoffes in 1000 T. Wasser und 100 T. Natronlauge (40°) gelöst, + 30 T. Glucose (75% rein) oder + 94 T. Formaldehyd (40%) oder + 300 T. Zinkblech oder Zinn zwischen 50° und 80° reduzieren, auf 80°—100° erhitzen, weitere 50 T. Glucose zugeben. Die veilchenblaue Lösung entfärbt sich und wird braun. Den Niederschlag filtrieren, zur Reinigung in einer Säure lösen, mit Natronlauge m-Azoanilin, Sch.-P. 138°—140°, fällen; Eigenschaften wie [1769]. Die p-Verbindung schmilzt bei 240°.</p>		
1761	DRP. 88 013	239 T. Acetylaminoazobenzol (Sch.-P. 141°) in 2400 T. Monohydrat lösen, mit Nitriersäure (1 Mol. Salpetersäure) nitrieren, auf Eis gießen, den rotbraunen Brei absaugen und neutral waschen.
		$\text{NO}_2 \quad \text{NH}\cdot\text{COCH}_3$  10-Nitro-4-acetaminoazobenzol
<p>bildet aus Sprit braungelbe Nadeln mit Stahlglanz, Sch.-P. 234°—235°. Reduziert (Na₂S) entsteht Acetdiaminoazobenzol, aus verdünntem Sprit goldglänzende Blätter, Sch.-P. unscharf 167°. Verseift (HCl) entsteht Diaminoazobenzol, in Wasser schwer, gelb löslich, leicht in Sprit oder Benzol. Wird mit wenig Salzsäure grün (basisches Salz), mit mehr Salzsäure rot (neutrales Salz).</p>		
1762	DRP. 82 426	4, 10-Dioxy-azobenzol
		$\text{OH} \quad \text{OH}$  $= \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 = 214.$
<p>Nach Ber. 15, 3037 mittels Kalischmelze von 4-Oxyazobenzol-10-sulfosäure (aus Diazobenzol-4-sulfosäure + Phenol).</p>		
1763	DRP. 44 209 A. P. 380 067 E. P. 14 464/87 Ber. 20, 3171	2-Äthoxy-azobenzol-5-sulfosäure
		$\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  $= \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S} = 294.$
<p>30 T. benzolazo-p-phenolsulfosaures Natrium (p-Phenolsulfosäure mit Diazobenzol oder -toluol in sehr konz. Lösung kuppeln; Azogruppe ist zu OH in o-Stellung) in 150 T. Sprit + 4 T. Natronlauge gelöst, mit 11 T. z. B. Bromäthyl mehrere Stunden kochen. — Die Äther sind schwer löslich, besonders in alkalischen Flüssigkeiten. Nach</p>		
1764	Zus. DRP. 45 827	ebenso 3-Methyl-4-oxy-azobenzol-6-sulfosäure aus o-Kresol-p-sulfosäure.
1765	DRP. 32 502	2, 4, 10-Triamino-azobenzol
		$\text{NH}_2 \quad \text{NH}_2$  $= \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_6 = 227.$
<p>Nitrodiazobenzol mit m-Phenylendiamin kuppeln, Produkt mit Schwefelnatrium reduzieren. Braune Krystalle, Sch.-P. 212°.</p>		

1766	DRP. 61 571 Ber. 20, 2997	<p style="text-align: center;">3-Nitro-4-oxy-azobenzol-9-sulfosäure</p> $\text{SO}_3\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{NO}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6\text{S} = 323.$ <p>Nitrooxyazoverbindungen entstehen aus o-Nitrophenol und diazotierter Sulfanilsäure, oder man kombiniert diazotierte Sulfanilsäure mit Phenol und nitriert das erhaltene Produkt. Verwendet wurden: Metanilsäure, Anilindisulfosäure, die drei Toluidinsulfosäuren: 1, 2, 4; 1, 4, 3; 1, 4, 2; Xylidin-, Benzidin-, Amidoazobenzolsulfosäuren. Die Nitrooxyazoverbindungen mit der dreifachen Menge Ammoniak (25%) im Autoklaven 16 St. auf 160° bis 170° erhitzt, geben die Nitroaminoazoverbindungen.</p>
1767	DRP. 197 036	<p style="text-align: center;">3-Oxy-azobenzol-4-diazochlorid-10-sulfosäure</p> $\text{SO}_3\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{N}:\text{N}:\text{Cl} = \text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl} = 309.$ <p>35 T. Natrium- oder Ammoniumsals der m-Nitro-p-aminoazobenzol-p'-sulfosäure in 3000 T. Wasser lösen, 7 T. Nitrit zufügen, die Lösung mit Salzsäure ansäuern, Diazoverbindung filtrieren und als 40-prozentige Paste schnell mit 25 T. Kaliumbicarbonatpulver verkneten. Wenn nach 1—2 St. die Kohlendioxydentwicklung beendet ist und eine Probe mit 2-Naphtholnatriumlösung rein blau wird, wird die Masse in Wasser gelöst und der Oxydiazokörper als rotes krystallinisches Na-Salz ausgesalzen. Dieses filtrieren und mit Kochsalzlösung waschen. — Über Dimethylazobenzol-p-hydrazinsulfosäure: $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N} = \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{-NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ aus Diazo-m-toluidin und SO_2, ferner Azobenzolhydrazinsulfosäure, das Hydrazin (Abspaltung der SO_3H-Gruppe) und dessen Kondensationsprodukte mit Aldehyden und Ketonen siehe J. pr. 1908, 369.</p>
1768	DRP. 72 392	<p style="text-align: center;">2, 5-Dimethyldiaminoazobenzole</p> $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{NH}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4 = 240.$ <p>p-Nitrodiazobenzol mit p-Xylidin kuppeln, den Azofarbstoff mit Schwefelalkalien reduzieren: Bronzeglänzende Blättchen des 2, 5-Dimethyl-4, 10-diaminoazobenzols, Sch.-P. 160°—162°. Wenig in siedendem Wasser (gelb), leicht in Benzol und Sprit (rotgelb) und verdünnter Salzsäure (dunkelgelbrot) löslich. (Aminobenzol-azo-p-xylidin).</p>
1769	DRP. 62 352 Ber. 16, 2927; 18, 1406	<p>Wie [1760] aus p-Nitro-o-toluidin vom Sch.-P. 129°. Braunrote Nadeln; mit Säuren weiße, rötlich schimmernde Salze, die im Säureüberschuß rote Lösungen geben und mit noch mehr Säure aus konz. Lösungen gefällt werden. Heiße alkoholische Lösungen, mit dem gleichen Volumen lauwarmem Wasser versetzen, dann abkühlen: Krystalle des p-Azo-o-toluidins, Sch.-P. 218°—220°. — Durch Reduktion von 4 (3)-Nitrotoluol-2-azo-β-naphtholdisulfosäure mit Traubenzucker oder Zink in alkalischer Lösung erhält man p-Azo-o-toluidin bzw. m-Azo-p-toluidin (Ber. 11, 1453) vom Sch.-P. 195° bis 197° bzw. 136°.</p>
1770	DRP. 88 013	<p>Wie [1760] aus 267 T. Acetylaminoazotoluol. Die Nitroverbindung, aus Benzol umkrystallisiert, bildet orangegelbe Nadeln, die in Sprit leicht löslich sind. Sch.-P. 204°. — Reduziert: Acetdiaminoazotoluol,</p> $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$ <p>orangegelbe Nadeln, aus Benzol zuerst gelatinös, dann krystallinisch, Sch.-P. unscharf 185°. Verseift: 3, 8-Dimethyl-4, 10-diaminoazobenzol,</p> $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{NH}_2$ <p>aus Benzol orangegelbe Blätter, in heißem Wasser gut löslich, Sch.-P. 100°.</p>
1771	DRP. 253 884	<p style="text-align: center;">3, 8-Dimethyl-4, 10-dis-acetylamino-azobenzol</p> $\text{COCH}_3\cdot\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{NH}\cdot\text{COCH}_3 = \text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2 = 324.$ <p>50 T. Aminoazotoluol mit 150 T. Essigsäureanhydrid und 10—20 T. Acetat unter Rückfluß kochen, bis eine kalte Probe keine Krystalle mehr abscheidet (4—10 St.), Essig-</p>

säure abdestillieren und den Rückstand aus Ligroin umkrystallisieren. Rötlichgelbe Nadeln vom Sch.-P. 75°; ist vom schwer löslichen **Monoacetylaminoozotoluol** (Sch.-P. 185°) leicht trennbar. — Ebenso **Diacetylaminoozobenzol**, doch erfolgt die Acetylierung hier etwas schwerer. Kaum gefärbte Tafeln. Sch.-P. 103°—104°, vom annähernd gleich löslichen Monoacetylderivat schwer trennbar.

1772 **DRP. 45 827**
Zus. DRP. 44 209

3, 10-Dimethyl-4-oxy-azobenzol-6-sulfosäure



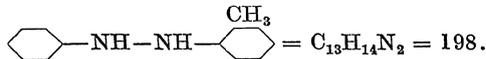
Wie [1763] aus o-Kresol-p-sulfosäure, statt der p-Phenolsulfosäure.

b) Bindung —NH—NH—.

Unsubstituiert	1785	2 COOH—8 COOH	1786
2 CH ₃	1773	4 NH ₂ —6 N:CH·C ₆ H ₅	1774
3 CH ₃ —9 CH ₃	1785	4 NH ₂ —6 N:CH·C ₆ H ₄ ·SO ₃ H	1775

1773 **DRP. 52 839**
A. P. 406 669/70
E. P. 13 767/88
F. P. 194 675

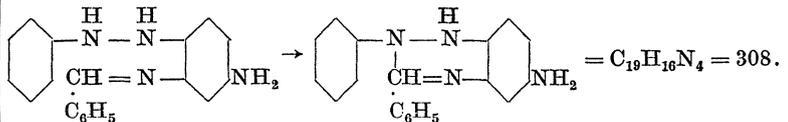
2-Methyl-hydrazobenzol



Ber. 23, 3225
40 T. o-Toluidin mit 40 T. Ätznatron (trockenes Pulver) und Nitrobenzol langsam auf 180° erhitzen, 1/2 St. Temperatur halten, das ölige, braune Gemenge von **Methylazobenzol** und **Methylazoxybenzol** (30 T.) in 30 T. Sprit (50%) gelöst mit 12 T. Zinkstaub und Natronlauge zu Methylhydrazobenzol reduzieren, Sprit abdestillieren, Rückstand zur Umwandlung in **Diaminophenyltolyl** mit 120 T. konz. Salzsäure kochen, mit Wasser verdünnen, filtrieren; mit Glaubersalz fällt das Sulfat der Base (C₁₆H₁₄N₂H₂SO₄) aus. In Wasser unlöslich, aus Sprit fast farblose Blätter. Sch.-P. 101°—102°. In Äther und Benzol leicht, in Petroläther sehr schwer löslich. Nitrat und Chlorhydrat leicht in Wasser löslich. Sulfat in Wasser unlöslich, in verdünnter heißer Salzsäure leicht löslich.

1774 **DRP. 76 491**
Ber. 24, 1001;
30, 2595

Aminotriazine



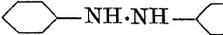
25 T. Chrysoidin (salzsaures Salz des Diaminoazobenzols) mit 11 T. Benzaldehyd und 11 T. konz. Salzsäure in 50 T. gewöhnlicher Essigsäure lösen, auf dem Wasserbade 6—8 St. erwärmen, bis der Farbstoff verschwunden ist. In 1000 T. Wasser gießen, filtrieren, Filtrat mit Soda fällen. Die Base schmilzt über 230° unter Zersetzung. Sehr beständig; beim Erhitzen mit Mineralsäuren unter Druck auf 170°—180° bleiben die Basen unverändert. Andere Chrysoidine oder andere Aldehyde, z. B. Kombination von Tetrazodiphenyl, m-Phenylendiamin oder Benzidin, Salicylsäure und m-Toluyldiamin, oder 2, 7-Naphthylendiaminsulfosäure + m-Toluyldiamin mit Benzaldehyd, p-Nitrobenzaldehyd, Acetaldehyd, Paraldehyd, führen nach

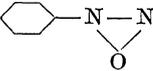
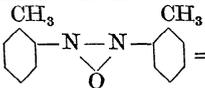
1775 **Zus. DRP. 78 006** zu ähnlichen Produkten. — Durch Sulfurierung (obige Aminotriazinbase mit der 3—4-fachen Menge Oleum [20%] kurze Zeit auf 50°—70° erwärmt) entsteht **Mono-**, bei 1000° **Disulfoaminotriazin**. Ersteres scheidet sich beim Eingießen in Wasser krystallinisch aus. Wässrige Lösung + Oxydationsmittel: Tiefbraune Disulfosäure; auskalken.

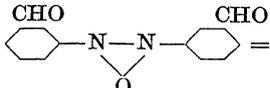
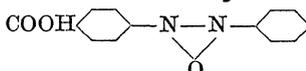
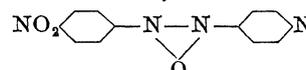
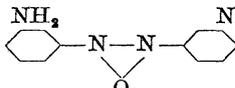
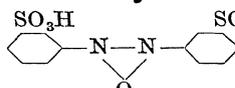
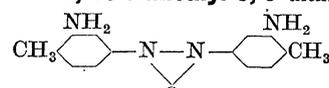
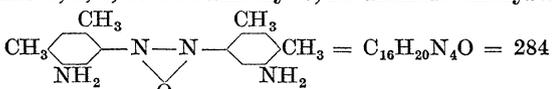
c) Bindung —N—N—.



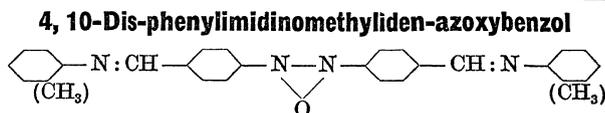
Unsubstituiert	70, 1758, 1776—1784	3 CHO—9 CHO	1787
2 CH ₃	1773	2 COOH—8 COOH	1786
4 CH ₃	231	4 COOH—10 COOH	1786, 1788
3 CH ₃ —9 CH ₃	1785	4 CHO—3 SO ₃ H	1759
4 CH ₃ —10 CH ₃	1786	4 NO ₂ —10 NO ₂	1789

3 NH ₂ -9 NH ₂	1790	4 CH:N·(C ₆ H ₄ ·CH ₃)-10 CH:N·(C ₆ H ₄ ·CH ₃	1794
2 OH-8 OH	1790	4 CH:N(C ₆ H ₄ ·SO ₃ H)-10 CH:N(C ₆ H ₄	
3 SO ₃ H-9 SO ₃ H	1791	·SO ₃ H)	1788
4 (6) CH ₃ -10 (12) CH ₃ -3 NH ₂ -9 NH ₂ .	1792	4 CH:N·[C ₆ H ₃ :(CH ₃) ₂]-10 CH:N	
2 CH ₃ -4 CH ₃ -8 CH ₃ -10 CH ₃ -5 NH ₂		[C ₆ H ₃ :(CH ₃) ₂]	1794
-11 NH ₂	1793		
4 CH:N·C ₆ H ₅ -10 CH:N·C ₆ H ₅	1794		1296

1776	DRP. 77 563 Ann. 102, 129	Azoxybenzol  = C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O = 198.
	50 T. Nitrobenzol + 60 T. arsenige Säure + 75 T. Natronlauge + 600 T. Wasser 6—10 St. sieden, filtrieren; aus Sprit umkristallisiert resultiert reines Azoxybenzol. Die o-Derivate reagieren nicht. Die Reduktion kann auf verschiedene Arten ausgeführt werden So nach	
1777	DRP. 43 230	Durch Reduktion der entsprechenden Nitrokörper mit Zinkstaub, mit oder ohne Eisen in einer konzentrierten Salzlösung (Kochsalz, Chlorcalcium, Magnesiumchlorid, Pottasche) bei 130°. — Oder nach
1778	DRP. 81 129	mit Bleistaub statt des üblichen Zinkstaubes, wobei ersterer mit Eisen wieder in regenerierbares Bleioxyd verwandelt werden kann. Oder:
1779	DRP. 204 653 E. P. 15 420/07 F. P. 380 175 Ber. 34, 2444	1 T. Nitrobenzol mit 3 T. Natronlauge (60%) und 1 T. Eisenkies 36 St. unter Rückfluß kochen und das Azoxybenzol (Ausbeute 90%) extrahieren. Mit 1½ T. Eisenkies 72 St. auf 100°—140° erhitzt erhält man in derselben Ausbeute Azobenzol .
1780	DRP. 210 806	Wie [1778] mit denselben Mengen Kohle statt Kies.
1781	DRP. 216 246 DRP. 144 809	100 T. Nitrobenzol + 300 T. Natronlauge (60%) auf 140° erhitzen, allmählich 200 T. kryst. Schwefelnatrium zugeben, 12—24 St. Temperatur halten, Azoxy- und Azobenzol abscheiden.
1782	DRP. 225 245	1 T. Nitrobenzol mit 2 T. Sägemehl und 3 T. Natronlauge (60%) 24 St. auf 100°—140° erhitzen und das Produkt extrahieren. Nach
1783	Zus. DRP. 228 722	Wie [1758] aus 15 T. Nitrobenzol, 7,5 T. Melasse, 15 T. Natronlauge (40°) und 7,5 T. Solventnaphtha im Autoklaven 24 St. bei 140° bis 150°. Nach
1784	DRP. 245 081 DRP. 62 352	reduziert man 300 T. Nitrobenzol in 290 T. Wasser mit 3000 T. Eisenschlamm (83% Fe ₂ O ₃) und 800 T. Ätznatron 5—6 St. bei 120°—125° und extrahiert das Azoxybenzol mit Benzol. 90% Ausbeute.
1785	DRP. 138 496 A. P. 691 132 E. P. 15 706/01 F. P. 314 699 J.Ch.S. 1908,1463	Azoxytoluol  = C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O = 226. 12 000 Vol.-T. eines genügend hochsiedenden Kohlenwasserstoffes, 600 T. o-Nitrotoluol, 1800 T. Eisen bei 110° verrühren, 500 Vol.-T. Natronlauge (60°) zusetzen, auf 110°—120° erhitzen, bis der Nitrokörper verschwunden ist, Lösung des Azoxytoluols ablassen, Produkt zur Reinigung aus Alkohol umkristallisieren. Ähnlich gewinnt man o-Azoanisol aus o-Nitroanisol und p-Phenyldiamin aus p-Nitroacetanilid. Durch stufenweise Zugabe von Eisen und Lauge kann man so auch vom Nitrobenzol über das Anilin, Azoxybenzol und Azobenzol zum Hydrazobenzol gelangen.
1786	DRP. 197 714	100 T. o-Nitrotoluol und 240 T. Hydrazotoluol in 1000 T. Natronlauge (10%) evtl. mit Zusatz von 800 T. Toluol unter Rückfluß 8 St. auf 90° erwärmen, das erhaltene Gemenge von Azoxy- und Azotoluol evtl. trennen, sonst gleich weiter zu Hydrazotoluol reduzieren. — Ebenso aus 100 T. o-Nitrobenzoesäure und 180 T. Hydrazobenzol (evtl. + 600 T. Toluol) in 16 St. o-Azoxybenzoesäure (gelöst als Na-Salz in Wasser) im Gemenge mit Azobenzol (gelöst in Toluol) erhaltbar. Trennen oder weiter reduzieren. 3 Mol. Hydrazotoluol liefern so den Wasserstoff zur Reduktion von 2 Mol. Nitrotoluol unter Bildung eines Moleküls Azoxytoluol, während jene selbst 3 Mol. Azotoluol liefern.

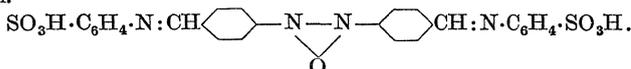
1787	DRP. 248 383 Umlagerung: Ber. 38, 2518	<p style="text-align: center;">Azoxybenzol-3, 9-dialdehyd</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{14}H_{10}N_2O_3 = 254.$ </div> <p>Herstellung nach Ber. 36, 3470 durch Reduktion von m-Nitrobenzaldehyd mit wässriger Eisenvitriollösung.</p>
1788	DRP. 77 563 Ber. 30, 1598	<p style="text-align: center;">Azoxybenzol-dicarbonssäure</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{14}H_{10}N_2O_5 = 286.$ </div> <p>Aus 30 T. p(-o-)Nitrobenzoesäure + 30 T. arseniger Säure + 500 T. Wasser + 44 T. Natronlauge. Amorphes, gelbes Pulver.</p>
1789	DRP. 83 525 E. P. 16 708/93 F. P. 216 954	<p style="text-align: center;">4, 10-Dinitro-azoxybenzol</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{12}H_8N_4O_5 = 288.$ </div> <p>p-Nitroanilin in verdünnter Natronlauge suspendieren, bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium versetzen, nach einigen Stunden die rotbraune Fällung absaugen, mit wenig Wasser waschen und evtl. mit verdünnter Salzsäure auskochen (Nitroanilinreste entfernen). Nur in Aceton und Chloroform leicht, in konz. Schwefelsäure braun löslich. Mit verdünnter Natronlauge und Kaliumsulfhydrat oder Zinnchlorür reduziert entsteht eine blaue Färbung, die erhitzt rasch grün, dann braun wird. Gibt in Spritlösung mit Natriumhydrosulfit gekocht + Natronlauge die Nitrolsäurereaktion (Ber. 18, 1136). Weiter reduziert resultiert ein Aminokörper, schließlich p-Phenylendiamin.</p>
1790	DRP. 44 045 A.P. 380 927—28 E. P. 9315/87 F. P. 184 549	<p style="text-align: center;">3, 9-Diamino-azoxybenzol</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{12}H_{12}N_4O = 228.$ </div> <p>13,4 T. m-Nitranilin, 1100 T. kochendes Wasser und 144 T. Natronlauge, siedend langsam mit 19 T. Zinkstaub versetzen. Gelben Niederschlag aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisieren. — Über die Herstellung von 2, 3-Dioxyazoxybenzol aus Bis-(p-toluolsulfonyl)-o, o'-dioxyazoxybenzol durch Verseifen der Acetonlösung mit kochender konz. Kalilauge und Ansäuern, ferner über Herstellung der letztgenannten Verbindung s. Ber. 50, 332.</p>
1791	DRP. 77 563	<p style="text-align: center;">Azoxybenzol-3, 9-disulfosäure</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{12}H_{10}N_2O_4 = 358.$ </div> <p>Wie [1788] aus 27 T. m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium + 18 T. arseniger Säure + 24 T. Natronlauge + 300 T. Wasser.</p>
1792	DRP. 44 045 und Zus.	<p style="text-align: center;">4, 10-Dimethyl-3, 9-diamino-azoxybenzol</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{14}H_{16}N_4O = 256.$ </div> <p>Wie [1790] aus 15,2 T. Nitrotoluidin vom Sch.-P. 107° (CH₃:NO₂:NH₂ = 1:4:2) oder aus jenem vom Sch.-P. 78° (CH₃:NO₂:NH₂ = 1:2:4). — Ebenso 2, 4, 8, 10-Tetramethyl-5, 11-diamino-azoxybenzol</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{16}H_{20}N_4O = 284.$ </div> <p>aus Nitroxylidin vom Sch.-P. 123°.</p>

1794 **DRP. 111 384**
Zusatz zu
DRP. 99 542



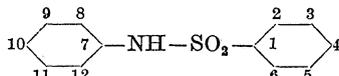
$$= C_{26}H_{20}N_4O = 404.$$

Heiße Lösung von 150 T. p-Nitrobenzyl-o-toluidin in 250 T. Sprit lösen und langsam eine Lösung von 10 T. Ätznatron in 100 T. Sprit zufließen lassen. Die beständig im Sieden erhaltene Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallbrei goldgelber Schuppen. Kalt filtrieren, **Azoxybenzyliden-o-toluidin** aus Benzol umkrystallisieren, Sch.-P. 185°. **p-Azoxybenzylidenanilin**, Sch.-P. 167°, **p-Azoxybenzyliden-p-toluidin**, Sch.-P. 180°, **p-Azoxybenzylidenxylydin**, Sch.-P. 165°. Alle durch verdünnte Mineralsäuren zerlegbar in **p-Aminobenzaldehyd** (aus Sprit umkrystallisiert, Sch.-P. 180°) und die betreffende Base. — **p-Azoxybenzylidenanilinsulfosäure**: 1 Mol. p-Nitrobenzylchlorid-o-sulfosäure + 6 Mol. Anilin sieden, abkühlen, + 6 Vol.-T. Sprit, sieden, festes Ätznatron und sofort 2 Vol.-T. Wasser zusetzen.



Aus Benzol gelbe Krystalle, Sch.-P. 185°—192°.

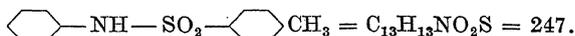
2. Benzolreste durch —N—S— verbunden.



4 CH ₃	1795	3 COOH—4 OH—10 O·R	1798
3 (NO ₂)NH ₂	1800	10 Cl—4 CH ₃ —8 NO ₂ —2 NO ₂ (NH ₂)(NR ₂)	1801
10 NH ₂	1804	4 CH ₃ —9 NH·SO ₂ ·(C ₆ H ₄ ·CH ₃)	1805
10 OH	1796	4 CH ₃ —10 CH ₃ —9 NH·SO ₂ ·(C ₆ H ₄ ·CH ₃)	1805
4 CH ₃ —9 NO ₂	1797	10 CH ₃ —NO ₂ —9 NH·SO ₂ ·C ₆ H ₅	1806
4 CH ₃ —10 NO ₂ (NH ₂)	1801	4 CH ₃ —10 NO ₂ —9 NH·SO ₂ ·(C ₆ H ₄ ·CH ₃)	1806
2 (4) CH ₃ —10 OH	1796	10 Cl—4 CH ₃ —12 NO ₂ —9 NH·SO ₂ ·(C ₆ H ₄ ·CH ₃)	1806
3 COOH—4 OH	897, 1798	4 CH ₃ —10 CH ₃ —12 NO ₂ —9 NH·SO ₂ ·(C ₆ H ₄ ·CH ₃)	1806
(8) 10 NO ₂ —(10) 8 O·R	1800, 1802	4 CH ₃ —9 NO ₂ —10 [(C ₆ H ₃ ·NO ₂)—NH·SO ₂ ·(C ₆ H ₄ ·CH ₃)]	1801
3 (NO ₂)NH ₂ —4 O·CH ₃	1800	4 CH ₃ —10 C ₆ H ₄ ·NH·SO ₂ ·(C ₆ H ₄ ·CH ₃)	1801
10 (8) Cl—4 CH ₃ —8 (10) NO ₂	1801, 1803	4 CH ₃ —10 N·C ₆ H ₄ ·O	1595
4 CH ₃ —10 (8) CH ₃ —8 (9) (10) NO ₂	1801, 1802		
4 CH ₃ —10 CH ₃ (Cl)(NO ₂)—9 NO ₂ (NH ₂)(NR ₂)	1801, 1802		
4 CH ₃ —8 C ₂ H ₅ —10 NO ₂	1802		
4 CH ₃ —8 (10) NO ₂ —10 (8) O·R	1802		

1795 **DRP. 157 859**

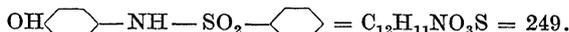
4-Methyl-phenylimidosulfobenzol



Aus aromatischen Basen und Benzol- oder p-Toluolsulfochlorid. Die Toluol- und Benzolsulfamide primärer Basen sind tiefgelb in Natronlauge löslich, jene primärer und sekundärer Basen sind ferner in Wasser unlöslich, leicht löslich in Benzol, Äther und Sprit.

1796 **DRP. 128 815**

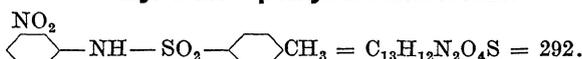
10-Oxy-phenylimidosulfobenzol



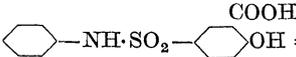
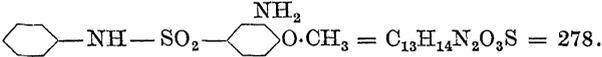
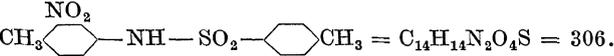
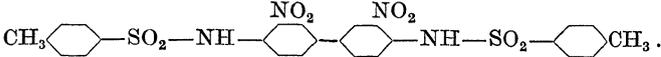
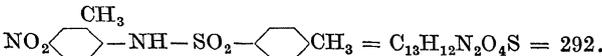
Aromatische Sulfochloride nach J. pr. 51, 438 mit p-Aminophenol (molekular) bei Gegenwart von Alkali in wässriger Lösung bei 60°—70° kondensieren. **Phenylsulfon-p-aminophenol** schmilzt bei 153°—154°, **o-Tolylsulfon-p-aminophenol** bei 144°.

1797 **DRP. 243 079**

4-Methyl-9-nitro-phenylimidosulfobenzol

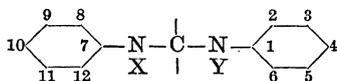


Kochen von 1 Mol. p-Toluolsulfochlorid mit 2 Mol. m-Nitroanilin. Sch.-P. 134°—135°. Gibt in viel Schwefelsäure nitriert [1179] **Tetranitroanilin**.

1798	DRP. 276 331 F. P. 466 236 DRP. 264 786	<p style="text-align: center;">Salicylsulfanilid  $= C_{13}H_{11}NO_5S = 293.$</p> <p>93 T. Anilin, 1000 T. Wasser, 140 T. kryst. Acetat als Emulsion mit 236,5 T. feinpulverigem Salicyl-p-sulfochlorid bei 40°—50° verrühren, überschüssige Salzsäure zusetzen, Krystalle absaugen, waschen. Aus stark verdünntem Alkohol weiße Nadeln, Sch.-P. 218°—220° unter Zersetzung. — Ebenso Salicylsulfo-p-phenetimid vom Sch.-P. 211°—212° aus p-Phenetidin. — Ähnlich wie das Salicylsulfochlorid verhält sich nach</p>
1799	Zus. DRP. 278 091	das aus 2-Oxynaphthalin-1-carbonsäure erhaltbare 2-Oxynaphthalin-1-carboxyl-6-sulfochlorid , das mit Ammoniak, Dimethylamin, Anilin, p-Aminosalicylsäure und Aminooxynaphthalindisulfosäuren analoge Körper bildet.
1800	DRP. 226 239	<p style="text-align: center;">3-Amido-4-methoxy-phenylimidosulfobenzol</p> <p style="text-align: center;"> $= C_{13}H_{14}N_2O_3S = 278.$</p> <p>Chlorid der o-Nitranisol-p-sulfosäure in das Anilid überführen, dieses reduzieren. — Ebenso das m-Aminobenzolsulfonanilid aus m-Nitrobenzolsulfochlorid, usw.</p>
1801	DRP. 135 016	<p style="text-align: center;">4, 10-Dimethyl-9-nitro-phenylimidosulfobenzol</p> <p style="text-align: center;"> $= C_{14}H_{14}N_2O_4S = 306.$</p> <p>m-Nitroaniline mit p-Toluolsulfochlorid kondensieren. — Z. B.: 15,2 T. o-Nitro-p-toluidin in Wasser suspendieren, im Wasserbade 20 T. p-Toluolsulfochlorid, nach einiger Zeit portionenweise noch 6 T. Soda zugeben, das abgeschiedene Produkt in verdünnter Natronlauge lösen und mit Salzsäure fällen. Sch.-P. 164°. Reduziert, z. B. mit Zinkstaub und Essig- oder Salzsäure, erhält man o-Amino-p-toluol-p-sulfaminotoluol, ein weißes Krystallpulver, das bei 160° schmilzt und aus den sauren oder alkalischen Lösungen mit Essigsäure oder Acetat fällbar ist. — Ebenso o-Dimethylamino-p-toluol-p-sulfaminotoluol, o-Nitro-(Amino-)p-toluol-p-sulfaminochlorbenzol, o-Dimethylamino-1-chlor-5-nitrobenzol-p-sulfaminotoluol, o-Nitro-(Amino-)p-chlorbenzol-p-sulfaminotoluol, o-Nitro-(Amino-)benzol-p-sulfaminotoluol. Schließlich die Körper der Diphenylreihe von Art des Di-p-toluol-p-sulfamino-m-nitro-(amino-)benzidins,</p> <p style="text-align: center;"></p> <p>das man aus m-Nitrobenzidin und 2 Mol. p-Toluolsulfochlorid über ein bei 164° schmelzendes Zwischenprodukt gewinnt. Die Aminoverbindung schmilzt bei 198°.</p>
1802	DRP. 157 859 A. P. 800 913 E. P. 6741/04 F. P. 339 566 Ber. 35, 1440	<p style="text-align: center;">4, 8-Dimethyl-10-nitro-phenylimidosulfobenzol</p> <p style="text-align: center;"> $= C_{13}H_{12}N_2O_4S = 292.$</p> <p>Man nitriert mit verdünnter warmer Salpetersäure, wobei p-Nitroverbindungen entstehen, die mit Schwefelsäure gespalten p-Nitroamine geben. — Z. B.: 26,1 T. p-Tolylsulfo-o-toluidinsulfamid fein gepulvert mit 200 T. Wasser und 42 T. Salpetersäure (22,5°) im Wasserbade 6—8 St. kochen, den Niederschlag absaugen und aus Wasser umkrystallisieren. Man erhält so p-Nitro-o-toluidin-p-sulfamid, Sch.-P. 174°, ebenso p-Nitrophenylsulfo-o-anisidid, Sch.-P. 181°, ferner p-Nitro-p-tolylsulfo-o-äthylanilid, Sch.-P. 170°, und andere p-Nitro-p-tolylsulfoaminoverbindungen mit Anilin (191°), o-Chloranilin (164°), p-Xylidin (185°), o-Amino-p-kresoläther (150°), 1-Naphthylamin (185°). Die Schmelzpunkte der gelb krystallisierenden Nitrokörper in Klammer.</p>
1803	DRP. 164 130 E. P. 27 497/04	<p>Wie [1802] mit Arylsulfamiden, deren p-Stellung nicht frei ist, Man erhält so o-Nitroderivate, die mit kalter Schwefelsäure (66°) gespalten o-Nitroamine geben. — Z. B.: 281,5 T. p-Tolylsulfo-p-chloranilid mit 1000 T. Wasser und 422 T. Salpetersäure (22,5°) 3 St. im Wasserbade auf 95° erwärmen, kalt filtrieren und aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 110°. Wie dieses o-Nitro-p-chlor-p-tolylsulfoanilid sind auch die Nitrotolylsulfamide von p-Phenetidin (94°), p-Toluidin (98°), 2-Naphthylamin (159°), Äthyl-p-toluidin (127°), ferner die o-Nitrophenylsulfamide des p-Toluidins (89°), p-Phenetidins (72°), 2-Naphthylamins (156°) erhaltbar.</p>

1804	DRP. 163 516 Zusatz zu DRP. 157 859 E. P. 7074/05	Wie [1802], jedoch statt in wässriger Lösung mit einem Mittel, das die zu nitrierende Substanz löst (Sprit, Benzol, Eisessig, Methylalkohol). Sehr gut rühren [1806]. — Die Nitroverbindungen geben reduziert 10-Aminosulfanilide . Vgl. Ann. 228, 240; Ber. 33, 3498.
1805	DRP. 158 662	<p>4, IV-Dimethyl-7, 9-dis-phenylsulfimidobenzol</p> <p style="text-align: center;">= C₂₀H₂₀N₂O₄S = 416.</p> <p>Aus m-Phenylendiamin und p-Toluolsulfochlorid nach Ber. 35, 315. — Ebenso das Ditoluol-p-sulfon-m-toluylendiamid vom Sch.-P. 192°—193°.</p>
1806	DRP. 166 600 — DRP. 157 859 DRP. 163 516	<p>4, IV-Dimethyl-10-nitro-7, 9-dis-phenylsulfimidobenzol</p> <p style="text-align: center;">= C₂₀H₁₉N₃O₆S = 461.</p> <p>Wie [1802] m-Diaminodiarylsulfodiamide (aus 1 Mol. Diamin und 2 Mol. Arylsulfochlorid) mit verdünnter Salpetersäure in wässriger Lösung oder nach [1804] nitrieren, wobei nur eine Nitrogruppe in p-Stellung zu einer Arylsulfamidgruppe in den Kern tritt. — Z. B.: 41,4 T. Di-p-tolylsulfo-m-phenylendiamin in 120 T. Spirit lösen, mit 40 T. Salpetersäure (22°) 15 St. unter Rückfluß kochen und das Nitrodi-p-tolylsulfo-m-phenylendiamin (Sch.-P. 169°) filtrieren. Mit Schwefelsäure (66°) gespalten entsteht 1-Nitro-2, 4-phenylendiamin. — Ebenso Nitrodi-p-tolylsulfo-m-toluylendiamin (Sch.-P. 169°), Nitrodiphenylsulfo-m-toluylendiamin (Sch.-P. 185°), Nitrodi-p-tolylsulfo-p-chlor-m-phenylendiamin (Sch.-P. 196°) u. a., aus denen man durch Spaltung mit Schwefelsäure Chlor-2, 4-diamino-5-nitrobenzol, 2, 4-Diamino-5-nitrotoluol usw. erhält.</p>

3. Zwei Benzolreste durch —N—C—N— verbunden.



a) Bindung —NX—CH₂—NY—.

1. X = H; Y = H.

Unsubstituiert	108, 1807	3 Cl—9 Cl—6 NO ₂ —12 NO ₂	1810
4 CH ₃ —10 CH ₃	1808	2 (3)(4) CH ₃ —8(9)(10) CH ₃ —5 NO ₂ —11 NO ₂	1811
2 COOH—8 COOH	1809	2 CH ₃ —8 CH ₃ —5 NH ₂ —11 NH ₂	796
2 NO ₂ —8 NO ₂	1811		

1807	DRP. 145 376	<p>Dis-phenyliminomethan</p> <p style="text-align: center;">= C₁₃H₁₄N₂ = 198.</p> <p>Einwirkungsprodukt von 1 Mol. Formaldehyd auf 2 Mol. Anilin bei Anwesenheit von evtl. nur sehr geringen Mengen Alkali. (Ber. 27, 1805.)</p>
1808	DRP. 156 760 Ann. 302, 349	<p>4,10-Dimethyl-dis-phenyliminomethan</p> <p style="text-align: center;">= C₁₅H₁₈N₂ = 226.</p> <p>Herstellung nach Ann. 302, 349 aus 30 T. p-Toluidin, gelöst in 100 T. Spirit mit 10 T. Formaldehyd. Man versetzt nach einigen Minuten mit Wasser bis zur Trübung und filtriert die abgeschiedenen, völlig reinen Krystalle.</p>

1809	DRP. 138 393 DRP. 117 924 Ann. 302, 349; 324, 118 Ber. 27, 1804; 28, 2810 J. pr. 36, 243	Dis-phenyliminomethan-2, 8-dicarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}) = \text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4 = 286.$ <p>27,2 T. feingepulverte Anthranilsäure in 54,4 T. Sprit suspendieren, 7,5 T. Formaldehyd (40%) einfließen lassen, mehrere Stunden kalt rühren, filtrieren, Niederschlag mit Sprit, dann mit Wasser waschen und aus Aceton umkrystallisieren, Sch.-P. 157°. Mit Säuren erhitzt erfolgt Umlagerung in die isomere Diaminodiphenylmethandicarbonsäure</p> $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})-\text{NH}_2.$
------	---	--

1810	DRP. 212 594 A. P. 932 626 DRP. 158 543	3, 9-Dichlor-6, 12-dinitro-dis-phenyliminomethan $\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2(\text{NO}_2)\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2(\text{NO}_2) = \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2 = 357.$ <p>345 T. 3-Chlor-6-nitro-1-aminobenzol als Paste (10%) mit 30 T. Formaldehyd (30%) im geschlossenen Gefäß auf 70°—80° erwärmen, solange diazotierbare Substanz vorhanden ist, kalt filtrieren, waschen und gelinde trocknen.</p>
------	--	--

1811	DRP. 158 543 A. P. 763 756 Ber. 25, 2762	2, 8-Dimethyl-5, 11-dinitro-dis-phenyliminomethan $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2(\text{CH}_3)\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2(\text{CH}_3) = \text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4 = 316.$ <p>30,5 T. 1, 2, 4-Nitrotoluidin (bzw. die Isomeren) als salzsaures Salz in Wasser eben lösen, langsam 8 T. Formaldehyd (40%) zusetzen und die gelben Krystalle aus Essigsäure und Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 230°. — Das Produkt aus o-Nitroanilin schmilzt bei 254°.</p>
------	---	---

2. X = C₂H₅; Y = C₂H₅.

Unsubstituiert 134

3. X = OH; Y = OH.

Unsubstituiert 1812

1812	DRP. 93 699 DRP. 87 972 Ber. 27, 1807	Dis-phenylhydroxylaminomethan $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 = 230.$ <p>Die Komponenten in neutraler Lösung vereinigen. Man erhält so aus 2 Mol. Phenylhydroxylamin und 1 Mol. Formaldehyd den Körper von der Zusammensetzung C₁₃H₁₄N₂O₂ in weißen Nadeln vom Sch.-P. 104°, der durch Erwärmen mit Säuren wieder gespalten wird.</p>
------	--	---

b) Bindung —NH—C=N—.

CN

Unsubstituiert 1813

2 (4) CH₃ 1814

2 (4) CH₃—8 (10) CH₃ 1814

1813	DRP. 115 169 F. P. 291 416 Ber. 13, 137	Phenylimino-phenylimidino-acetonitril $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{C}(\text{CN})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3 = 221.$ <p>7 T. Cyankalium (98%) + 20 T. Wasser + 30 T. Bleiweiß + 20 T. Thiocarbanilid + 50 T. Sprit langsam auf 50°—60° erwärmen, kalt verdünnen und kalt das Cyanid ausäthern. — Ebenso erhaltbar aus 20 T. Thiocarbanilid + 100 T. 40-prozentiger Paste von Bleicyanid, oder wie im 1. Beispiel statt mit Bleiweiß mit 60 T. Bleioxydpaste (67%). — Ebenso nach</p>
------	--	---

1814	Zus. DRP. 116 563 E. P. 6036/00 F. P. 291 416 Zus.	Hydrocyanarbo-di-o- und p-tolyimid mit 24 T. Di-o-(bzw. -p-)tolylthioharnstoff [1831]. Aus Sprit gelbliche Prismen vom Sch.-P. 107°, die p-Verbindung schmilzt bei 124°. — Ebenso Hydrocyanarbo-phenyl-o- und p-tolyimid aus Phenyl-o-(bzw. -p-)tolylthioharnstoff [Ber. 13, 137]. Sch.-P. 90°—91° bzw. 103°—104°.
------	---	--

c) Bindung $-\text{NH}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{N}-$.

Unsubstituiert 1815

1815	DRP. 113 848 F. P. 291 359 — Ann. 264, 118 Ber. 5, 251; 14, 499; 15, 709	Phenylimino-phenylimidino-acetaldoxim $\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{NH}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{10} = \text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O} = 239.$ $\text{H}:\text{C}:\text{NOH}$ <p>In ein 100° heißes Gemenge von 14 T. salzsaurem Hydroxylamin + 60 T. Wasser + 90 T. Anilin vorsichtig portionenweise 33 T. Chloralhydrat eintragen (jeweilige heftige Reaktion abwarten), das gelbe, zweiseichtige Gemisch kalt in 500 T. Eiswasser + 120 T. Natronlauge (40°) gießen, das Anilin und alkaliumlösliche Nebenprodukte wegäthern, Rückstand mit Essigsäure ansäuern, ausäthern und das rückbleibende, gelbe, langsam erstarrende Öl direkt zur Isatinbereitung verwenden oder zur Reinigung in Essigsäure (40%) lösen, verdünnen, filtrieren und das Filtrat mit Soda fällen. Gelbliches, krystallinisches, leicht, in konz. Schwefelsäure rötlich-gelb, warm blaviolett, bei 100° gelbrot lösliches Pulver vom Sch.-P. 131°—132°.</p>
------	---	--

d) Bindung $-\text{NH}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{N}-$.

Unsubstituiert 1816

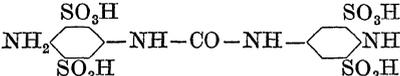
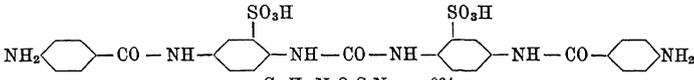
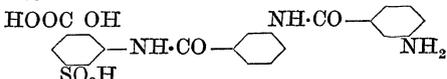
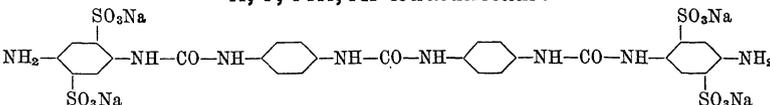
2 (4) CH_3 -[(8) (10) CH_3]. 1817

1816	DRP. 113 978 E. P. 15 497/99 F. P. 291 416	Phenylimino-phenylimidino-thioacetamid $\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{NH}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{10} = \text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S} = 255,3.$ $\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ <p>Dieses Thiamid entsteht aus 20 T. des Acetonitriles [1813] und 50 T. gelber Schwefelammoniumlösung bei 25°—35°. Nach 2—3 Tagen das citronengelbe Pulver filtrieren. Aus Sprit goldgelbe Prismen vom Sch.-P. 161°—162°. Zur Bereitung der Schwefelammoniumlösung leitet man 3 T. Schwefelwasserstoff in 45 T. Ammoniak (21%) und löst 2,5 T. Schwefel in der farblosen Lösung. — Nach</p>
1817	Zus. DRP. 115 464	geben die homologen Hydrocyanarbo-dialphylimide [1814], ebenso verarbeitet, ähnliche Thiamide: $\text{C}_6\text{H}_{10}-\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{N}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}_6\text{H}_{10}}$ $\text{CS}\cdot\text{NH}_2$

e) Bindung $-\text{NX}-\text{CO}-\text{NY}-$.1. $\text{X} = \text{H}$; $\text{Y} = \text{H}$.

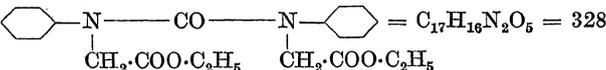
4 (NO ₂)NH ₂ —10 (NO ₂)NH ₂	1818, 1819
3 NH ₂ —9 NH ₂	1820
2 CH ₃ —8 CH ₃ —5 NH ₂ —11 NH ₂	1820
4 NH ₂ —10 NH ₂ —3 NH ₂ ·COCH ₃ —9 NH ₂ ·COCH ₃	1821
3 NO ₂ —9 NO ₂ —2 OH—8 OH	1822
4 (NO ₂)NH ₂ —10 (NO ₂)NH ₂ —3 SO ₃ H—9 SO ₃ H	1823
2 Cl—6 Cl—8 Cl—12 Cl—4 NH ₂ —10 NH ₂	1824
3 NH ₂ —9 NH ₂ —4 OH—10 OH—5 SO ₃ H—11 SO ₃ H	1824
4 NH ₂ —10 NH ₂ —3 SO ₃ Na—5 SO ₃ Na—9 SO ₃ Na—11 SO ₃ Na	1825
4 NH ₂ ·CO·[C ₆ H ₄ —(NO ₂)NH ₂] ₂ —10 NH ₂ ·CO·[C ₆ H ₄ ·(NO ₂)NH ₂] ₂ —2 SO ₃ Na—8 SO ₃ Na	1826
4 10 (NH ₂ ·CO·NH ₂ ·[C ₆ H ₂ ·(NH ₂)·(SO ₃ Na) ₂] ₂	1829

1818	Anm. F. 34857, Kl. 12 o 25. 7. 12 Höchst	4,10-Dinitrodiphenylharnstoff
		$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{—NH—CO—NH—C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 = \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_5 = 302.$ <p>Aus 2 Mol. p-Nitroanilin und 1 Mol. Phosgen.</p>
1819	DRP. 47 902 Ann. 293, 377	4, 10-Diamino-diphenylharnstoff
		$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{—NH—CO—NH—C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 = \text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O} = 242.$ <p>Herstellung nach Ber. 10, 1297 aus Diphenylharnstoff durch Nitrieren und Reduzieren.</p>
1820	DRP. 146 914	2, 8-Dimethyl-5, 11-diamino-diphenylharnstoff
		$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{—NH—CO—NH—C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}_2 = \text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O} = 270.$ <p>12,2 T. m-Toluyldiamin in warmem Wasser lösen, 14,5 T. Acetat zugeben, Phosgen einleiten, Niederschlag absaugen und mit warmem Wasser auswaschen. Sch.-P. über 300°. — Ebenso m-Phenylendiaminharnstoff und 1, 3-Naphthylendiamin-6-sulfosäureharnstoff.</p>
1821	DRP. 166 680 E. P. 26 351/04 F. P. 350 352	4, 10-Diamino-3, 9-dis-acetylimino-diphenylharnstoff
		$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}\cdot\text{COCH}_3)\text{—NH—CO—NH—C}_6\text{H}_3(\text{NH}\cdot\text{COCH}_3)\text{NH}_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_3 = 356.$ <p>In eine Lösung von 16,5 T. Acettriaminobenzol und 15 T. Soda in 400 T. Wasser Phosgen einleiten, bis die Base verschwunden ist, filtrieren, waschen und trocknen. Farbloses, unlösliches Pulver, Sch.-P. über 300°.</p>
1822	Anm. F. 13 250, Kl. 12. 4. 2. 01 Höchst	3, 9-Dinitro-2, 8-dioxy-diphenylharnstoff
		$\text{O}_2\text{N}\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{—NH—CO—NH—C}_6\text{H}_3(\text{HO})\text{NO}_2 = \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_7 = 346.$ <p>o-Aminophenol in o-Stellung zur OH-Gruppe negativ substituiert, bei Gegenwart von Alkalien mit Phosgen behandeln.</p>
1823	DRP. 140 613 F. P. 311 339	4, 10-Diamino-diphenylharnstoff-3, 9-disulfosäure
		$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})\text{—NH—CO—NH—C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})\text{NH}_2 = \text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_7\text{S}_2 = 402.$ <p>24 T. p-Nitroaminobenzol-m-sulfosäure [918] in Wasser + 5,5 T. Soda lösen und Phosgen einleiten, bis eine mineralische Probe sich nicht mehr diazotieren läßt. Bis zum Schluß muß genügend Soda vorhanden und die Temperatur muß so hoch sein, daß keine Ausscheidung erfolgt. Schwach ansäuern, die Paste bzw. Lösung in kochendes Wasser + 75 T. Eisenspäne eintragen, filtrieren, den Eisenrückstand mit Soda auskochen, filtrieren, das Filtrat mit Salzsäure fällen und die farblosen Nadeln filtrieren. — Analog verarbeitet man p-Phenylendiaminmonosulfosäure.</p>
1824	DRP. 263 658 DRP. 140 613 DRP. 277 528	2, 6, 8, 12-Tetrachlor-4, 10-diamino-diphenylharnstoff
		$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_3\text{—NH—CO—NH—C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_3\text{NH}_2 = \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{OCl}_4 = 380.$ <p>In eine wässrige Lösung von 21 T. salzsaurem 2, 6-Dichlor-p-phenylendiamin unter 20° Phosgen einleiten, zeitweise Acetat zusetzen, daß die Flüssigkeit nicht sauer wird, wenn das Amin verschwunden ist, filtrieren und gut waschen. Gibt eine schwer lösliche gelbe Diazoverbindung. — Nach</p>
		DRP. 231 448 ebenso der Harnstoff aus 1, 3-Diamino-4-phenol-5-sulfosäure.

1825	DRP. 286 752 — DRP. 160 170 DRP. 140 613	4, 10-Diamino-diphenylharnstoff-3, 5, 9, 11-tetrasulfosäure  $= C_{13}H_{14}N_4O_{13}S_4 = 562.$
<p>In die wässrige Lösung von 268 T. p-Phenylendiamindisulfosäure [920] und 160 T. calcinierter Soda zwischen 0° und 10° bei zeitweiliger Neutralisierung der freiwerdenden Salzsäure Phosgen einleiten. Die als Natriumsalz aussalzbare Tetrasulfosäure enthält die Sulfogruppen in m-Stellung zum Harnstoffrest und gibt eine intensiv orangegelbe Tetrazoverbindung.</p>		
1826	DRP. 250 342 — F. P. 426 201	IV, X-Diamino-4, 10-dis-benzoylimino-diphenylharnstoff-2, 8-disulfosäure  $= C_{27}H_{22}N_6O_8S_2Na_2 = 664.$
<p>75 T. Na-Salz der Diaminodiphenylharnstoffdisulfosäure in 800 T. heißem Wasser + 20 T. Soda lösen, mit 50 T. geschmolzenem p-Nitrobenzoylchlorid 1/2 St. rühren, das Benzoylprodukt direkt mit 200 T. Eisen und 100 T. Essigsäure in 1/2 St. reduzieren, sodaalkalisch filtrieren und das Na-Salz der Diaminobenzoyldiaminodiphenylharnstoffdisulfosäure</p> $CO \begin{cases} NH \cdot C_6H_3 \cdot SO_3Na \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \\ NH \cdot C_6H_3 \cdot SO_3Na \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \end{cases}$ <p>aussalzen oder direkt auf die Faser aufziehen und weiter mit β-Naphthol entwickeln. — Ebenso reagiert die Diaminostilbendisulfosäure.</p>		
1827	DRP. 291 351	<p>Ähnliche Harnstoffe und Thioharnstoffe gewinnt man durch Einleiten von Phosgen in die mit kryst. Natriumacetat versetzte, mit Soda neutralisierte Lösung des sauren Natronsalzes der durch Einwirkung von m-Nitrobenzoylchlorid auf m-Aminobenzoylaminosulfosalicylsäure erhaltenen Säure der Konstitution</p> 
<p>Statt Phosgen einzuleiten kann man sich auch seiner polymolekularen Modifikationen, z. B. des Hexachlordimethylcarbonates bedienen.</p>		
1828	Anm. F. 33 534, Kl. 12o. 24. 4. 13 Höchst.	<p>p-Aminobenzoyl-p-phenyldiaminsulfosäure in Gegenwart salzsäurebindender Mittel mit Phosgen behandeln.</p>
1829	DRP. 281 449	IV, X-Diamino-4, 10-dis-phenylcarbimino-diphenylharnstoff-II, V, VIII, XI-tetrasulfosäure  $= C_{27}H_{22}N_6O_{16}S_4Na_4 = 879.$
<p>Nitrophenylharnstoffchlorid mit p-Phenylendiamindisulfosäure kondensieren, die erhaltene Nitroverbindung reduzieren, in Wasser lösen, bei Alkaligenwart Phosgen einleiten.</p>		

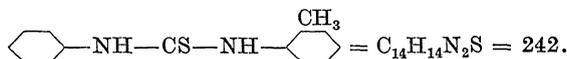
2. X = CH₂·COOH(R); Y = CH₂·COOH(R) .

Unsubstituiert 1830

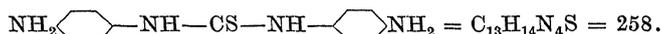
1830	DRP. 121 198	Diphenylharnstoff-ν, ν'-dis-essigsäureäthylester  $= C_{17}H_{16}N_2O_5 = 328.$
<p>179 T. Phenylglycinäthylester im Wasserbade schmelzen, 25 T. Chlorkohlenoxyd einleiten, Produkt mit Wasser aufnehmen. Das salzsaure Salz des verwendeten Esters scheidet sich aus, der Carbonyldiphenylglycinester bleibt geschmolzen. Sch.-P. 57°.</p>		

f) Bindung —NH—CS—NH—.

2 (4) CH ₃	1831
2 (4) CH ₃ —8 (10) CH ₃	1831
4 (NO ₂)NH ₂ —10 (NO ₂)NH ₂	1832, 1833, 1835
4 NH·COCH ₃ —10 NH·COCH ₃	1835
3 NO ₂ —9 NO ₂ —5 NH·(C ₆ H ₄ ·OH)—11 NH·(C ₆ H ₄ ·OH)	1740
3 NH ₂ —9 NH ₂ —5 NH·(C ₆ H ₄ ·OH)—11 NH·(C ₆ H ₄ ·OH)	1742
3 NO ₂ —9 NO ₂ —5 NH·(C ₆ H ₃ ·COOH·OH)—11 NH·(C ₆ H ₃ ·COOH·OH)	1740—1742
3 NO ₂ —9 NO ₂ —5 NH·(C ₆ H ₃ ·OH·SO ₃ H)—11 NH·(C ₆ H ₃ ·OH·SO ₃ H)	1740—1742
4 COOH—10 COOH—3 NO ₂ —9 NO ₂ —5 NH·(C ₆ H ₄ ·OH)—11 (C ₆ H ₄ ·OH)	1740—1742
3, 9 [CO·NH·C ₆ H ₄ ·CO·NH·C ₆ H ₃ (SO ₃ H) ₂] ₂	1836
Naphthalinthioharnstoff	2913, 2944

1831 **DRP. 116 563****2-Methyl-diphenylthioharnstoff**

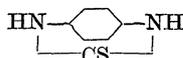
Herstellung nach Ber. 13, 137 aus Anilin und o- bzw. p-Tolylenföhl durch Stehenlassen in Spritlösung. — Ebenso **2, 3-Dimethyl-diphenylthioharnstoff** aus o- bzw. p-Toluidin und Schwefelkohlenstoff.

1832 **DRP. 58 204****4, 10-Diamino-diphenylthioharnstoff**

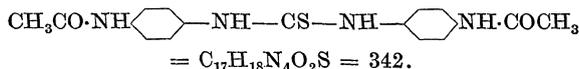
432 T. p-Phenylendiamin in Sprit oder nach

1833 **Zus.**
DRP. 60 152
Ann. 221, 28

in Methylalkohol, Amylalkohol, Chloroform usw. gelöst, mit 76 T. Schwefelkohlenstoff unter Rückfluß siedend, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung beendet ist. Kalt die Krystalle filtrieren, wiederholt mit siedendem Sprit, dann mit heißem Wasser waschen. Aus siedendem Wasser umkrystallisieren, Sch.-P. 195°. In Säuren leicht löslich. Lösungen geben unlösliche, krystallisierte Pikrate und Sulfate. Daneben entsteht der neutrale Thioharnstoff.

1834 **DRP. 69 785**

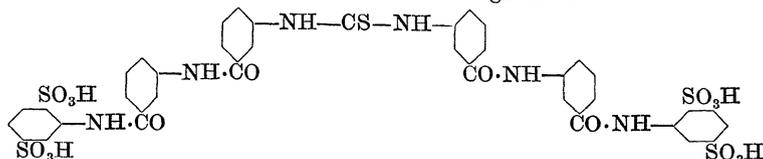
Die p-Nitroamine in Spritlösung + 1 Mol. Alkali + überschüssigem Schwefelkohlenstoff erwärmt geben **Dinitrodialkylthioharnstoffe**, die dann reduziert werden. In Wasser schwer, in Mineralsäuren leicht löslich. Durch Säureüberschuß werden die Benzolabkömmlinge wieder ausgefällt.

1835 **DRP. 127 466****4, 10-Dis-acetylimino-diphenylthioharnstoff**

1 T. p-Aminoacetanilid + 20 T. Sprit + 1 T. Schwefelkohlenstoff unter Rückfluß kochen, wenn die Schwefelwasserstoffentwicklung beendet ist, kalt filtrieren. In Äther, Benzol, Säuren unlöslich. Aus Eisessig weiße Nadeln vom Sch.-P. 239°—240°. Unter Druck bei 120° mit verdünnter Natronlauge verseift, erhält man den in Wasser schwer löslichen **Diaminodiphenylsulfoharnstoff**, Sch.-P. 195° [1832], und einen sehr leicht löslichen Körper, der sich an der Luft rot färbt, vom Sch.-P. 130°.

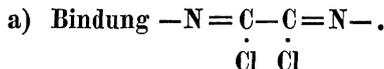
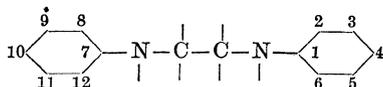
1836 **DRP. 291 351**

Ähnliche Thioharnstoffe, z. B. der Konfiguration



gewinnt man durch Kochen von 58,3 T. mit Soda neutral gelöstem saurem Natriumsalz der m-Aminobenzoyl-m-aminobenzoylanilin-2, 5-disulfosäure mit dem gleichen Volumen Alkohol, 30—40 T. Schwefelkohlenstoff und 1—2 T. Schwefel unter Rückfluß bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung. Man filtriert dann nach Abdestillieren der Lösungsmittel vom Schwefel und fällt den Thioharnstoff mit Kochsalz aus.

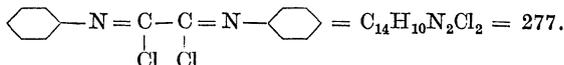
4. Zwei Benzolreste durch —N—C—C—N— verbunden.



Unsubstituiert 1837
2 (3) (4) CH₃—8 (9) (10) CH₃. 1837

1837 **DRP. 193 633**

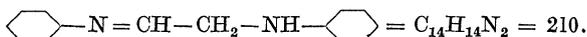
Ann. 279, 181
Ber. 12, 1065;
13, 527;
14, 740

Dis-phenylimidino-oxaldichlorid

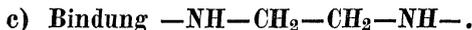
Aus Diphenyl- bzw. Dityloxadimid durch Kochen mit Phosphor-pentachlorid in Benzol- oder Toluollösung. Di-, o-, m-, p-tolyloxalimid-chloride schmelzen bei 131°, 72° bzw. 107°. Die Diphenylverbindung schmilzt bei 115°.



Unsubstituiert 1838

1838 **DRP. 40 839****α-Phenylimino-β-phenylimidino-äthan**

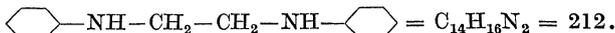
Chloräthylidenanilin [135] mit 2 Äquiv. Anilin auf 140°—150° erhitzen. Eigenschaften wie [135]. Aus heißem Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 103°.



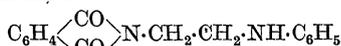
Unsubstituiert 1839
2 CH₃—8 CH₃. 1839
2 COOH—8 COOH 1840

1839 **DRP. 47 762**

J.-Ber. 1859, 388

Dis-phenyliminoäthan

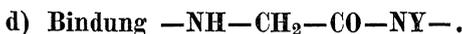
15 T. β-Anilidoäthylphthalimid



mit 10 Vol.-T. konz. Salzsäure 3 St. kochen. Dickes Öl. S.-P. 262°—264°. (J.-Ber. 1859, 388 und Ber. 22, 2224.) — Analog gewinnt man nach M. f. Ch. 7, 231 und Ber. 23, 2031 Äthylen-o-dityloamin.

1840 **DRP. 83 056****Dis-phenyliminoäthan-2, 8-dicarbonensäure**

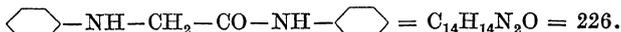
Aus Anthranilsäure + Äthylenbromid mit oder ohne Lösungsmittel. In Wasser fast unlöslich. Aus Nitrobenzol umkrystallisieren, Sch.-P. unter Zersetzung 231°.



1. Y = H.

Unsubstituiert 1841
8 CO · NH₂. 1842

1841 Anm. V. 7742,
Kl. 12q. 22. 11. 10
Vaniček

Phenylimino-acetphenylimid

Wasserfreie Chloressigsäure (1 Mol.) als Dampf in 3 Mol. kochendes Anilin einleiten, das Anilid abscheiden, mit Alkali verseifen und die Phenylglycinlösung eindampfen oder mit Salzsäure fällen. Vgl. ferner die Herstellung nach [109] und [98].

1842	DRP. 135 638	Phenylimino-acetphenylimid-8-carbonsäureamid $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—CH}_2\text{—CO—NH—C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2 = 269.$ Aus Chloracetanilid und Aminobenzamid. Sch.-P. 185°.
------	---------------------	--

2. Y = CH₂·COOH.

Unsubstituiert	1843
2 CH ₃ —8 CH ₃	1843

1843	DRP. 141 749	<i>ν</i>-Phenyliminoacetyl-phenyliminoessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—CH}_2\text{—CO—N(CH}_2\text{COOH)—C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3 = 284.$
	J. pr. 40, 432 Ber. 22, 1803	
Herstellung des Phenylglycinphenylglycids nach J. pr. 40, 432 und Ber. 22, 1803 aus Bromacetylphenylglycin und Anilin bzw. aus Diphenyldiazidihydropiazin. — Ebenso 2, 3-Dimethyl-<i>ν</i>-phenyliminoacetyl-phenyliminoessigsäure nach J. pr. 38, 307 aus Di- <i>o</i> -(<i>p</i> -tolyl)diazidihydropiazin.		

e) Bindung —NH—CO—CO—NH—.

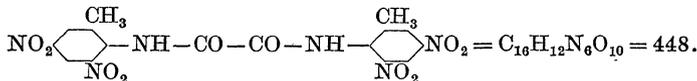
2 CH ₃ —8 CH ₃	1844	2 NO ₂ —8 NO ₂ —SO ₃ H—SO ₃ H	1847
SO ₃ H—SO ₃ H	1845	2 CH ₃ —8 CH ₃ —4 NO ₂ —6 NO ₂ —10 NO ₂	
4 CH ₃ —10 CH ₃ —3 NH ₂ —9 NH ₂	1846	—12 NO ₂	1848
4 NO ₂ —6 NO ₂ —10 NO ₂ —12 NO ₂	1848		

1844	DRP. 262 327	2, 8-Dimethyloxal-disphenylimid $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{—NH—CO—CO—NH—C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 = 252.$
	Ber. 10, 1129	
Gleiche Mengen <i>o</i> -Toluidin und Oxalsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzen, Schmelze kalt pulvern, mit Sprit und verdünnter Salzsäure waschen; aus Toluol oder Eisessig Nadeln vom Sch.-P. 211°.		

1845	DRP. 65 212	Oxal-disphenylimid-disulfosäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—CO—CO—NH—C}_6\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array} \right. = \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Na}_2 = 444.$
	Lit. wie [533]	
24 T. Oxanilid mit 144 T. Schwefelsäure (66°) im Wasserbade sulfieren wie [533]. Leicht aussalzbar, wurde nicht kristallisiert erhalten, zerfällt an der Luft, namentlich in der Wärme in kleine Krystallaggregate.		

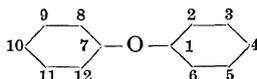
1846	DRP. 156 177	4, 10-Dimethyl-3, 9-diaminoxal-disphenylimid $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{—NH—CO—CO—NH—C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{—CH}_3 = \text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_2 = 298.$
	Ann. 153, 132; 268, 321 Ber. 3, 221; 35, 185; 33, 2364	
Berechnete Mengen <i>m</i> -Toluyldiamin und Oxalsäure auf 100° bis 225° erhitzen, bis das Gewicht des abdestillierten Wassers der Theorie entspricht. Gelbliches Pulver, Sch.-P. 180°—220° je nach der Abscheidungsart und Reinheit. Gibt eine Tetrazoverbindung.		

1847	DRP. 65 212	2, 8-Dinitro-oxal-disphenylimid-disulfosäure $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{—NH—CO—CO—NH—C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array} \right. = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Na}_2 = 534.$
	Lit. wie [533]	
Die 40°—50° warme Sulfierungsmasse von Oxanilid und Schwefelsäure [533] allmählich bei gewöhnlicher Temperatur mit Salpeter- oder Salpeter-Schwefelsäure nitrieren. Mit Wasser fällen, aussalzen. Wird mit Ätzalkalien tiefrot.		

1848 **DRP. 74 058****2, 8-Dimethyl-4, 6, 10, 12-tetranitro-oxal-diphenylimid**

Oxal-o-toluid mit heißer, rauchender Salpetersäure, oder Schwefelsäure + Salpetersäure nitrieren. In organischen Lösungsmitteln fast unlöslich, in Eisessig kaum löslich. Sch.-P. über 300°. — Aus Oxalanilid ebenso **Tetranitrooxanilid**.

VII. Benzolreste durch —O— und Ketten verbunden, die mit —O— beginnen.



1. Bindung —O—.

Unsubstituiert	1849, 1850	2 CH ₃ —8 NH ₂ —10 SO ₃ H	1856
2 (3) (4) CH ₃	1849, 1850	10 NO—2 NO ₂ —4 NO ₂	1859
2 COOH	1851, 1852	2 NO ₂ —4 NO ₂ —6 NO ₂	1863
2 O-CH ₃	1850	4 NO ₂ —6 NO ₂ —2 SO ₃ H	1861
Br—Br	1853	4 NH ₂ —10 NH ₂ —2 SO ₃ H	1861
4 Cl—2 NO ₂	1854	2 OH—5 OH—11 OH	1862
4 (8) (10) Cl—8 (2) (4) NH ₂	1855, 1856	8 CH ₃ —10 NO—2 NO ₂ —4 NO ₂	1860
2 (3) (4) CH ₃ —8 (9) (10) CH ₃	1850	2 NO ₂ —4 NO ₂ —6 NO ₂ —10 NO ₂	1863
2 (4) CH ₃ —8 COOH	1852	4 NO ₂ —10 NO ₂ —3 SO ₃ H—6 SO ₃ H	1861
2 (3) (4) CH ₃ —8 (10) NH ₂	1856	2 OH—5 OH—8 OH—9 OH	1862
2 NO ₂ (NH ₂)—4 SO ₃ H	1857	2 NO ₂ —4 NO ₂ —6 NO ₂ —8 NO ₂ —10 NO ₂	1863
4 NH ₂ —3 (10) SO ₃ H	1858	2 NO ₂ —4 NO ₂ —6 NO ₂ —8 NO ₂ —10 NO ₂	1863
SO ₃ H—SO ₃ H	1858	—11 (12) NO ₂	1863
4 Cl—8 Cl—10 NO ₂	1854	4 NH ₂ —10 O-(C ₆ H ₄ -IV NH ₂)	1865
2 (4) Cl—8 (10) Cl—4 (2) NH ₂	1855	9 (10) (11) subst.—4 NH·C ₆ H ₃ ·(NO ₂) ₂ (NH ₂) ₂	1737, 1738
4 Cl—2 NH ₂ —9 (10) CH ₃	1855		

1849 **DRP. 58 001****Diphenyläther** = C₁₂H₁₀O = 170.

Ber. 23, 3705

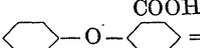
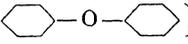
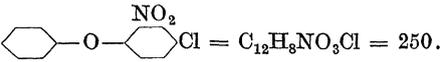
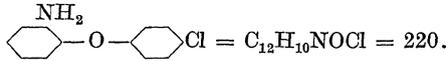
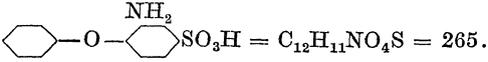
10 T. Anilin in 100 T. Wasser + 30 T. Salzsäure lösen, mit 7,5 T. Nitrit in 15 T. Wasser diazotieren, Diazoverbindung mit je 30 T. Phenol 3-mal durchschütteln, die Phenolauzüge in kleinen Mengen in einem mit einem Kühler versehenen Gefäße in der Wärme zersetzen, Wasser abziehen, Rückstand destillieren. Zwischen 200°—350° gehen die Produkte der Reaktion über. Diese in 30 T. Toluol warm lösen, mehrere Male mit warmer Natronlauge (5%) durchschütteln, Toluollösung fraktioniert destillieren; der Phenoläther geht zwischen 240° und 290° über (Ber. 3, 747), rein S.-P. 255°—258°. — Die Natronlauge mit Salzsäure fällen, Niederschlag durch Destillation oder Umkrystallisierung aus Eisessig reinigen. Man gewinnt so das bekannte **p-Oxydiphenyl**, Sch.-P. 165°, S.-P. 300°. (Ann. 209, 308.) In der salzsauren Mutterlauge ist **o-Oxydiphenyl** enthalten, aus Petroläther harte Krystalle, Sch.-P. 67°, S.-P. 270°. — Ebenso: **Phenyl-o- und p-tolyläther**, S.-P. 263° bzw. 278°; **Phenyl-1-naphthyläther**, Sch.-P. 50°, S.-P. 340°; **p-Oxyphenyl-o-tolyl**, S.-P. 300°; **p-Oxyphenyl-p-tolyl**, Sch.-P. 155°, S.-P. 330°; **p-Oxyphenyl-1-naphthyl**, S.-P. 370°; **o-Oxyphenyl-p-tolyl**, S.-P. 280°.

1850 **DRP. 269 543**

E. P. 9797/13

Ber. 29, 1446;
30, 739

Aus trockenen Phenolaten in den betreffenden Phenolen gelöst, mit Chlorbenzol ohne Katalysatoren. — 470 T. Phenol mit 560 T. Kalilauge (50%) zur Trockne dampfen, das Phenolat in 450 T. Phenol lösen, mit 1120 T. Chlorbenzol im Autoklaven 10—20 St. auf 200°—220° erhitzen, zur Neutralisierung des Phenols die nötige Menge Kalilauge zusetzen, den Chlorbenzolrest und Diphenyläther mit Dampf übertreiben und den Rückstand durch wiederholte Destillation reinigen. Ausbeute 622 T. reines Produkt vom Sch.-P. 28°, S.-P. 115°—116° (7 mm). — Ebenso **p-, o- und m-Kresylphenyläther** aus p-, o- bzw. m-Kresol, S.-P. 122°—123° bzw. 120°—121° bzw. 120°—121° (je bei 7 mm) und **Gua-jakylphenyläther**.

1851	DRP. 150 323 Ber. 21, 502; 37, 853	Diphenyläther-2-carbonsäure  = C ₁₃ H ₁₀ O ₃ = 214. Wie [370, 1604]. 20 T. o-chlorbenzoesaures Kali in 80 T. Phenol lösen, mit 0,1 T. Kupferbronze oder -pulver kochen, mit Dampf aus der grünen Lösung das Phenol entfernen, den rückbleibenden Äther in Soda lösen und mit Salzsäure fällen. Sch.-P. 113°. — Oder nach
1852	Zus. DRP. 158 998 F. P. 347 734	In die Schmelze von 3,5 T. Natriumphenolat, 4 T. Phenol und 5 T. o-chlorbenzoesaurem Kalium bei 120° 0,1 T. Kupferpulver eintragen, auf 180°—190° erhitzen, der entstandenen Krystallmasse mit einem Lösungsmittel das Phenol entziehen, den Rückstand mit Schwefelsäure zersetzen und aus Benzol und Ligroin umkrystallisieren. Sch.-P. 113°. — Ebenso: o- und p-Kresyläther-o-carbonsäure mit 4,7 T. o-(p-)Kresol und 3,8 T. o-(p-)Kresolnatrium, Sch.-P. der Äthersäuren 130° bzw. 117°; ferner 2-Naphtholäther-o-carbonsäure , Sch.-P. 121°, aus 6,1 T. 2-Naphthol, 5 T. 2-Naphtholnatrium und o-chlorbenzoesaurem Kali.
1853	DRP. 248 655 Bromieren von Diphenyläther nach Ann. 159, 210.	Dibrom-diphenyläther  } Br ₂ = C ₁₂ H ₈ OBr ₂ = 328.
1854	Anm. F. 26 723, Kl. 12q. 9. 12. 09 Elberfeld	4-Chlor-2-nitro-diphenyläther  = C ₁₂ H ₈ NO ₃ Cl = 250. 2-Nitro-1, 4-dichlorbenzol mit Phenolen oder 4-Nitro-1, 2-dichlorbenzol (ebenso o- oder p-Nitrochlorbenzol) mit Halogenphenolen bei Gegenwart von Alkalien im Überschuß des Phenols oder in einem Verdünnungsmittel erhitzen. — Über vom Phenyloxyanilin C ₆ H ₅ -O-C ₆ H ₄ -NH ₂ ableitbare Azofarbstoffe siehe Bull. Soc. Chim. 1912, 1014.
1855	DRP. 216 642 Ber. 29, 1446	4-Chlor-8-amino-diphenyläther  = C ₁₂ H ₁₀ NOCl = 220. o- oder p-Nitrochlorbenzol auf Halogenphenole oder -kresole oder: 2-Nitro-1, 4-dichlorbenzol (4-Nitro-1, 2-dichlorbenzol) auf Phenole oder Kresole einwirken lassen, Produkte reduzieren. Man erhält so: o-Amino-p-chlorphenyläther , aus verdünntem Sprit, Sch.-P. 45°; o-Amino-p-chlorphenyl-m-tolyläther , destilliert S.-P. 210° (17 mm), Sch.-P. 43,5°; o-Amino-p-chlorphenyl-p-tolyläther , aus verdünntem Sprit, Sch.-P. 55,5°; o-Amino-o'-chlorphenyläther , S.-P. 197° (23 mm); o-Amino-p'-chlorphenyläther , S.-P. 208° (26 mm); o-Amino-p-chlorphenyl-o'-chlorphenyläther , S.-P. 219° (20 mm); o-Amino-p-chlorphenyl-p'-chlorphenyläther , aus verdünntem Sprit, Sch.-P. 65°; p-Amino-o'-chlorphenyläther , aus Sprit, Sch.-P. 82,5°; p-Amino-p'-chlorphenyläther , aus Sprit, Sch.-P. 100°; p-Amino-o-chlorphenyl-p'-chlorphenyläther , aus Ligroin, Sch.-P. 74°. — Die Äther geben zumeist mit Oleum (20%) oder Monohydrat Sulfosäuren. Weitere Eigenschaften im Original. — Ebenso werden die nicht halogenisierten Aminophenyläther allgemein erhalten nach
1856	DRP. 220 722 E. P. 24 487/09 F. P. 408 225	durch Reduktion der Kondensationsprodukte von Nitrohalogenbenzolen mit Phenolen. — So wurden erhalten: o-Aminophenyl-o'-, -m'-, -p'-tolyläther , S.-P. 196° (23 mm), 204° (34 mm), 193° (20 mm); p-Aminophenyl-o'-, -m'-, -p'-tolyläther , Sch.-P. 62°, 79°, 121,5° und aus o-Kresol und o-Nitrochlorbenzolsulfosäure die o-Aminophenyl-o'-tolyl-p-sulfosäure , die aus Wasser in weißen Blättern krystallisiert.
1857	DRP. 156 156	2-Amino-diphenyläther-4-sulfosäure  = C ₁₂ H ₁₁ NO ₄ S = 265. o-Nitrochlorbenzolsulfosaures Natrium und Phenolnatrium einige Zeit in wässriger Lösung erhitzen und das Produkt reduzieren. Weiße, glänzende Blätter der freien Säure, die in Wasser schwer löslich sind. Die isomere 4-Aminophenyläther-10-sulfosäure erhält man nach
1858	DRP. 169 357 E. P. 9325/05	durch langsames Erwärmen von p-Aminophenyläther mit konz. Schwefelsäure auf 80°—100°. Die Sulfogruppe ist im nicht-amidierten Kern. Schließlich die 4-Aminophenyläther-3-sulfosäure in folgender Weise: 186 T.

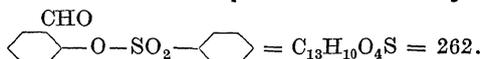
p-Aminophenyläther in wenig Wasser suspendieren, 100 T. konz. Schwefelsäure zugeben, bei 100° eintrocknen, die Masse 12 St. bei 180° backen, in Wasser + 110 T. Soda lösen und den unveränderten Äther z. B. mit Benzol entfernen. Das Na-Salz in heißem Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat mit Salzsäure zersetzt, gibt die freie Sulfosäure. Aus Wasser feine Blättchen. Charakteristisches Kupfersalz. Das Na-Salz ist schwer löslich, noch schwerer die Erdalkalisalze. — Phenyläther selbst gibt mit konz. H₂SO₄ bei 100° **Diphenyläther-disulfosäure**. In jedem Kern ist je eine Sulfogruppe.

1859	DRP. 144 765 Ber. 37, 1516	2, 4-Dinitro-10-nitroso-diphenyläther $\text{NO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 = \text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_6 = 241.$ 1 T. Nitrosophenol, 1,1 T. Acetat, 1,7 T. 1, 2, 4-Chlordinitrobenzol nacheinander in 10 T. Sprit bei 50° lösen. Die Krystallausscheidung ist nach 12 St. beendet. Filtrieren und mit wenig Sprit, verdünnter Sodälösung und Wasser waschen, Sch.-P. 165° (= Chinonoxim-2, 4-dinitrophenyläther O: C ₆ H ₄ : N—O—C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂). — Nach
1860	Zus. DRP. 148 280	erhält man aus Nitroso-o-kresol ebenso den Toluchinonoximdinitrophenyläther vom Sch.-P. 154°. — Über Dinitrophenyläther des 3-Chlor-4-aminophenols und 4-Aminophenols siehe Ber. 37, 1516.
1861	DRP. 192 891 Ber. 29, 1446	4, 10-Diamino-diphenyläther-2-sulfosäure $\text{NH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S} = 280.$ p-Nitrochlorbenzolsulfosäure und p-Nitrophenolnatrium bzw. seine Sulfosäure kondensieren und die Nitrogruppen reduzieren.
1862	DRP. 95 565 DRP. 101 607 Ber. 30, 1464; 30, 2563	2, 5, 9-Trioxo-diphenyläther $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4 = 218.$ 10,8 T. Benzochinon (15,8 T. 1- oder 2-Naphthochinon) und 12 T. Resorein (13 T. Pyrogallol) kurze Zeit auf 130° erhitzen (oder in Spiritlösung mit 50 T. Schwefelsäure (50%) im Wasserbade erwärmen), bis die Schmelze farblos ist. Im Vakuum destillieren bzw. nach Wasserzusatz filtrieren. Farblose Krystalle; die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft grün bis blau oder braun.
1863	DRP. 81 970 DRP. 281 053	2, 4, 6, 8, 10-Pentanitro-diphenyläther $\text{NO}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_0(\text{NO}_2)_5 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_0(\text{NO}_2)_5 \text{---} \text{NO}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_{11} = 395.$ 1 T. Tri- und Tetranitrophenyläther (aus Trinitrochlorbenzol + Phenol- bzw. Nitrophenolalkali) in konz. Schwefelsäure lösen, mit je 5 T. Salpetersäure und Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur nitrieren, in Wasser gießen, weißes Krystallpulver aus Eisessig umkrystallisieren; glänzende Nadeln, Sch.-P. 210°. In Wasser unlöslich, in Sprit schwer, in Aceton leicht löslich.
1864	DRP. 281 053	2, 4, 5, 8, 10, 11-Hexanitro-diphenyläther $\text{NO}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_0(\text{NO}_2)_6 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_0(\text{NO}_2)_6 \text{---} \text{NO}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_{13} = 440.$ Di-, Tri-, Tetra- und Pentanitrosubstitutionsprodukte des Diphenyläthers, die in jedem der beiden Kerne mindestens eine Nitrogruppe in m-Stellung zum Sauerstoff enthalten, in der Wärme weaternitrieren. — Produkt ist neutral, auch bei längerem Lagern bei höherer Temperatur beständig und schmilzt bei 296°. Das symmetrische Hexanitroprodukt (Anhydrid der Pikrinsäure) ist nur sehr schwer erhaltbar.
1865	DRP. 178 803 E. P. 9695/06 F. P. 365 582	4, IV-Diamino-10-phenoxy-diphenyläther $\text{NH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH}_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 = 292.$ Einwirkungsprodukt von trockenem Hydrochinonkalium auf p-Nitrochlorbenzol reduzieren. — Aus Sprit Nadeln, Sch.-P. 170°. In organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich und mit konz. Salzsäure fällbar.

2. Bindung —O—SO₂—.

2 CH ₃	1866	4 CH ₃ —8 NO ₂	1869
4 CH ₃	576	10 CHO—8 OH	1868
8 (9) (10) CH ₃	1866	8 NO ₂ —10 NO ₂	1869
8 CHCl ₃	465	2 (4) CH ₃ —8 NO ₂ —10 NO ₂	1869
8 (9) (10) CHO	1866, 1867	4 CH ₃ —5 NO ₂ —10 NO ₂	576
4 CH ₃ —8 CHO	1867	2 CH ₃ —8 NH ₂ —10 SO ₃ H ₂	1869

1866 **DRP. 162 322**
A. P. 765 597
F. P. 338 908

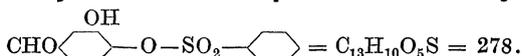
Benzolsulfosäure-phenolester-8-aldehyd

C. Bl. 1900, I, 543 500 T. **Benzolsulfosäure-o-kresolester** (erhalten aus Benzolsulfochlorid und Kresol in verdünnter wässriger Natronlauge) mit 800 T. Schwefelsäure (70—80%) und 300 T. Braunsteinpulver im Wasserbade anwärmen. Selbsterwärmung auf 100°. Nach 4—5 St. mit 900 T. Wasser verdünnen, Öl abheben, mit kalter Sodaauslösung (Überschuß) verrühren und aus dem Filtrat mit Salzsäure den Esteraldehyd (Sch.-P. 130°) fällen. Rohprodukt mit 250 T. Bisulfitlauge (40°) verrühren, die Bisulfitverbindung des Aldehydesters in Wasser lösen, nach Abtrennung des unveränderten Kresolesters mit Säure oder Alkali zerstören, die ölige, bald erstarrende Masse absaugen und waschen und den **Salicylaldehydbenzolsulfosäureester** aus Sprit umkrystallisieren (Sch.-P. 55°). — Ebenso werden die Benzol- und Toluolsulfosäureester der beiden anderen Kresole verarbeitet. Den **Salicylaldehyd-p-toluolsulfosäureester** gewinnt man ferner nach

1867 **DRP. 185 547**

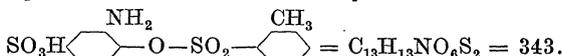
durch Behandlung des Salicylaldehydes als Na-Verbindung mit p-Toluolsulfochlorid in wässriger Lösung bei 70°—75°, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Aus Ligroin oder Benzol umkrystallisieren. Sch.-P. der Körper zwischen 60° und 70°. — Vgl. [576].

1868 **DRP. 76 493**

8-Oxy-benzolsulfosäure-phenolester-10-aldehyd

400 T. Protocatechualdehyd in 10 000 T. Wasser lösen, mit Eis kühlen, Lösung von 510 T. Benzolsulfochlorid in 5000 T. Äther zusetzen, langsam unter starkem Rühren die Lösung von 730 T. Natronlauge (15% Ätznatron) in 5000 T. Wasser zufließen lassen. Nach Verschwinden des Sulfochlorides dieselbe Menge Natronlauge zusetzen, Äther entfernen, alkalische Lösung mit Salzsäure fällen. Allmählich erstarrendes Öl.

1869 **DRP. 195 226**

2-Methyl-8-amino-benzolsulfosäure-phenolester-10-sulfosäure

C. 1900, I, 543
Ber. 34, 241;
41, 1870
DRP. 194 951 21,4 T. o-nitrophenolsulfosaures Natrium und 10,6 T. Soda in 400 T. Wasser lösen, bei 60°—70° 19,1 T. p- oder o-Toluolsulfochlorid eintragen, stark rühren, kalt das Na-Salz des p- bzw. o-Toluolsulfosäure-2-nitro-4-sulfo-phenolesters filtrieren und die NO₂-Gruppe reduzieren. — Ebenso **Benzolsulfosäure-2, 4-dinitrophenolester** aus Benzolsulfochlorid und 2, 4-Dinitrophenol und **p-Tolylsulfosäure-o-nitrophenolester** aus p-Toluolsulfochlorid mit o-Nitrophenol.

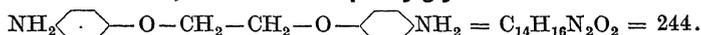
3. Bindung —O—CO—O—.

4 CH ₃ —10 CH ₃	812	2 C : Cl ₃ —8 C : Cl ₃	458
2 CH ₂ :Cl—8 CH ₂ :Cl	458	2 OR—8 OR	658
2 CH:Cl ₂ —8 CH:Cl ₂	458	4 CH ₃ —10 CH ₃ —2 NO ₂ —8 NO ₂	812

4. Bindung —O—CH₂—CH₂—O—.

4 NH ₂ —10 NH ₂	1870
4 N·Pyraz.—10 N·Pyraz.	1871

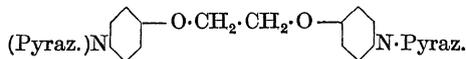
1870 **DRP. 47 301**

4, 10-Diamino-diphenylglykoläther

Aus p-Aminophenol-(p-Nitrophenol-)äthylenäther (J. pr. 27, 206). Äthylendis-nitrophenyläther gewinnt man durch Erhitzen von 2 Mol. Nitrophenolnatrium mit 1 Mol. Äthylenbromid im Rohr auf 140°.

1871 **DRP. 289 290**

Diaminodiphenyläthylenäther-Pyrazolonderivate



Wie [1212] aus dem Hydrazin des Diaminodiphenyläthylenäthers mit Acetessigester.

5. Bindung —O·SO·O—.

Unsubstituiert 1872

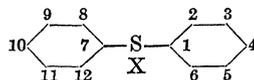
1872 **DRP. 303 033**

Diphenylsulfid $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{SO}_3 = 234.$

In 11,9 T. Thionylechlorid und 30 T. Schwefelkohlenstoff unter Kühlung die Mischung von 18,8 T. Phenol, 16 T. Pyridin und 100 T. Schwefelkohlenstoff langsam zutropfen lassen, vom Pyridinsalz filtrierte CS₂-Lösung abdunsten, zurückbleibende Flüssigkeit 2 St. bei 50° unter 12—15 mm Druck im Vakuum behandeln, dann im selben Vakuum bei 185° destillieren. Wasserhelle, leicht brechende Flüssigkeit. — Ebenso **Ditolylsulfid**, **Dinaphthylsulfid** und deren Halogenderivate.

VIII. Benzolreste durch —S— und Ketten verbunden, die mit —S— beginnen.

1. Bindung —SX—



a) X = unsubstituiert.

4 OH(O-R)	1873	4 NH ₂ —10 NH ₂ —2 SO ₂ H—8 SO ₃ H	1880
12 COOH	1873	2 OH—5 OH—8 OH—11 OH	1881
4 Cl—10 Cl	1874	4 Cl—10 Cl—2 OH—5 OH—8 OH—11 OH	1881
4 CH ₃ —10 OH	1873	3 CH ₃ —5 CH ₃ —9 CH ₃ —11 CH ₃ —2 NH ₂	2233
8 COOH—NO ₂	1875	—8 NH ₂	
3 COOH—4 OH	1873	5 CH ₃ —11 CH ₃ —2 NH ₂ —4 NH ₂ —8 NH ₂	1882
4 NO ₂ (NH ₂)—10 NO ₂ (NH ₂)—2 SO ₃ H	1880	—10 NH ₂	
2 CHO—8 CHO—4 NO ₂ —10 NO ₂	1876	2 NO ₂ —4 NO ₂ —6 NO ₂ —8 NO ₂ —10 NO ₂	1883
4 CHO—10 CHO—2 NO ₂ —8 NO ₂	1876	—12 NO ₂	
2 NO ₂ —4 NO ₂ —8 NO ₂ —10 NO ₂	1877, 1878	2 NH ₂ —4 NH ₂ —5 NH ₂ —8 NH ₂ —10 NH ₂	1884
2 NH ₂ —4 NH ₂ —8 NH ₂ —10 NH ₂	1879	—12 NH ₂	
4 NO ₂ —10 NO ₂ —2 SO ₃ H—8 SO ₃ H	1880		

1873 **DRP. 147 634**

4-Oxy-diphenylsulfid $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{S} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{OH} = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OS} = 202.$

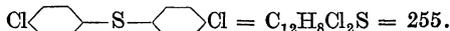
92 T. Phenol + 138 T. Benzolsulfinsäure 1—2 St. im Wasserbade erwärmen, Dampf einleiten, solange das Destillat die Phenolreaktion mit Eisenchlorid gibt, Rückstand ausäthern, das erhaltene Gemenge des Oxyulfides und hochsiedender Öle mit Natriumäthylat und Jodmethyl esterifizieren und fraktioniert destillieren. Bei 180°—185° unter 12 mm Druck geht **Oxydiphenylsulfidmethyläther** als lauchartig riechendes Öl über. Mit konz. Salzsäure bei 180° verseift, erhält man Oxydiphenylsulfid als bräunliches Öl. — Einfacher wird es in reiner Form durch Destillation des Rohöles mit überhitztem Dampf gewonnen. — Aus Salicylsäure und Benzolsulfinsäure ebenso **Oxydiphenylsulfidcarbon-säure** (Sch.-P. 168°), mit p-Toluolsulfinsäure: **Oxyphenyltolylsulfid**, usw. — Über die Bildung der **Phenylthiosalicylsäure**



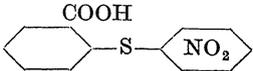
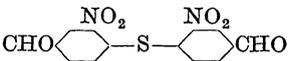
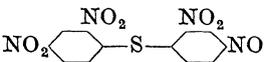
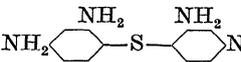
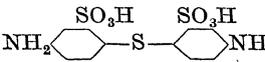
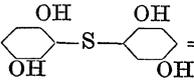
aus Thiophenolnatrium und o-chlorbenzoesaurem Kali siehe Ber. 37, 4526.

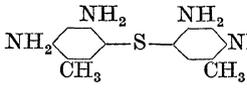
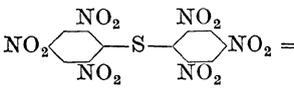
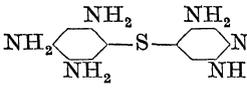
1874 **DRP. 248 655**

4, 10-Dichlor-diphenylsulfid



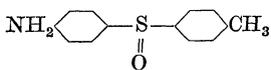
Im Thioanilin die Aminogruppen über die Diazoverbindung durch Chlor ersetzen.

1875	Anm. F. 28 890 Kl. 12 q 14. 7. 10 Elberfeld	<p style="text-align: center;">Nitro-diphenylsulfid-8-carbonsäure</p> <p style="text-align: center;">  $= C_{15}H_9NO_4S = 275.$ </p> <p>Thiosalicylsäure in wässriger Lösung mit Halogennitrobenzolen erhitzen.</p>
1876	DRP. 219 839	<p style="text-align: center;">2, 8-Dinitro-diphenylsulfid-4, 10-dialdehyd</p> <p style="text-align: center;">  $= C_{14}H_8N_2O_6S = 332.$ </p> <p>37,1 T. 4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd in 100 T. Sprit lösen, bei 70° eine Lösung von 50 T. Natriumthiosulfat in 150 T. Wasser zugeben, 45 Min. kochen und die gelben Krystalle heiß filtrieren. Aus Eisessig schwefelgelbe Krystalle vom Sch.-P. 195°. — 4, 10-Dinitro-2, 8-benzaldehydsulfid (aus Eisessig, Sch.-P. 297°) bildet sich ebenso aus 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd, jedoch erst nach mehrstündigem Erhitzen.</p>
1877	DRP. 94 077 Ber. 18, 331; 29, 2362	<p style="text-align: center;">2, 4, 8, 10-Tetranitro-diphenylsulfid</p> <p style="text-align: center;">  $= C_{12}H_6N_4O_8S = 366.$ </p> <p>Lösung von 20,4 T. Chlordinitrobenzol (1, 2, 4) in 50 T. Sprit in eine siedende Lösung von 25 T. Natriumthiosulfat in 75 T. Wasser einfließen lassen. Nach 1/2 St. filtrieren, waschen und trocknen. — Oder:</p>
1878	DRP. 144 464 Ann. 197, 75	<p>40 T. o, p-Dinitrochlorbenzol unter Wasser bei 60° schmelzen, mit einer 60° warmen Lösung von 150 T. Schwefelnatrium in 200 T. Wasser 2 St. auf 80°—90° erwärmen, filtrieren und waschen. In Wasser, Sprit, Benzol oder Ligroin unlöslich, in kochenden, verdünnten Säuren zum Teil löslich.</p>
1879	DRP. 86 096 Ber. 3, 849; 17, 2658	<p style="text-align: center;">2, 4, 8, 10-Tetraamino-diphenylsulfid</p> <p style="text-align: center;">  $= C_{12}H_{14}N_4S = 246.$ </p> <p>10,8 T. m-Phenylendiamin in 80 T. Sprit lösen, mit 6,4 T. Schwefel unter Rückfluß kochen, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung beendet ist. Sprit abdestillieren, den öligen Rückstand in verdünnter Salzsäure lösen, filtrieren und aus dem Filtrat mit Soda die Base ausfällen. Nur in Aceton, Eisessig oder Essigäther leicht löslich. Aus Aceton + Sprit grüngelbe Nadeln, Sch.-P. 73°. Das salzsaure Salz ist leicht, das Sulfat schwer löslich.</p>
1880	DRP. 210 564 Ber. 39, 611 DRP. 192 890	<p style="text-align: center;">4, 10-Diamino-diphenylsulfid-2, 8-disulfosäure</p> <p style="text-align: center;">  $= C_{12}H_{12}N_2O_6S_2 = 376.$ </p> <p>25,7 T. p-nitrothiophenolsulfosaures Natrium in konz. Lösung mit der zur Thio-phenolatbildung nötigen Menge Natronlauge und der Lösung von 26 T. p-chlornitrobenzolsulfosaurem Natrium in 100 T. Wasser 3—4 St. unter Rückfluß kochen. Kalt krystallisiert das Na-Salz der Dinitrodiphenylsulfiddisulfosäure als gelbes Pulver aus. Filtrieren, in alkalischer Lösung mit Zinkstaub kochen, die entfärbte Lösung filtrieren, das Filtrat ansäuern und die grauen Krystalle der Thioanilindisulfosäure filtrieren. Mit p-Nitrothiophenol (15,5 T.) entsteht ebenso die Thioanilinmonosulfosäure.</p>
1881	DRP. 175 070	<p style="text-align: center;">2, 5, 8, 11-Tetraoxy-diphenylsulfid</p> <p style="text-align: center;">  $= C_{12}H_{10}O_4S = 250.$ </p> <p>Hydrochinonmercaptane [966] und Chinon in molekularen Mengen in indifferenten Lösungsmitteln in Reaktion bringen. Das erhaltene Dihydrochinonmonosulfid bildet farblose Krystalle vom Sch.-P. 227°—229°. Das Mono-Na-Salz des Hydrochinonmercaptans gibt mit Jod das Dihydrochinondisulfid vom Sch.-P. 183°. — Ebenso gibt das Di-Na-Salz des Hydrochinondimercaptans mit Jod die entsprechende Verbindung als gelbes, hochschmelzendes Krystallpulver. — Analog die Sulfide aus Chlorhydrochinonmercaptanen.</p>

1882	DRP. 86 096 Lit. wie [1879]	5, 11-Dimethyl-2, 4, 8, 10-tetraamino-diphenylsulfid  $= C_{14}H_{18}N_4S = 274.$ Wie [1879]. Sch.-P. 145°. Kleine Warzen.
1883	DRP. 275 037 DRP. 94 077	2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexanitro-diphenylsulfid  $= C_{12}H_4N_6O_{12}S = 456.$ 100 T. 1-Chlor-2, 4, 6-trinitrobenzol mit 19 T. Magnesiumcarbonat und 400 T. Sprit siedend, allmählich 50 T. Natriumthiosulfat (nur 1 Mol.!) zugeben, das krystallinische Produkt abschleudern und mit Sprit, verdünnter Salzsäure und Wasser waschen. Ausbeute 90%. Sprengstoff.
1884	DRP. 86 096 Lit. wie [1879]	2, 4, 5, 8, 10, 11-Hexaamino-diphenylsulfid  $= C_{12}H_{16}N_6S = 276.$ Wie [1879]. Wurde nicht krystallinisch erhalten. Der Bildungsweise nach (Kochen mit Schwefel in Spritlösung) dürfte ein Diphenylsulfidderivat vorliegen.

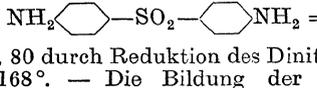
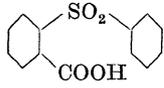
b) X = 0.

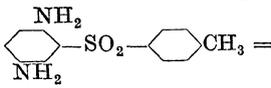
4 CH₃—10 NH₂ 1885

1885	DRP. 269 779 F. P. 441 044 Ber. 36, 107	4-Methyl-10-amino-diphenylsulfoxyd  $= C_{13}H_{13}NOS = 231.$ 1 T. p-Toluolsulfinsäure mit 4 T. Anilin im Wasserbade durch 4-stündiges Erwärmen kondensieren. Dampf einleiten, Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisieren.
------	--	---

c) X = O₂.

12 COOH	1886	10 CH ₃ —2 NH ₂ —5 NR ₂	1887
4 NH ₂ —10 NH ₂	1886	2 NO ₂ —4 NO ₂ —8 NO ₂ —10 NO ₂	1888
4 CH ₃ —10 NH ₂ ·R	93	2 NO ₂ —4 NO ₂ —6 NO ₂ —8 NO ₂ —10 NO ₂	
4 CH ₃ —8 NH ₂ —11 NH ₂	1887	—12 NO ₂	1888

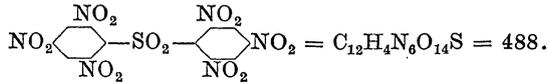
1886	DRP. 61 826	4, 10-Diamino-diphenylsulfon  $= C_{12}H_{12}N_2O_2S = 248.$ Herstellung nach Ber. 9, 80 durch Reduktion des Dinitrosulfobenzids mit alkoholischem Schwefelammon. Sch.-P. 168°. — Die Bildung der Diphenylsulfon-o-carbonsäure  aus o-Toluolsulfochlorid und Benzol mittels AlCl ₃ oder aus o-Chlorbenzoesäure, Benzolsulfinsäure und Kupferpulver ist in Ber. 38, 725 beschrieben.
------	--------------------	---

1887	DRP. 282 214 DRP. 64 908	Diaminomethylidiphenylsulfone  $= C_{13}H_{14}N_2O_2S = 262.$ Lösung von 22 T. p-Phenylendiamin in 100 T. Salzsäure (20°) und 750 T. Wasser mit der Lösung von 35,6 T. p-toluolsulfinsäurem Natrium in 750 T. Wasser vereinigen,
------	------------------------------------	---

langsam 300 T. 20proz. Eisenchloridlösung zulaufen lassen, das abgeschiedene **2, 5-Di-amino-10-methyldiphenylsulfon** filtrieren, mit angesäuertem Salzwasser waschen, zur Reinigung als Chlorhydrat in heißem saurem Wasser lösen, filtrieren, mit Acetat fällen. Schwefelgelbe Krystalle aus Wasser vom Sch.-P. 124°, in Alkohol leicht löslich. — Ebenso **2-Amino-5-dimethylamino-10-methyldiphenylsulfon** aus 17,2 T. p-Aminodimethyl-anilinchlorhydrat, 250 T. Eis, 12 T. Salzsäure (20°), 17,8 T. toluolsulfinsaurem Natron in 350 T. Wasser, oxydiert mit 12 T. Natriumbichromat in 50 T. Wasser bei 3°; Sch.-P. 173° (aus Spirit). Ferner **2-Amino-5-diäthylamino-10-methyldiphenylsulfon** und andere Abkömmlinge.

1888 Anm. S. 37 505,
38 176, 39 061
Kl. 12 c.
27. 10. u. 15.12.13
Carbonit

2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexanitro-diphenylsulfon



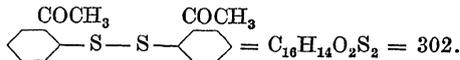
Hexanitrodiphenylsulfid [1883] in Salpetersäure oder anderen Säuren suspendieren und mit Chromsäure oder Mangansauerstoffverbindungen oxydieren. — **Tetranitrooxy-sulfobenzid (DRP. 114529)** wird nach Ber. 11, 1668 gewonnen.

2. Bindung —S—S—.

2 COCH ₃ —8 COCH ₃	1889	2 NO ₂ —8 NO ₂ —4 NH ₂ —10 NH ₂	1894
2 COOH—8 COOH	1890	2 NH ₂ —8 NH ₂ —5 NR ₂ —11 NR ₂	1893
2 (4) NH ₂ —8 (10) NH ₂	1891	2 OH—5 OH—8 OH—11 OH	1881
4 NR ₂ —10 NR ₂	1891	3 Cl—9 Cl—5 CH ₃ —11 CH ₃ —2 COOH	
4 COOH—10 COOH—3 OH—9 OH	1892	8 COOH	1012

1889 **DRP. 198 509**
A. P. 893 499
E. P. 4541/08
F. P. 387 178

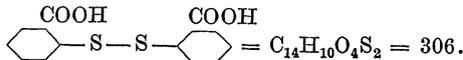
2, 8-Diacetyl-diphenyldisulfid



o-Aminoacetophenon diazotieren und die Diazogruppe gegen SH ersetzen. Nicht unzersetzt flüchtige Öle. Das erhaltene **o-Acetylthiophenol** (S.-P. im Vakuum 124°—126°) oxydiert sich an der Luft zu dem farblosen **Dithiodi-o-diacetophenon**.

1890 Anm. B. 48 616,
Kl. 12q. 25. 3. 09
Badische
Ber. 32, 1150

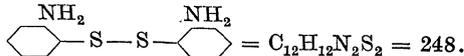
Diphenyldisulfid-2, 8-dicarbonsäure



o-Diazobenzoessäure in wässriger Lösung auf Sulfoantimoniate oder -arseniate oder -stannate einwirken lassen [510].

1891 **DRP. 120 504**

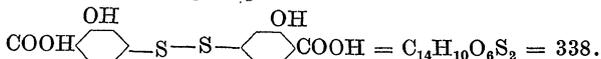
2, 8-Diamino-diphenyldisulfid



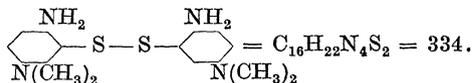
Herstellung nach Ber. 12, 2363; 27, 2813. Bei gemäßigter Einwirkung von 3 At. Schwefel auf 2 Mol. Anilin entsteht neben recht viel säureunlöslichem Harz die o-Verbindung (aus Spirit, Sch.-P. 93°). Aus 100 T. Anilin, 50 T. seines salzsauren Salzes und 45 T. Schwefel erhält man in 6—7 St. bei 175° vorwiegend **p-Diaminodiphenylsulfid**, bei Gegenwart von Wasser **p-Diaminodiphenyldisulfid** (100 T. Anilin, 50 T. Salzsäure von 36%, 35 T. Schwefel innerhalb 3 St. auf 150° erhitzen; 6 St. sieden). — **4, 10-Di-dimethylaminodiphenyldisulfid** gewinnt man nach Ber. 19, 1570.

1892 **DRP. 46 413**
und Zusatz
DRP. 51 710
A. P. 416 318

Dioxy-diphenyldisulfid-dicarbonsäure



Gleiche Moleküle Salicylsäure und Chlorschwefel längere Zeit auf 120°—150° erhitzen, bis die Salzsäureentwicklung beendet ist. In Soda lösen, mit Salzsäure fällen, harzige bis feste Masse aus wässriger Lösung mit Kochsalz als Na-Salz fällen. Dieses, mit kochendem Spirit behandelt, gibt das auch in Wasser leicht lösliche Na-Salz der Dithiosäure II. Das schwer lösliche Salz I bleibt zurück; die Mutterlauge eingedampft gibt noch Salz II als hygroskopische, graue, sehr leicht lösliche Masse. Freie Säure I trocknet bei 150° zu schwefelgelbem, zerreiblichem Pulver, II ebenso schon bei 100°.

1893 **DRP. 45 839**Lit. wie [931]
Über **Disulfone**
siehe Ber. 49, 2593**2, 8-Diamino-5, 11-dis-dimethylamino-diphenyldisulfid**

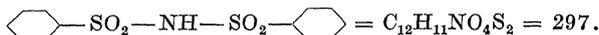
1. 10 T. Thiosulfosäure [931] in 50 T. Wasser und 20 T. Natronlauge (1,24) lösen, 24 St. kalt stehenlassen oder schwach erwärmen. — Oder 2. 10 T. Thiosulfosäure mit 220 T. Wasser und 34 T. Salzsäure (1,142) 1 St. (bis Schwefeldioxydentwicklung beendet) auf 100° erwärmen, filtrieren, kalt mit Acetat oder Soda fällen. Zur Reinigung das Produkt 1 oder 2 in Äther (oder Benzol, Schwefelkohlenstoff usw.) lösen, mit Chlorkalium trocknen, solange sich dieses färbt, rein-gelbe Lösung mit Schwefelsäure (oder Salz-, Oxal-, Pikrinsäure usw.) schütteln. Aus den sauren Lösungen fällt mit Alkali das Disulfid ölig aus. In Krystallen wurden nur das Pikrat und das Rhodanat erhalten. — Ebenso: **p-Amino-diäthylanilindisulfid** aus 11,2 T. Aminodiäthylanilinthiosulfosäure [932]. — Nach

1894 **Zus.**
DRP. 47 374Lit. wie [931]
Ann. 215, 40

gibt die alkalische Lösung der obigen Thiosulfosäure mit Schwefelammonium ebenfalls das Bisulfid, das, in Benzollösung stengelassen, in dünne, gelbe Prismen des Supersulfides übergeht. Sch.-P. 97°. In Sprit und Chloroform leicht, in Petroläther schwer löslich. Gibt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid oxydiert das Methylenrot, reduziert das Mercaptan, mit Schwefeldioxyd die Thiosulfosäure. — Über die Entstehung von **4, 10-Diamino-2, 8-dinitrodiphenyldisulfid** aus Dinitrorhodanbenzol siehe Z. f. Farbenind. 1906, 357.

3. Bindung —SO₂—NH—SO₂—.

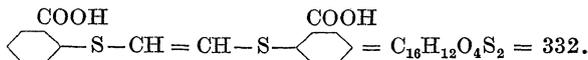
Unsubstituiert	1895
4 CH ₃	1895
4 (2) CH ₃ —10 (8) CH ₃	1895

1895 **DRP. 125 390****Dibenzolsulfoimid**

Aus Benzolsulfochlorid und Benzolsulfamidnatrium. Langsam erstarrendes Öl. — In derselben Form erhaltbar: **4-Methyl-dibenzolsulfoimid** aus 179 T. p-Toluolsulfamidnatrium und 176 T. Benzolsulfochlorid und **4, 10-Dimethyl-dibenzolsulfoimid**: 42 T. p-(o-)Toluolsulfamidnatrium mit 38 T. p-(o-)Toluolsulfochlorid auf 180° erhitzen, die Schmelze mit Wasser extrahieren, den Rückstand mit Sodalösung vom unveränderten unlöslichen Amid befreien und das Filtrat mit Salzsäure fällen. Das harzige, später kristallinisches **Di-p-(o-)toluolsulfoimid**, das in Wasser schwer, in Sprit leicht löslich ist, filtrieren. Die o-Verbindung kristallisiert schwerer, wird mit Äther verrieben fest und ist aus Sprit in Nadelchen erhaltbar.

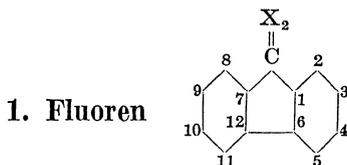
4. Bindung —S—CH = CH—S—.

2 COOH—8 COOH	1896
-------------------------	------

1896 **DRP. 237 773**
F. P. 385 044**Bismethinthiosalicylsäure**

15,3 T. Dithiosalicylsäure und 13,5 T. Ätzkali in 50 T. warmem Sprit lösen, unter Rückfluß 8 T. Dichloräthylen zufließen lassen, 10—12 St. im Wasserbade erhitzen, das K-Salz der **Acetylen-bis-thiosalicylsäure** absaugen und in der Lösung mit Salzsäure die freie Säure fällen. — Ebenso aus der mit einer wässrigen Lösung von 3,5 T. Schwefel in 27 T. Schwefelnatrium bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung umgesetzten Diazoanthranilsäure oder aus der Rhodan- oder Xanthogenbenzoesäure mit Alkali und Dichloräthylen.

IX. Zwei Benzolreste durch Fünfringe verbunden.

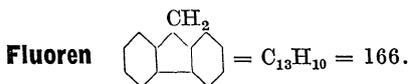


a) $X_2 = H_2$.

Unsubstituiert 1897—1899
 3 NO_2 —9 NO_2 1900
 3 NH_2 —9 NH_2 1900

1897 **DRP. 124 150**
 E. P. 5047/01
 F. P. 309 124

Ber. **33**, 771;
33, 851;
34, 1659;
36, 878



Das Kohlenwasserstoffgemenge, wie man es beim Anreichern von Anthracen gewinnt, bei 260°—300° mit Ätzkali verschmelzen, die K-Verbindung des Fluorens mechanisch von der oben schwimmenden Kohlenwasserstoffsicht trennen, mit Wasser zerlegen und so das Fluoren abscheiden. — Synthesen in der Fluorenreihe: Ber. **38**, 1486; vgl. Gazz. chim. ital. 1905, 539.

1898 **DRP. 203 312**

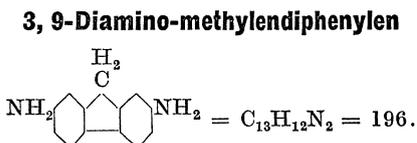
1899 **Zus.**
DRP. 209 432
 —
 DRP. 130 679

300 T. feste Kohlenwasserstoffe (Teerfraktion 270°—300°) wie [2036] mit 20 T. Natriumamid oder met. Natrium, nach

zweckmäßig in Gegenwart von 30 T. Pyridin, Anilin od. dgl. 2 St. auf 180°—200° erhitzen, die kalte Schmelze nach Entfernung der unangegriffenen Kohlenwasserstoffe zerkleinert in Wasser eintragen, das pulverig zerfallene Material filtrieren und im Vakuum destillieren.

1900 **DRP. 39 756**
 E. P. 7284/84

Ann. **203**, 100
 Apoth. Ztg.
 1915, 293

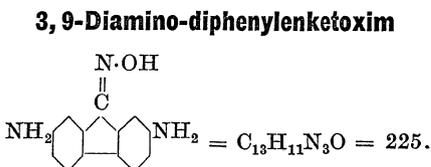


Fluoren (isoliert aus der Steinkohlenteerfraktion 290°—300° [1897] mit starker Salpetersäure nitrieren, das erhaltene **Dinitrofluoren** reduzieren: **Diaminofluoren**, Sch.-P. 157.

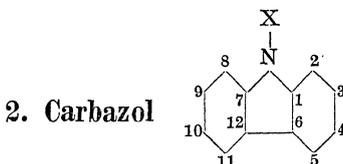
b) $X_2 = NOH$.

3 NH_2 —9 NH_2 1901

1901 **DRP. 52 596**
 —
 Ann. **203**, 103

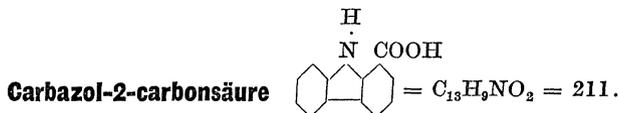


10,5 T. Diaminodiphenylenketon in 17,5 T. Salzsäure (1,108) und 800 T. heißem Wasser lösen, die Lösung mit einer konz. Lösung von 5 T. salzsaurem Hydroxylamin auf 60°—70° erhitzen, langsam 23 T. Natronlauge (40°) zufließen lassen. Der gebildete Niederschlag löst sich wieder; aufkochen, bis die Base fast völlig wieder in Lösung, filtrieren, vorsichtig mit Salzsäure (ohne Überschuß) die Base fällen, waschen, als Teig verwenden. Orangefarbiges Pulver in Sprit und Äther gelb, in Säuren (auch Essigsäure) und Alkalien leicht löslich. In sehr verdünnter Lösung + Eisenchlorid erst grün, dann tiefblau, dann blauschwarzlich.



a) X = H.

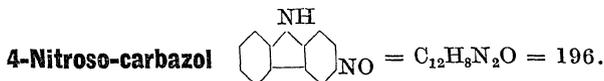
2 CO-Cl	1910	3 NO ₂ -9 NO ₂ -SO ₃ H	1919
2 COOH	1902, 1910	NH ₂ -SO ₃ H-SO ₃ H (Harnstoffderiv.)	1920
4 NO	1903	2 OH-SO ₃ H-SO ₃ H	1906
3 NO ₂	1904, 1905	2 SO ₃ H-SO ₃ H-SO ₃ H	1906
2 (3) OH	1906	Cl(Br)-Cl(Br)-NO ₂ -NO ₂	1917
SO ₃ H	1907-1909	Cl-Cl-NO ₂ (NH ₂)-NO ₂ (NH ₂)	1915
3 Cl-6 Cl	1918	Cl-Cl-NH·COCH ₃ -NH·COCH ₃	1915
Br-Br(Cl-Cl)	1917	4 CH ₃ -10 CH ₃ -3 NH ₂ -9 NH ₂	1921
2 COCl-8 COCl	1910	NO ₂ -NO ₂ -NO ₂ -NO ₂	1922
2 COOH-8 COOH	1910	NH ₂ -NH ₂ -NH ₂ -NH ₂	1922
NO-NO ₂	1914	NO ₂ (NH ₂)-NO ₂ (NH ₂)-NO ₂ (NH ₂)-SO ₃ H	1923
(NO ₂) [3] NH ₂ -(NO ₂) [9] NH ₂	1911-1914	3 NO ₂ -9 NO ₂ -SO ₃ H-SO ₃ H	1919
3 NO ₂ (NH ₂)-SO ₃ H	1916	NH ₂ -SO ₃ H-SO ₃ H-SO ₃ H	1924
SO ₃ H-SO ₃ H	1925	OH-OH-SO ₃ H-SO ₃ H	1925
(3) Cl-(6) Cl-NO ₂	1925	SO ₃ H-SO ₃ H-SO ₃ H-SO ₃ H	1925
Br-Br-NO ₂	1917	Polynitrocarbazol	1922

1902 **DRP. 241 899**

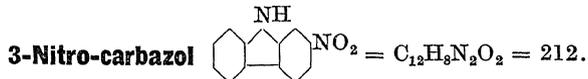
Kohlendioxyd bei 270° über Carbazolkali leiten. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht eine unbeständige Carbaminsäure, die wie die Diphenylcarbaminsäure [J. pr. 58, 468] als Na-Salz in wässriger Lösung Carbazol abspaltet. Bei höherer Temperatur tritt Wanderung der COOH-Gruppe, ein und es entsteht die sehr beständige Carbonsäure. Ihr Äthylester kristallisiert aus Äther.

1903 **DRP. 134 983**

Ann. 191, 306

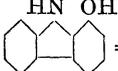
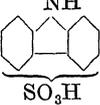
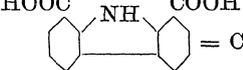
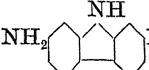


5 T. trockenes N-Nitrosocarbazol (auch unrein, wie man es nach [3032] erhält) in 50—60 T. Eisessig lösen und bei 10°—20° schnell 20—30 T. Salzsäure (20°—22°) zusetzen. Die dunkle Flüssigkeit wird tiefrot. Nach 15 Min. schnell in 70—100 T. Wasser fließen lassen, das in grünen Flocken abgeschiedene Produkt der Umlagerung filtrieren, pressen und direkt weiterverarbeiten (reduzieren u. dgl.). Zur Reindarstellung mit Wasser waschen und bei 50°—60° trocknen. Grünes, in organischen Solventien leicht lösliches Pulver. Spritlösung wird mit Natronlauge tiefrot. Mit Spirit und Schwefelammonium reduziert entsteht **Aminocarbazol** vom unscharfen Sch.-P. 249°. Id. mit Ber. 34, 1679.

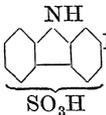
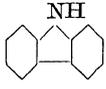
1904 **DRP. 294 016**

83 T. Carbazol in 800 T. Nitrobenzol zwischen 10° und 20° langsam mit einer Lösung von 35 T. Salpetersäure (1,52) in 300 T. Nitrobenzol nitrieren, nach längerem Rühren mit Benzol-Petroläther die Verunreinigungen ausfällen, filtrieren, im Filtrat mit Benzol-Petroläther das fast reine 3-Nitrocarbazol abscheiden. — Oder:

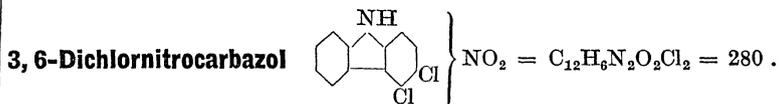
1905 **DRP. 295 817** | 1 Mol. Carbazol und 2 Mol. Salpetersäure (10%) innerhalb 3 St. von 20° auf 80° erwärmen, Temperatur dann noch 3—4 St. auf 80°—90° halten. Dem dicken gelben Krystallbrei mit heißem Xylol das 3-Nitrocarbazol, das aus der kalten Xylollösung auskrystallisiert, entziehen. Sch.-P. 205°.

1906	DRP. 258 298	 2-Oxy-carbazol $= C_{12}H_9NO = 183.$
	J. pr. 1907, 343 Ber. 44, 236	
		<p>1 T. K-Salz der Carbazoltrisulfosäure (3 T. Carbazol + 10 T. Schwefelsäure (66°) + 3 T. Oleum (20%) im Wasserbade erwärmen und als K-Salz aussalzen) in 3 T. Ätzkali bei 190°—200° eintragen, bei 220°—230° verschmelzen, in wenig Wasser und Salzsäure lösen und das K-Salz der Oxycarbazoldisulfosäure aussalzen. Mit Schwefelsäure (5%) 5 St. unter Druck auf 180° erhitzen und das Oxycarbazol kalt absaugen. Weiße Blätter vom Sch.-P. 163°; ist im Gegensatz zu 3-Oxycarbazol vom Sch.-P. 255°—256° (Ber. 34, 1683) lichtbeständig. Läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren.</p>
1907	DRP. 260 898	 Carbazol-monosulfosäure $= C_{12}H_9NO_3S = 247.$
	E. P. 9960/13 F. P. 457 162 DRP. 256 718	
		<p>17 T. Carbazol in 200 T. Nitrobenzol heiß lösen, gut rühren und auf 0° abkühlen, unter guter Kühlung in die Suspension langsam 12 T. Chlorsulfonsäure einfließen lassen (Temperatur unter 10°, dann 20°), in 300 T. Wasser gießen, mit Natronlauge neutralisieren, Nitrobenzol abtrennen, die wässrige Schicht zur Trockne dampfen, wobei sich das Na-Salz der Sulfosäure abscheidet, und aus Wasser umkrystallisieren. — Ebenso N-Äthylcarbazolmonosulfosäure [1930].</p>
1908	DRP. 268 787	<p>167 T. Carbazol mit 100 T. Monohydrat im Vakuum 3 St. auf 100° erwärmen, in Wasser lösen, von Carbazolresten filtrieren, die Sulfosäure mit Salzsäure oder Kochsalz fällen, zur Reinigung in Aceton lösen, filtrieren, eindampfen, die wässrige Lösung abermals fällen und die Sulfosäure im Vakuum trocknen. Man kann die Schmelze auch in verdünnter Natronlauge lösen und das Na-Salz gewinnen. Die Sulfosäure wird bei 200° dunkel, ohne zu schmelzen. Schwer lösliches Ba-, Zn-, Ca- und Pb-Salz.</p>
	Ber. 44, 236 J. pr. 76, 336	
1909	DRP. 275 795	<p>16,7 T. Carbazol in der 15—20-fachen Menge Nitrobenzol unter Kühlung mit 9,5 T. Oleum (20%) verrühren, einige Zeit bei 20° weiter-rühren, das Nitrobenzol mit Wasser ausschütteln, die Sulfosäure mit Salzsäure fällen. — Ebenso aus 18,1 T. N-Methylcarbazol in der zehnfachen Menge Nitrobenzol mit 20 T. Schwefelsäure (95%) über das Bariumsalz die N-Methylcarbazolmonosulfosäure.</p>
	Ber. 44, 234	
1910	DRP. 263 150	 Carbazol-2, 8-dicarbonsäure $= C_{14}H_9NO_4 = 255.$
	DRP. 241 899	
		<p>Im Rührautoklaven 3 T. völlig trockenes Carbazolkalium (aus äquivalenten Mengen Ätzkali und Carbazol) schmelzen, bei 240°—250° unter 10 Atm. Druck 20—25 St. Kohlendioxyd einpressen, wenn die Absorption träge wird, bei 180° zerkleinern, mit Wasser auskochen (Hälfte des Produktes bleibt ungelöst), im Filtrat mit Salzsäure die Dicarbonsäure fällen und heiß filtrieren. Zur Reinigung mit Wasser anschlammern, neutralisieren, Natriumbicarbonatlösung zusetzen, solange Kohlendioxyd entweicht, wobei 10% des Rohproduktes an unlöslicher Carbazolmonocarbonsäure zurückbleiben (aus Sprit oder Eisessig, Sch.-P. 272°); im Filtrat mit Salzsäure die reine Dicarbonsäure fällen und mit heißer verdünnter Salzsäure waschen. Schmilzt über 340° unter Zersetzung. Schwer- bis nicht-löslich in Wasser und Lösungsmitteln, in Alkalien leicht löslich. Gibt mit Phosphor-pentachlorid Carbazoldicarbonsäuredichlorid vom Sch.-P. 242°, die Monocarbonsäure gibt ein Monochlorid vom Sch.-P. 175°. Arbeitet man 25—30 St. bei 270°, so resultiert nur die Dicarbonsäure, bei 230° dagegen vorwiegend Monocarbonsäure.</p>
1911	DRP. 46 438	 Diamino-carbazole $= C_{12}H_{11}N_3 = 197.$
	A. P. 401 634 E.P.14478—79/88 F. P. 193 212	
		<p>1 T. Carbazol in 5 T. Eisessig lösen, bei 80° langsam 1,3 T. Salpetersäure (1,38) einfließen lassen, 1/2 St. auf 100° erhitzen, kalt das kryst. 3, 9-Dinitrocarbazol filtrieren, gut waschen; 6,5 T. des Dinitrocarbazols mit 30 T. Wasser anrühren, 10 T. Zinkstaub zusetzen, auf 50° erwärmen, mit 25 T. Natronlauge (40°) 8 St. bei 90° digerieren, mit 100 T. Wasser verdünnen, filtrieren, rohe Base in 50 T. Salzsäure (20°) eintragen, abgeschiedenes Gemenge der schwer löslichen Zinkdoppelsalze mit dem salzsauren Salz der Base absaugen,</p>

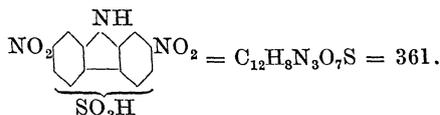
den gepreßten Niederschlag in 150 T. Wasser lösen, evtl. mit Tierkohle entfärben, filtrieren, mit 10 T. Na-Sulfat das Sulfat in Krystallnadeln ausfällen. Das freie **3, 9-Diaminocarbazol** in Wasser schwer löslich. Silberglänzende Blättchen, Sch.-P. über 250°. Sulfat in verdünnten Säuren zum Unterschied vom Chlorhydrat leicht löslich.

1912	DRP. 58 165 — Ber. 23, 797	Wie [1921] aus 1 T. schwefelsaurem Diaminobenzidin + 5 T. Schwefelsäure (30%). Ähnliche Eigenschaften wie [1921], doch ist dieses Sulfat leichter löslich. Aus Sprit weiße Krystalle. Färbt sich bei 250° dunkel, Sch.-P. etwa 280°.
1913	DRP. 128 853 E. P. 2899/01 — DRP. 122 852 Ann. 191, 307 Ch.Rep. 1896, 190 1898, 241 DRP. 46 438 Ann. 202, 26	Lösung von 100 T. Carbazol in 1000 T. Benzol oder die entsprechende Menge der unreinen Nitrosocarbazollösung, wie man sie bei der Anthrazenreinigung [122852] mit Benzol und Salpetrigsäuregas erhält, im geschlossenen Gefäß vorsichtig mit 200 T. Salpetersäure (1,36) erwärmen, bis eine Probe mit Schwefelsäure (66°) kein grünes Oxydationsprodukt mehr abscheidet. Die abgehenden nitrosen Dämpfe werden gesammelt. Masse heiß oder kalt filtrieren, Rückstand mit Wasser waschen und mit Benzol usw. auskochen. Das Dinitrocarbazol ist nur in siedendem Anilin oder Nitrobenzol löslich. Sch.-P. über 320°. Leicht reduzierbar z. B. nach:
1914	DRP. 139 568	100 T. Dinitrocarbazol [1913] mit 200 T. kryst. Schwefelnatrium vermahlen, im Autoklaven $\frac{1}{2}$ St. auf 160° erhitzen, mit Wasser waschen und absaugen. Ausbeute theoretisch. Das schwefelsaure Salz des Diaminocarbazols krystallisiert kalt in feinen Nadeln, wenn die Lösung keine Säure enthält. — Ein von diesem verschiedenes, nach Ber. 35, 128 synthetisch erhaltbares Diaminocarbazol kann man nach Ber. 34, 1677 durch Reduktion des weiternitrierten Nitronitrosocarbazols herstellen, das beim Einleiten salpetersäurehaltiger salpetrigsaurer Dämpfe in eine Carbazol-Eisessiglösung resultiert.
1915	DRP. 293 608 E. P. 29 970/12	<p style="text-align: center;">Diacetyldiaminohalogencarbazole.</p> <p>Diacetyldiaminodichlorcarbazol durch Nitrieren und Acetylieren des Dichlorcarbazols; aus Eisessig Krystalle vom Sch.-P. über 300°, leicht verseifbar. Das isomere Produkt wird durch Acetylieren des Dichlordiaminocarbazols (Ber. 42, 3799) erhalten. — Ebenso wurden Diacetyldiaminodichlor-N-äthylcarbazol in zwei isomeren Formen und Acetylamino-trichlor-N-äthylcarbazol, letzteres durch erschöpfende Chlorierung von Mononitro-N-äthylcarbazol dargestellt. Das Trichlorprodukt schmilzt aus Eisessig bei 211°—214°.</p>
1916	DRP. 291 023 und Anm. A. 23 247 Kl. 8. 9. 13 Berlin — Ber. 44, 234	<p style="text-align: center;">3-Amino-carbazol-monosulfosäure</p> <div style="text-align: center;">  $\text{NH}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{S} = 262.$ </div> <p>106 T. 3-Nitrocarbazol (bzw. seine N-Alkylderivate) in 800 T. Nitrobenzol zwischen 0°—5° mit einer Lösung von 60 T. Chlorsulfonsäure (oder Oleum, Monohydrat) in 200 T. Nitrobenzol verrühren, Temperatur allmählich auf 20° steigern, in Wasser gießen, die Nitrosulfosäure in gelben Flocken aussalzen, mit Eisen und Salzsäure oder mit Schwefelnatrium reduzieren. — Oder nach der Anmeldung: 3-Aminocarbazol mit Schwefelsäure (66°) sulfieren.</p>
1917	DRP. 275 833 — Gazz. chim. 1892, 573; 1895, 396; 1896, 289	<p style="text-align: center;">Dichlor-nitro-carbazole</p> <div style="text-align: center;">  $\text{NO}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 = 281.$ </div> <p>In 40 T. Carbazol und 250 T. Eisessig bei 10° 70 T. Sulfurylchlorid eintropfen lassen, 3 St. bei 10°—12°, 1 St. bei 15°—20° rühren, den Bier des Dichlorcarbazols bis zur Lösung im Wasserbade erwärmen, wenn das Schwefeldioxyd entwichen ist, kalt als feine Suspension mit 20 T. Salpetersäure (1,485) und 30 T. Essigsäure in dünnem Strahl nitrieren. Die Farbe wird über grün, gelbgrün, rein gelb-orange. Kurze Zeit erwärmen, wenn die braunen Dämpfe entwichen sind, kalt filtrieren und waschen. Ausbeute an Dichlormononitrocarbazol 70%. Bei 110°—115° 2 St. mit der nötigen Menge Salpetersäure nitriert, erhält man Dichlordinitrocarbazol, das mehrmals aus Xylol umkrystallisiert bei 258°—260° schmilzt. — Ebenso aus Dibromcarbazol (17 T. Carbazol, 200 T. Eisessig, 80 T. Essigsäureanhydrid, 2 Atom Brom) mit</p>

16 T. Salpetersäure (1,48) und 20 T. Eisessig unter Ausnützung der entwickelten Wärme **Dibromdinitrocarbazol**, aus Pyridin umkrystallisiert, Sch.-P. 290°. — Denselben Schmelzpunkt hat das aus 32,5 T. Dibromcarbazol in 200 T. Eisessig mit 7,4 T. Salpetersäure (1,48) + 20 T. Eisessig (1/2 St. schwach sieden) erhaltene **Mononitrodibromcarbazol**. — Halogen-Nitrocarbazole erhält man ferner nach einer Berliner Pat.-Anm. (A. 23014, 12p vom 8. 9. 13) durch Behandeln der Halogen-carbazole mit verdünnter Salpetersäure.

1918 **DRP. 294 016**

40 T. Carbazol in 250 T. Nitrobenzol lösen, bei 8°—10° allmählich mit 70 T. Sulfurylchlorid versetzen, das erhaltene **3, 6-Dichlorcarbazol** bei 10°—20° mit 18 T. Salpetersäure in 30 T. Nitrobenzol nitrieren. Ausbeute 77%, Sch. P. 219°—222°.

1919 **DRP. 128 854****3, 9-Dinitro-carbazol-sulfosäure**

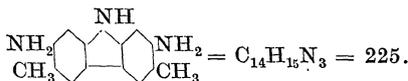
15 T. feinst gemahlene Dinitrocarbazol [1913] portionenweise in 100 T. Schwefelsäure (1,84) bei 90° eintragen (Lösung jeder Portion abwarten!), kurz auf 100° erwärmen und kalt in Wasser gießen. Abgeschiedenes Gemenge zweier Monosulfosäuren filtrieren, pressen, mit etwas Tierkohle in 300 T. kochendem Wasser lösen, filtrieren und mit 10 T. Kochsalz das schwer lösliche Na-Salz der **Dinitrocarbazol-α-monosulfosäure** aussalzen (β-Monosulfosäure entsteht bei kurzer Sulfierung nur zu 10—15%). Mit Wasser waschen und aus viel Wasser umkrystallisieren. Bei längerem Erwärmen entstehen vorwiegend **Dinitrocarbazoldisulfosäuren**, die sich von den Monosulfosäuren nur schwer trennen lassen. — Das Dinitrocarbazol [1911] gibt dieselbe Monosulfosäure in 70% Ausbeute.

1920 **DRP. 291 351****Aminocarbazoldisulfosäure-Harnstoffderivat.**

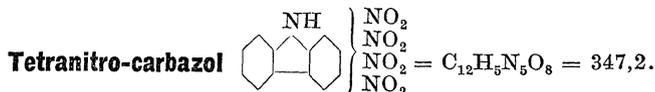
In die Aminocarbazoldisulfosäure (J. pr. 76, 346) zwei m-Aminobenzoylreste einführen, in das mit 50 T. calc. Soda in Wasser gelöste neutrale Natriumsalz der Säure Phosgen einleiten, bis eine angesäuerte Probe kein Nitrit mehr aufnimmt. Produkt aus-salzen und trocknen.

1921 **DRP. 58 165**

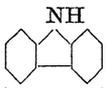
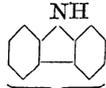
Ber. 25, 128

4, 10-Dimethyl-3, 9-diamino-carbazol

1 T. salzsaures m-Diaminotolidin mit 5 T. Salzsäure (20%) 10 St. im Autoklaven auf 180° erhitzen. Das ausgeschiedene, krystallisierte salzsaure Salz filtrieren, mit wenig Salzsäure (20%) waschen. Aus Sprit silberglänzende Nadeln. Färbt sich bei einer Temperatur von über 200°, wird bei 230° teerig, ohne zu schmelzen. Das Sulfat ist auch in siedendem Wasser kaum löslich. Mit [Ber. 25, 128] nicht identisch.

1922 **DRP. 268 173**Ann. 202, 26
Ber. 42, 3800

34 T. Carbazol mit 200 T. Schwefelsäure (66°) gelinde erwärmen, bis eine Probe wasserlöslich ist, unter 15° mit 56 T. Mischsäure (25%) nitrieren, einige Stunden bei 15°—25° rühren, die zur Wasserbindung nötige Menge Oleum zugeben und allmählich bei 20°—30° 20 T. trockenen K- oder 17 T. Na-Salpeter eintragen, einige Zeit rühren, mit abermals derselben Salpetermenge bei 30°—50° weiterritieren, auf 80°—100° erwärmen, bis eine Probe in Wasser unlöslich ist, auf Eis gießen, neutral waschen, das Preßgut in Wasser mit Soda alkalisch stellen, aufkochen und filtrieren, um die mitgebildete **Polynitrocarbazolsulfosäure** zu entfernen. Das erhaltene reine Tetranitrocarbazol schmilzt bei 283°—285° Aus Nitrobenzol gelbe Tafeln. — Über **Tetraminocarbazole** siehe Ber. 37, 3596.

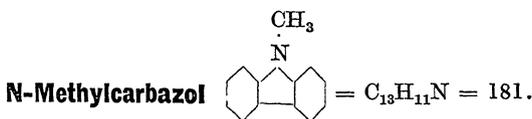
1923	DRP. 275 975 — DRP. 275 896	<p style="text-align: center;">Triamino-carbazol-sulfosäure</p> <div style="text-align: center;">  <p style="text-align: center;">= C₁₂H₁₂N₄O₃S = 292,3.</p> </div> <p style="text-align: center;">NH₂, NH₂, NH₂, SO₃H</p> <p>170 T. Carbazol, 500 T. Schwefelsäure (66°) und 1,5 T. Quecksilberoxyd 2—4 St. auf 90°—100° erwärmen, Sulfierungsgemisch abkühlen, Reaktionswasser durch Zugabe von Schwefelsäureanhydrid unter 15° binden, die für 2 Nitrogruppen nötige Nitriermischung zugeben und mehrere Stunden auf 40°—50° erhitzen. Die zur Einführung der dritten Nitrogruppe nötige Salpetermenge eintragen, auf 90°—100° erwärmen, Trinitrocarbazol-sulfosäure abscheiden und reduzieren. Triaminocarbazolmonosulfosäure bildet farblose Nadeln.</p>
1924	DRP. 287 756	<p style="text-align: center;">Aminocarbazoltrisulfosäure</p> <p>30 T. Carbazol mit 260 T. Schwefelsäure (gleiche Teile von 66° und 60°) im Wasserbade lösen, Gemenge von 30 T. entwässertem Ferrosulfat und 16 T. Hydroxylaminsulfat einrühren, Temperatur allmählich auf 150° steigern, wenn eine eisenfreie Probe diazotiert und mit 2-Oxynaphthalin-6-sulfosäure gekuppelt keine Farbzunahme zeigt, in Wasser gießen, auskalken, Kalksalz mit Soda umsetzen, eindampfen, Produkt mit Alkohol als Na-Salz ausfällen. Aus Sprit fast reinweiß erhaltbar, läßt sich diazotieren.</p>
1925	DRP. 224 952 — J. pr. 76, 343	<p style="text-align: center;">Dioxy-carbazol-disulfosäure</p> <div style="text-align: center;">  <p style="text-align: center;">= C₁₂H₇NO₈S₂K₂ = 435.</p> </div> <p style="text-align: center;">OH, OH, SO₃K, SO₃K</p> <p>400 T. Carbazol unter 40° in 2000 T. Monohydrat eintragen, wenn gelöst auf 90° bis 100° erwärmen. Die Carbazoldisulfosäure ist jetzt aussalzbar. Nach mehreren Stunden 800 T. Oleum (65%) zugeben. Die Masse wird dick, eine Probe läßt sich nicht mehr aus-salzen. 10—15 St. auf 90°—100° erwärmen, Eis zugeben, auskalken, den Kalk mit Pott-asche fällen und das Filtrat zur Trockne dampfen. 575 T. des Kaliumsalzes der Carbazol-tetrasulfosäure in eine 240° heiße Schmelze von 2500 T. Ätzkali und 250 T. Wasser ein-tragen, die Temperatur auf 260° steigern, die dunkelbraune Masse verdünnen, ansäuern und das disulfosaure K-Salz durch Umlösen reinigen. In Wasser schwer lösliche Krystalle mit 4 aq, deren Ammoniaklösung schwach fluoresciert. Wird mit Chlorkalk zuerst oliv, dann braun, mit Eisenchlorid blaugrün, dann oliv. Nitrit oxydiert.</p>

b) N = substituiert.

Metall; Kern unsubstituiert	1910
Alkyl; " "	1926
Alkyl; " Cl	1927
Alkyl; " NO ₂	1928
Alkyl; " OH	1930
Alkyl; " SO ₃ H	1907, 1909, 1930, 1931
Alkyl; " Cl—Cl—Cl—Cl	1927
Alkyl; " Cl—Cl—Cl—NH·COCH ₃	1915
Alkyl; " Cl—Cl—NH·COCH ₃ —CH·COCH ₃	1915
Alkyl; " NO ₂ —NO ₂ —NO ₂ —NO ₂	1932
CH ₂ OH; Kern unsubstituiert	1934
CH ₂ COOH(R); Kern unsubstituiert	1926
CH ₂ ·C ₆ H ₅ ; " "	1933
CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·(NH ₂) usw.; Kern unsubstituiert	1933
CH ₂ ·(N—Carbazol); " "	1934
CH·R·(Carbazol); " "	1935
C ₆ H ₅ ; Kern unsubstituiert	1933
C ₆ H ₄ ·CH ₃ ; Kern unsubstituiert	1933
C ₆ H ₅ ; Kern NO ₂	1929
Carbazol—Schwefel—Epichlorhydrinderivat	1936, 1938

1926 **DRP. 255 304**

M. f. Ch. 32, 1104



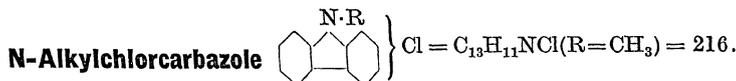
1025 T. völlig trockenes Carbazolkali [1910] in groben Stücken in 2000 Vol.-T. frisch destillierten Chloressigsäureäthylester eintragen (heftige Reaktion!). 3 St. unter Rückfluß kochen, die Esterreste mit Dampf abtreiben, den rückbleibenden **Carbazyl-N-essigester** (aus Sprit Sch.-P. 97°) zur Verseifung mit 2000 Vol.-T. Natronlauge (40°) unter Rückfluß kochen, den Alkohol abdestillieren, stark verdünnen, vom Carbazolrest filtrieren und im Filtrat mit Salzsäure die **Carbazyl-N-essigsäure** fällen. Aus Essigester krystallisiert, Sch.-P. 215°. 70% Ausbeute. Im Ölbad, allein oder in Nitrobenzol, auf 250°—270° (Bad) erhitzen, wenn die Kohlendioxydentwicklung beendet ist, kalt mit verdünnter Natronlauge auskochen. Der ölige Rückstand erstarrt beim Abkühlen. Sch.-P. des Methylcarbazols 87°. Im Filtrat ist noch Carbazylessigsäure mit Salzsäure fällbar, die wie oben weiterverarbeitet wird.

1927 Anm. F. 35 934,

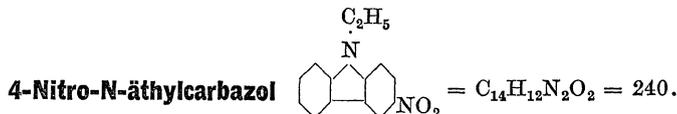
Kl. 12 p

8. 2. 13

Höchst



Aus N-Alkylcarbazol mit Sulfurylchlorid in indifferenten Verbindungsmitteln. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht mit der theoretischen Menge Sulfurylchlorid ein einheitliches Dichlorderivat, bei höherer Temperatur und überschüssigem Chlorid werden einheitliche **Tetrachlor-N-alkylcarbazole** gebildet.

1928 **DRP. 259 504**

200 T. N-Alkylcarbazol [1926] in 1000 T. Benzol lösen, eine konz. wässrige Lösung von 300 T. Nitrit und allmählich 600 T. Salzsäure (20°) zugeben, langsam zum Sieden erhitzen, einige Stunden kochen, die braune Benzollösung kalt abheben, waschen und einengen. Kalt scheidet sich **Nitroäthylcarbazol** in gelben Krystallen vom Sch.-P. 128° ab. **Nitro-N-methylcarbazol** schmilzt bei 147°—148°. — Vgl. Anm. F. 37 331. Kl. 12p. Höchst.

1929 **DRP. 294 016**

Ber. 24, 281;

34, 1672

Mononitro-N-methylcarbazol vom Sch.-P. 160°—161° erhält man ferner durch Nitrieren einer Lösung von 36 T. N-methylcarbazol in 180 T. Nitrobenzol bei 10°—20° mit einer Lösung von 13 T. Salpetersäure (100%) in 60 T. Nitrobenzol. Absaugen, Nitrobenzol mit Dampf abtreiben. — Ebenso **Mononitro-N-phenylcarbazol**, aus Xylol hellgelbe Krystalle vom Sch.-P. 130°—132° und **Nitro-N-äthylcarbazol** vom Sch.-P. 119° bis 120°.

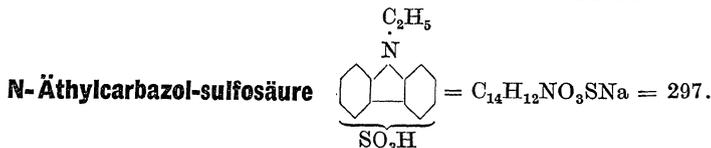
1930 **DRP. 256 718**

Ber. 23, 2144;

44, 234

J. pr. 76, 340

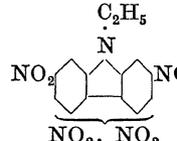
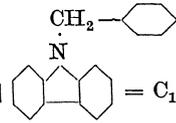
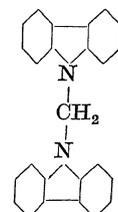
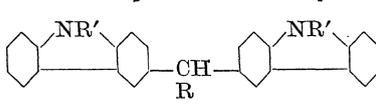
DRP. 215 181



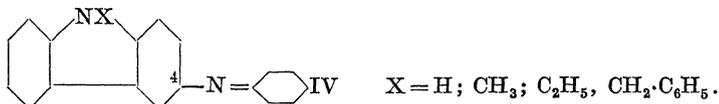
In 195 T. geschmolzenes N-Äthylcarbazol 40 T. Schwefelsäure (66°) bei 120° einfließen lassen, die Temperatur auf 150°—160° steigern, wenn die Wasserabspaltung völlig beendet ist, in eine heiße Lösung von 22 T. Soda in 400 T. Wasser eingießen, kalt vom Äthylcarbazolrest filtrieren und das Filtrat zur Trockne dampfen. Mit Ätzkali verschmolzen erhält man **Monooxy-N-äthylcarbazol**. — Oder:

1931 **DRP. 275 795**

18,1 T. N-Methylcarbazol in 180 T. Nitrobenzol gelöst langsam unter Kühlung mit 20 T. Schwefelsäure (95%) mischen, einige Zeit bei 20° rühren. Bei 70°—80° genügen 10 T. Schwefelsäure. Über das Ba-Salz reinigen. Das Na-Salz ist leicht löslich, krystallisiert in farblosen Nadeln. — Ebenso **Nitro-N-methylcarbazolsulfosäure** aus 3-Nitro-N-methylcarbazol mit Chlorsulfonsäure.

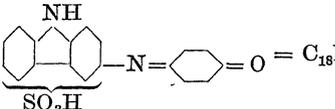
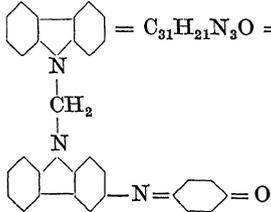
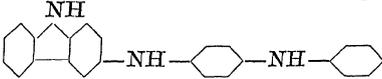
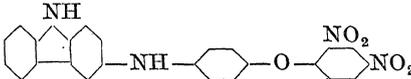
1932	DRP. 268 173 Ann. 202, 26 Ber. 42, 3800	<p style="text-align: center;">3, 9, x, y-Tetranitro-N-äthylcarbazol</p> <div style="text-align: center;">  <p>C_2H_5 N NO₂ NO₂ NO₂, NO₂</p> </div> <p style="text-align: center;">$= C_{14}H_9N_5O_8 = 375.$</p> <p>Wie [1922], jedoch statt Schwefelsäure von 66° solche von 80—90% verwenden. Tetranitro-N-äthylcarbazol ist wie die anderen Polynitroprodukte gelb, kristallisiert aus Eisessig oder Nitrobenzol.</p>
1933	DRP. 224 951 Ann. 202, 23	<p style="text-align: center;">N-Benzylcarbazol</p> <div style="text-align: center;">  <p>CH₂—C₆H₅ N</p> </div> <p style="text-align: center;">$= C_{19}H_{15}N = 257.$</p> <p>Carbazolkalium und Benzylchlorid unter Druck auf höhere Temperaturen erhitzen, Produkt aus Sprit umkristallisieren, farblose Nadeln vom Sch.-P. 118°—120°. — Ebenso erhält man aus Carbazolkali und Brombenzol mit etwas Kupferpulver im Autoklaven bei 180°—220° N-Phenylcarbazol vom Sch.-P. (aus Sprit) 82°—84°. — Ferner: N-p-Tolylsulfocarbazol ebenso mit p-Toluolsulfoclorid; aus Sprit gelblichweiße Nadeln vom Sch.-P. 127°—128°.</p>
1934	DRP. 256 757 Ber. 25, 2766	<p style="text-align: center;">Dicarbazolmethan</p> <div style="text-align: center;">  <p>$= C_{25}H_{18}N_2 = 346.$</p> </div> <p>16,7 T. Carbazol in 60 T. Sprit gelöst, mit 10 T. trockenem Kaliumcarbonat unter Rückfluß kochen, 10 T. Formaldehyd (40%) zufließen lassen, weiter erwärmen, heiß filtrieren. Im kalten Filtrat kristallisiert das Carbazol-N-carbinol aus. Aus Sprit umkristallisieren, Sch.-P. 127°—128°. Spaltet sehr leicht Formaldehyd ab, zum Unterschied vom Methylen-carbazol (Ber. 25, 2766), in das jenes bei Behandlung mit Mineralsäuren übergeht.</p>
1935	Anm. C. 23 991, Kl. 12 p 23. 10. 12 Cassella	<p style="text-align: center;">Carbazol-Aldehydkondensationsprodukte</p> <div style="text-align: center;">  <p>NR' NR' CH R</p> </div> <p>Einwirkung von aromatischen oder aliphatischen, einfachen oder substituierten Aldehyden auf die Lösungen von Carbazol oder Stickstoffalkylcarbazol in organischen Lösungsmitteln unter Zusatz geringer Mengen eines sauren Kondensationsproduktes.</p>
1936	DRP. 284 291	<p style="text-align: center;">Carbazolepichlorhydrinderivat</p> <p>Wie [2030] aus 20 T. Carbazol und 40 T. Epichlorhydrin in etwa 5 St. bei 250°—260°.</p>
1937	DRP. 275 670	<p>Carbazol-Phthalsäurekondensationsprodukt siehe [3530, 3565] beim Anthrachinon.</p>
1938	DRP. 233 520 F. P. 423 723 Ber. 23, 2467	<p style="text-align: center;">Geschwefeltes Carbazol.</p> <p>10 T. Carbazol, 80 T. Eisessig und 30 T. Schwefelchlorür 1 St. unter Rückfluß kochen. Das ausgeschiedene Harz wird fest; kalt ist es zu gelbem Pulver zerreibbar. In organischen Lösungsmitteln unlöslich.</p>

c) Carbazolindophenole (Carbazol und weitere Benzolreste).

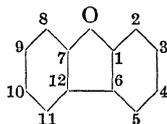


Unsubstituiert; IV: O	1587, 1940—1943	Cl—Cl—OH; IV: O	1589
Cl; IV: O	1944	IV NH·C ₆ H ₅	1949
COOH; IV: O	1945	IV O·C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂	1950
SO ₃ H; IV: O	1946—1947	X = CH ₂ ·N·Carbazol; IV: O	1948

1940	DRP. 230 119 E. P. 2918/09 F. P. 400 022	Carbazol-4-imidinochinon	 $= C_{18}H_{12}N_2O = 272.$
<p>In eine Lösung von 1 T. Carbazol in 10 T. Schwefelsäure (66°) die Lösung von 0,8 T. p-Nitrosophenol in 8 T. Schwefelsäure bei höchstens 30° eintragen, die blaue Lösung auf Eis gießen, den Niederschlag filtrieren und neutral waschen. In organischen Lösungsmitteln rot bis violett, in Schwefelsäure blau löslich, unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Reduziert entsteht eine grauweiße Leukoverbindung, die in Spirit und Aceton gut, in Benzol und Äther schwer löslich, in Ligroin unlöslich ist.</p>			
1941	DRP. 227 323	<p>17 T. Carbazol bei höchstens 15° in 200 T. Schwefelsäure (66°) lösen, eine Lösung von 10,7 T. p-Aminophenol in 110 T. Schwefelsäure zufließen lassen, unter 0° allmählich 30 T. trockenes Braunsteinpulver (60%) eintragen (20° nicht überschreiten!), auf Eis gießen, filtrieren, neutral waschen, als Paste verarbeiten oder zur Leukoverbindung reduzieren und diese mit heißem Spirit extrahieren. Identisch mit [1940]. — Ebenso mit N-Äthylcarbazol. Oxydiert wird mit der Lösung von 21 T. Natriumbichromat in der 10-fachen Menge Schwefelsäure (66°) unter 15° (identisch mit [1924]).</p>	
1942	DRP. 224 951 A. P. 966 092 E. P. 9689/09	<p>Wie [1940] z. B. aus 19,5 T. N-Äthylcarbazol und 12,3 T. Nitrosophenol in Schwefelsäure bei höchstens 10°. Bildet ebenfalls eine Leukoverbindung.</p>	
1943	Anm. A. 25 495 Kl. 12p 24. 2. 1914 Berlin	<p>Herstellung der Indophenole und ihrer Leukoverbindung aus 3-Aminocarbazol oder seinen N-substituierten Derivaten durch Kondensation mit Hydrochinon in Gegenwart wasserziehender Mittel unter Vermeidung der Oxydation.</p>	
1944	DRP. 235 836 E. P. 22 138/10 F. P. 427 900	Chlorcarbazol-4-imidinochinon	 $= C_{18}H_{11}N_2OCl = 307.$
<p>In eine Lösung von 20,2 T. Monochlorcarbazol in 200 T. Schwefelsäure (66°) eine Lösung von 12,3 T. p-Nitrosophenol in 150 T. Schwefelsäure (66°) bei höchstens 10° einfließen lassen. Aufarbeiten wie [1940]. Die blaue schwefelsaure Lösung des Indophenols wird mit Salpetersäure grün. Schwer, in Wasser fast nicht löslich. Zersetzt sich über 250°. — Ebenso erhält man aus 15,8 T. o-Chlornitrosophenol (durch Nitrosieren von o-Chlorphenol nach Ber. 21, 3316) und 16,7 T. Carbazol bzw. 19,6 T. N-Äthylcarbazol in je der 10-fachen Menge Schwefelsäure gelöst die entsprechenden Indophenole, deren schwefelsaure Lösungen mit Salpetersäure braunschwarz werden. Auch das Indophenol aus 28 T. 2, 6-Dibromnitrosophenol [Ber. 21, 674] und Carbazol, bzw. N-Äthylcarbazol hat ähnliche Eigenschaften.</p>			
1945	DRP. 241 899 Gazz. chim. 1882, 272	Carbazol-8-carbonsäure-4-imidinochinon	 $= C_{19}H_{12}N_2O_3 = 286.$
<p>21,1 T. Carbazolcarbonsäure [1902] wie [1940] in schwefelsaurer Lösung (je die 10-fache Menge) mit Nitrosophenol kondensieren. Das Indophenol löst sich in Schwefelsäure blaugrün, verdünnt violett, die Leukoverbindung grüngelb.</p>			

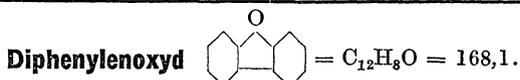
1946	Anm. F. 34 439 Kl. 12 p 28. 7. 13 Höchst E. P. 10 875/13 F. P. 457 535	<p style="text-align: center;">Carbazolsulfosäure-4-imidinochinon</p>  <p style="text-align: center;">$= C_{18}H_{12}N_2O_4S = 352.$</p> <p>Monosulfosäuren des Carbazols und seiner N-Alkylderivate mit p-Nitrosophenol kondensieren, bzw. mit p-Aminophenol zusammenoxydieren.</p>
1947	DRP. 267 335	<p>27,2 T. Kondensationsprodukt von Carbazol oder Äthyl- oder Benzylcarbazol und p-Nitrosophenol, als Paste (25%), mit einer Lösung von 50 T. Natriumsulfit in 200 T. Wasser mehrere Stunden rühren, die Lösung auf 40° bis 50° erwärmen und mit Salzsäure die Sulfosäure fällen. Färbt sich mit Oxydationsmitteln (sauer oder alkalisch) blau. — Ebenso mit Bisulfitlauge (40°) ohne Erwärmen darstellbar. Vgl. DRP. 293 577.</p>
1948	DRP. 246 714	<p style="text-align: center;">v, v'-Dicarbazolmethan-4-imidinochinon</p>  <p style="text-align: center;">$= C_{31}H_{21}N_3O = 451.$</p> <p>346 T. N-Methylen-carbazol [Ber. 25, 2766] wie [1940] mit 123 T. p-Nitrosophenol in schwefelsaurer Lösung kondensieren.</p>
1949	Anm. F. 33 432, 33 783, 34 326 u. 34 929 Kl. 12 p Mühlheim F. P. 445 060	<p style="text-align: center;">Carbazol-4-imino-IV-diphenylamin</p>  <p style="text-align: center;">$= C_{24}H_{19}N_3 = 347.$</p> <p>Die Kondensation von Carbazolindophenol mit Aminen oder Phenolen (Resorcin und Naphtholabkömmlinge) wird in saurer Lösung bzw. Suspension ausgeführt. Nach der Zusatzanmeldung arbeitet man in neutraler oder alkalischer Lösung, nach zwei weiteren Anmeldungen unter Ausschluß von Wasser in organischen Lösungsmitteln, bzw. man kondensiert mit Phenolen statt mit Aminen.</p>
1950	DRP. 252 642	<p style="text-align: center;">Carbazol-4-imino-IV-oxyphenyl-VIII, X-dinitrophenyläther</p>  <p style="text-align: center;">$= C_{24}H_{16}N_4O_6 = 440.$</p> <p>27 T. Leukoverbindung aus Carbazol, bzw. N-Äthylcarbazol und p-Nitrosophenol in 270 T. Sprit lösen, mit 1 Äquiv. Ätzkali und der Spritlösung von 1 Mol. 1-Chlor-2, 4-dinitrobenzol mehrere Stunden unter Rückfluß sieden, Produkt kalt absaugen und aus Anilin oder Nitrobenzol krytallisieren. Sch.-P. 190°, bzw. für das Äthylprodukt 223°.</p>

3. Diphenylenoxyd



Unsubstituiert	1951
3 NH ₂ -9 NH ₂	1952
3 CH ₃ -9 CH ₃ -4 NH ₂ -10 NH ₂	1953

1951 **DRP. 130 679**
E. P. 5047/01
F. P. 309 124



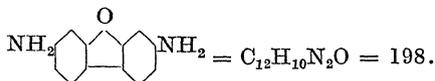
Die bei 300° ausgeführte Alkalischemelze der Kohlenwasserstoffgemische [1897] mit Wasser auslaugen und den wässrigen Extrakt mit Säure behandeln, um die **Diphenole** freizumachen; letztere mit Chlorzink geschmolzen, zerfallen in Diphenylenoxyd bzw. dessen Homologe und Wasser.

1952 **DRP. 48 709**

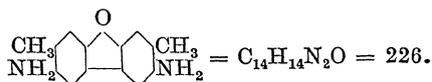
A. P. 423 569

E. P. 7314/89

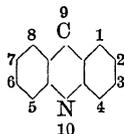
F. P. 184 799

3, 9-Diamino-diphenylenoxyd

5 T. benzidin-o-disulfosaures Natrium mit 46 T. Natronlauge (40°) im Autoklaven erhitzen, so daß während 6—8 St. 36 Atm. Druck angezeigt werden. Schmelze in Wasser lösen, mit Salzsäure bis zur schwachen Alkalität abstumpfen, Niederschlag filtrieren. Zur Reinigung in verdünnter Salzsäure lösen, Filtrat aussalzen, das abgeschiedene salzsaure Salz gibt mit Natronlauge die freie Base. Aus Wasser weiße Nadelchen. Sch.-P. 150°—152°. Schwer lösliches Sulfat. Wird die Schmelze nur 2—3 St. auf 20 Atm. erhitzt, so entsteht ein Zwischenprodukt, das ebenfalls Azofarbstoffe liefert und allein oder z. B. mit Chlorzink erhitzt unter Wasserabspaltung in Diaminodiphenylenoxyd übergeht. — Ebenso nach

1953 **Zus. DRP. 50140****3, 9-Dimethyl-4, 10-diamino-diphenylenoxyd**

Aus dem Na-Salz von [1271]. Das in der Schmelze abgeschiedene ölige Produkt mit verdünnter Salzsäure versetzen, bis es nur mehr schwach alkalisch ist, Öl abheben, in das schwer lösliche Sulfat überführen. Die Base ist nur sirupös erhaltbar; läßt sich unzersetzt destillieren.

X. Zwei Benzolreste durch Sechsringe verbunden.**1. Acridin**

9 Cl(Br)(J)	1954	9 C ₆ H ₅	1958
1 H—2 H—3 H—4 H—9 COOH	1956	9 CH: N·C ₆ H ₄ ·NR ₂	1955
9 S—10 H	1957		

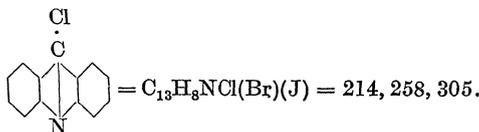
(Siehe auch Diphenylmethan und z. B. Veröffentl. d. Ind. Ges. Mülhausen 1912, 672.)

1954 **DRP. 122 607**

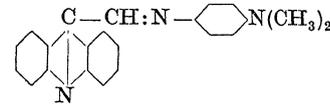
Ann. 276, 48

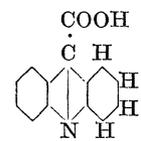
Ber. 33, 3770

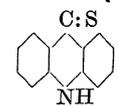
J. pr. 64, 472

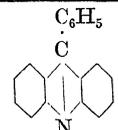
Halogenacridine

500 T. Thioacridon [1957] + 500 T. Phosphorpentachlorid + 250 T. Phosphoroxychlorid unter Rückfluß langsam auf 120°—125° erhitzen. Wenn das entstandene Chloracridin grün zu sublimieren beginnt, Phosphoroxychlorid abdestillieren, Rückstand kalt mit Salzsäure (10—20%) extrahieren und das Filtrat unter Kühlung mit Ammoniak fällen. Zur Reinigung in sehr wenig Sprit lösen, mit Wasser und etwas Ammoniak fällen, filtrieren, die aus der trüben Flüssigkeit abgeschiedenen Krystalle des **9-Chloracridins** filtrieren. Sch.-P. 122°. Gibt mit Salzsäure erwärmt **Acridon**. — **9-Bromacridin**: 600 T. Brom in ein gekühltes Gemisch von 200 T. Thioacridon und 40 T. rotem Phosphor einlaufen lassen; wenn die Reaktion beendet ist, 20 Min. auf 100° erwärmen, kalt mit Schwefelsäure (30—40%) 1—1½ St. stehen lassen, filtrieren, Filtrat mit Ammoniak fällen und den Niederschlag trocken mit Äther extrahieren, wobei nur Bromacridin in Lösung geht. Dieses wie oben weitergereinigt schmilzt bei 116°; im Äther unlöslich, ist eine Base vom Sch.-P. 255°. — **9-Jodaacridin**: In 6 T. filtrierter Spritlösung des Fluoracridons (16,5%) 5 T. einer Spritlösung von Jodnatrium (20%) einfließen lassen, 15—30 Min. sieden, langsam erkalten lassen und die Krystalle mit wenig kaltem Sprit, dann mit Wasser waschen. Völlig rein, Sch.-P. 171°.

1955	DRP. 243 078	ms-p-Dimethylaminophenylazomethinacridyl
		 $= C_{22}H_{19}N_3 = 325.$
<p>ms-Methylacridin und p-Nitrosodimethylanilin in molekularen Mengen bei 100°—120° zusammenschmelzen, wenn die Wasserentwicklung beendet ist, den rostbraunen Krystallkuchen mit heißem Sprit extrahieren, Rückstand aus viel Alkohol umkrystallisieren. Sch.-P. 242°—245°. In verdünnten Mineralsäuren löslich unter Bildung von 9-Acridylaldehyd und p-Aminodimethylanilin.</p>		

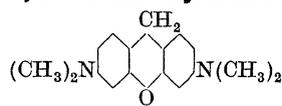
1956	DRP. 290 703	1, 2, 3, 4-Tetrahydro-acridin-9-carbonsäure
<p>Über eine neue Synthese von Acridinderivaten aus o-Chlorbenzaldehyd und Nitroaminen siehe Ber. 50, 1306</p> <p>Carbonsäureamid Carbonsäure.</p>	 $= C_{14}H_{13}NO_2 = 227.$	
<p>147 T. Isatin und 100 T. Cyclohexanon mit 1000 T. Ammoniak (20%) 6 St. im Autoklaven auf 130°—150° erhitzen. Das erhaltene vom Sch.-P. 275° gibt verseift die bei 284°—286° schmelzende</p>		

1957	DRP. 120 586	Thioacridon (Imido-diphenylthioketon)
J. pr. 64, 169		 $= C_{13}H_9NS = 211.$
<p>1 T. Acridin mit 0,25 T. Schwefel im geschlossenen Gefäß 4 St. auf 200° erhitzen, kalt pulvern, mit 40 T. Natronlauge (3%) im Wasserbade digerieren und heiß filtrieren. Das Filtrat krystallisiert kalt in roten Nadeln aus. Zur Reinigung in möglichst wenig konz. Salzsäure lösen und das auskrystallisierte salzsaure Salz mit verdünnter Natronlauge umsetzen. Sch.-P. 271°. Oxydiert (mit Jod, Chlorlauge oder Ferricyankalium) entsteht Acridon. Thioacridon entsteht auch aus Acridon mit Phosphor und Schwefel bei 200°.</p>		

1958	DRP. 29 142	 $= C_{19}H_{13}N = 261.$
<p>Aus Diphenylamin und Benzoylchlorid nach Ber. 16, 1809. Vgl. Ber. 35, 3077.</p>		

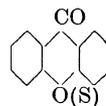
2. Diphenylenmethanoxyd (Diphenylenmethansulfon)

3 NR ₂ —6 NR ₂	1959	2 CH ₃ —7 CH ₃ —3 NH·R—6 NH·R	1961
2 CH ₃ —7 CH ₃ —3 NH ₂ —6 NH ₂	1960	Sulfon: 3 NR ₂ —6 NR ₂	1962

1959	<p>Anm. L. 5765, Kl. 22 23. I. 90 Mühlheim</p>	3, 6-Di-dimethylamino-diphenylmethanoxyd
		 $= C_{17}H_{20}N_2O = 268.$
<p>5 T. Tetramethyl-(äthyl-)diaminodioxydiphenylmethan [1931] allmählich in 25 T. konz. Schwefelsäure eintragen und auf dem Wasserbade erwärmen, bis eine Probe der schwach gelbroten Schmelze sich in Wasser mit schwach rosenroter Farbe und gelblicher Fluoreszenz löst und, mit Natronlauge übersättigt, im Filtrat mit Essigsäure kein Niederschlag mehr entsteht. In Wasser gießen, mit Natronlauge fällen. Niederschlag in Salzsäure gelöst gibt mit Chlorzink keine Fällung.</p>		

1960	DRP. 75 138 Zusatz zu DRP. 59 003	2, 7-Dimethyl-3, 6-diamino-diphenylmethanoxyd
		$= C_{15}H_{16}N_2O = 240.$
<p>Aus [1340] durch Wasserabspaltung: Mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmen, in Wasser gießen, mit etwas Zinkstaub entfärben, mit überschüssiger Natronlauge fällen. Rötlicher, in Säuren löslicher Niederschlag.</p>		
1961	DRP. 86 967 Zusatz zu DRP. 58 955 und DRP. 59 003	2, 7-Dimethyl-3, 6-dis-äthylimino-diphenylmethanoxyd
		$= C_{19}H_{24}N_2O = 296.$
<p>1 T. [1341] mit 3 T. Schwefelsäure im Wasserbade erwärmen. (Wasserabspaltung.) Gelbrote Schmelze in Wasser rot mit grügelber Fluorescenz löslich. — Über 9-Diphenyl-xanthen aus Phenyläthersalicylsäure oder aus Xanthon siehe Ber. 37, 2367.</p>		
1962	DRP. 54 621	3, 6-Dis-dimethylamino-diphenylenmethansulfon
		$= C_{17}H_{20}N_2O_2S = 316.$
<p>10 T. Tetramethyldiaminodiphenylmethan allmählich in 50 T. Oleum (20%) eintragen, Lösung auf 150° erwärmen, bis der in verdünnter ammoniakalischer Probe entstehende Niederschlag beim Kochen nicht mehr schmilzt. In Wasser gießen, mit Natronlauge das Sulfon fällen. Es entstehen Flocken, die an der Luft grün werden. Aus Sprit farblose Blätter. Sch.-P. 216°.</p>		

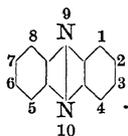
3. Diphenylenketonoxyd, -sulfid und -sulfon



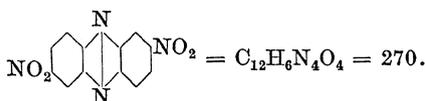
2 HN ₂ 1963	2 NO ₂ —4 SO ₃ H 1964
4 NO ₂ 1964	Sulfon: Br—Br 1964
2 NO ₂ 1964		

1963	DRP. 287 756 J. Ch. S. 1916, 744 Derivate und Farbstoffe	2-Aminoxanthon
		$= C_{13}H_9NO_2 = 211.$
<p>10 T. Xanthon und 5 T. Hydroxylaminsulfat in 200 T. Schwefelsäure (66°) lösen, in 10 T. wasserfreies Ferrosulfat einführen, 20 T. Wasser zufließen lassen, mehrere Stunden auf 140°—150° erwärmen, in Eiswasser gießen, filtrieren, Produkt im Filtrat nach Zugabe von Kaliumbitartrat durch Ammoniak fällen. Gelbes, salzsäurelösliches, diazotierbares Pulver aus Chlorbenzol umkrystallisieren, Sch.-P. 174° bis 175°. Nicht identisch mit dem 3-Aminoxanthon, Sch.-P. 252°.</p>		
1964	DRP. 228 756 Ber. 43, 584; 42, 3055; 42, 3062	4-Nitro-diphenylketonsulfid
		$= C_{13}H_7NO_3S = 257.$
<p>50 T. 2-Nitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure in 200 T. Oleum (20%) lösen, auf Eis gießen, 4-Nitrothioxanthon filtrieren und mit Natronlauge etwas nicht gelöste Carbonsäure entfernen. Aus Xylol umkrystallisieren, Sch.-P. 216°—218°. — Ebenso die Thioxanthere aus der 4-Nitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure und aus 2- oder 4-Nitro-4- bzw. -2-sulfosäurediphenylsulfid-2'-carbonsäure. — Dibrom-diphenylketonsulfon erhält man nach Ann. 263, 10 (vgl. DRP. 253 714) aus Thioxanthon durch Mono- oder Dibromierung und folgende Oxydation mit Chromsäure.</p>		

4. Diphenylenazin (Diphenylaminarsiniumchlorid).



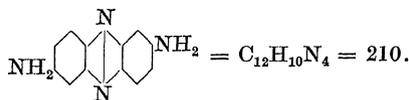
7 COOH—2 NH ₂	1967	3 OH—6 OH—10 H(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅)	1969
2 NO ₂ —6 NO ₂	1965	7 NH ₂ —2 OH—3 SO ₃ H	1967, 1970
2 NH ₂ —6 NH ₂	1966	2 CH ₃ —6 CH ₃ —3 NO ₂ —7 NO ₂	1971
2 NH ₂ —7 OH	1967	2 CH ₃ —3 NH ₂ —6 N(R) ₂ —7 SO ₃ H	1972
2 NH ₂ —7 SO ₃ H	1967	1 Cl—2 Cl—6 CH ₃ —7 NH ₂ —2 OH	1973
3 OH—6 OH	1969	6 CH ₃ —7 NH ₂ —2 OH—1 SH—3 SH	1973
2 CH ₃ —3 NH ₂ —6 OH	1968	p-Aminophenolkondensationsprodukt	1974, 1975
2 CH ₃ —6 NR ₂ —3 OH	1969	Diphenylamin-arsiniumchlorid	1976
7 COOH—3 NH ₂ —6 OH	1967		

1965 **DRP. 78 748****2, 6-Dinitro-diphenylenazin**

Wie [3022] aus m-Nitroanilin, jedoch auf dem Wasserbade bei 90°. Aus Anilin oder Xylol Krystalle, Sch.-P. 145°. Sublimiert in Nadelchen unter teilweiser Verkohlung. Sch.-P. des sublimierten Produktes 148°.

1966 **DRP. 148 113****2, 6-Diamino-diphenylenazin**

DRP. 110 360



30 T. Trinitrodiphenylamin (aus 1, 2, 4-Chlordinitrobenzol und m-Nitroanilin) mit einer mäßig verdünnten Schwefelnatriumlösung erwärmen und kalt die bronzefarbenen Krystallblätter filtrieren. — Ebenso das Produkt aus Trinitrophenyltolylamin (aus 1, 2, 4-Chlordinitrobenzol und 4-Amino-6-nitro-1-toluol). Die Azine fluorescieren in Spirit- oder Ätherlösung, bilden drei Reihen von Salzen (grün, rot, blau); die Lösungen werden durch Reduktionsmittel entfärbt. — Über **Tetramethyldiaminophenazin** siehe Ber. 49, 1643.

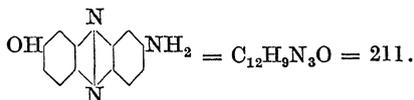
1967 **DRP. 126 175**

A. P. 701 435

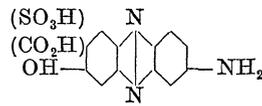
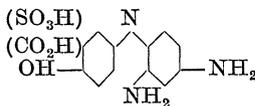
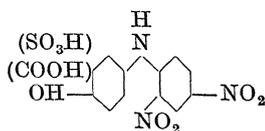
E. P. 14 836/00

F. P. 303 107

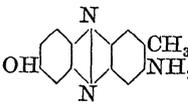
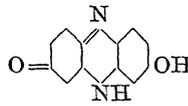
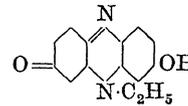
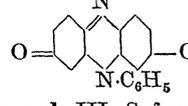
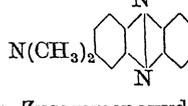
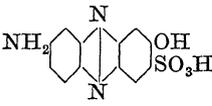
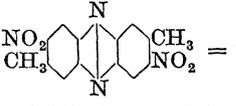
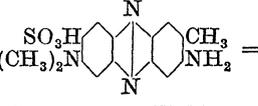
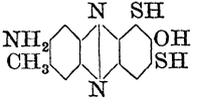
Ber. 28, 2975

2-Amino-7-oxy-diphenylenazin

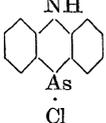
Dinitrochlorbenzol mit p-Aminophenol oder seiner Sulfosäure (OH : S : NH₂ = 1 : 2 : 4) oder p-Aminosalicylsäure (OH : C : NH₂ = 1 : 2 : 4) kondensieren, die Produkte reduzieren und die erhaltenen Diaminooxydiphenylamine (-sulfo- und -carbonsäure) in alkalischer Lösung mit Weldonschlamm oder Braunstein oxydieren.



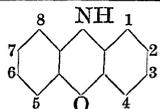
Gefärbte, in Wasser gelb bis rot, in Spirit orangefarbig mit schwach gelblicher Fluorescenz lösliche Pulver. (**Aminooxyphenazin, Aminooxyphenazinsulfosäure, Aminooxyphenazin-carbonsäure.**)

1968	DRP. 208 109	<p align="center">2-Methyl-3-amino-6-oxy-diphenylenazin</p>  $\text{OH} \text{---} \text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} = 225.$ <p>15,8 T. p-Aminophenol und 18 T. m-Toluyldiamin in 1000 T. kaltem Wasser lösen, 10 T. Ammoniak und 80 T. Braunstein zugeben, rasch zum Kochen erhitzen, 2 St. kochen, 25 T. Soda und 25 T. Natronlauge (27%) zufügen, filtrieren, das Filtrat aussalzen und das Azin mit Salzsäure als salzsaures Salz fällen.</p>
1969	DRP. 126 175 Ber. 28, 273; 31, 1183	<p align="center">Diphenylenazinsubstitutionsprodukte</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>(I)</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>(II)</p>  </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> <p>(III)</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>(IV)</p>  </div> </div> <p>I. Safranol, II. Äthosafranol, III. Safranin (NH₂) durch Zusammenoxydieren von m-Oxydiphenylamin bzw. Äthyl-m-aminophenol mit p-Aminophenol, das Dimethylaminomethoxyphenazin (IV) durch Erhitzen von Toluylrot mit der 4-fachen Wassermenge 15—20 St. im Autoklaven auf 140°—160°. (Ersatz von NH₂ gegen OH.)</p>
1970	DRP. 120 561 E. P. 7333/00 F. P. 299 532 Ber. 28, 2974	<p align="center">7-Amino-2-oxy-diphenylenazin-3-sulfosäure</p>  $\text{NH}_2 \text{---} \text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4\text{S} = 291.$ <p>Diaminooxydiphenylaminsulfosäure [1710] als Na-Salz mit Luft oder anderen Oxydationsmitteln oxydieren. Grüne Krystalle, in Äther oder Benzol unlöslich, in Schwefelsäure trübviolett, + Eiswasser kirschrot löslich; schließlich erfolgt Fällung.</p>
1971	DRP. 78 748 DRP. 83 525; 86 108	<p align="center">2, 6-Dimethyl-3, 7-dinitro-diphenylenazin</p>  $\text{NO}_2 \text{---} \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4 = 298.$ <p>Wie [3022], jedoch o-Nitro-p-toluidin in den Chlorkalk-Wasserbrei eintragen, auf dem Wasserbade auf 50°—60°, schließlich auf 100° erwärmen, mit Essigsäure (50%) auskochen, hellgelbes Pulver aus Eisessig umkrystallisieren, Sch.-P. 245°, in Schwefelsäure rotgelb löslich, sublimiert wie [1965].</p>
1972	DRP. 147 990	<p align="center">2-Methyl-3-amino-6-dimethylamino-diphenylenazin-7-sulfosäure</p>  $\text{SO}_3\text{H} \text{---} \text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3\text{S} = 332.$ <p>30 T. Toluylrotbase allmählich unter Kühlung in 120—150 T. Oleum (23%) eintragen, nach mehreren Stunden auf 50°—60° erwärmen, bis eine Probe in verdünnter Natronlauge klar löslich ist, kalt auf Eis gießen, filtrieren, waschen und trocknen. Metallisch grünglänzendes Pulver.</p>
1973	DRP. 187 868	<p align="center">6-Methyl-7-amino-2-oxy-1, 3-dis-sulfhydro-diphenylenazin</p>  $\text{NH}_2 \text{---} \text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS}_2 = 289.$ <p>Indophenol aus o, o-Dichlor-p-aminophenol und m-Toluyldiamin mit Weldon-schlamm zum Dichloroxyphenylaminotolylazin verkochen. 10 T. seines salzsauren</p>

Salzes mit 40 T. kryst. Schwefelnatrium einige Stunden auf 110°—140° erhitzen, verdünnen. Dimercaptan (Ersatz der Chloratome gegen SH) mit Essigsäure ausfällen. Braunrotes, in Wasser, Säuren, Sprit wenig, in Schwefelsäure (66°) braunviolett, in Schwefelnatrium gelbbraun lösliches Pulver.

1974	DRP. 118 123	Kondensationsprodukte von 4-Oxy-1-aminobenzol 33 T. p-Aminophenol und 15 T. seines Chlorhydrates 10 St. auf 160°—180° erhitzen, das Produkt mit verdünnter Salzsäure auskochen, filtrieren, Filtrat mit Acetat fällen, aufkochen und rasch filtrieren. Als Rückstand bleibt das neue Kondensationsprodukt; im Filtrat ist p-Dioxydiphenylamin enthalten.
1975	DRP. 139 961 — DRP. 132 644	16 T. p-Aminophenol + 9 T. salzsaures p-Phenylendiamin + 7 T. o-Nitrophenol 6—7 St. auf 135°—170° erhitzen. — Ähnliche metallisch glänzende, in Alkalien violett, in Schwefelsäure grünlichblau lösliche Ausgangsmaterialien für Schwefelfarbstoffe entstehen auch mit Toluylendiamin, Acet-p-phenylendiamin usw.
1976	DRP. 281 049	Diphenylamin-arsiniumchlorid  = C ₁₂ H ₉ NClAs = 278. Entsteht durch Kochen von Diphenylamin und Arsentrichlorid über freier Flamme. Aus Äther oder Benzol gelbe Nadeln vom Sch.-P. 196°, mit Natronlauge gekocht wird das Chloratom gegen Hydroxyl ersetzt.

5. Diphenylenaminoxid (Oxazin)

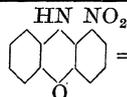


1 NO ₂	1977	1 (3) NO ₂ -3 (1) SO ₃ H	1977
1 (3) COOH-3 (1) NO ₂	1977	1 SO ₃ H-3 SO ₃ H	1977
1 NO ₂ -3 NO ₂	1977	1 NO ₂ -3 SO ₃ H-6 SO ₃ H	1977

1977 **DRP. 200 736**

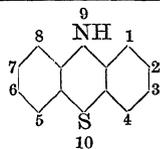
Ber. 25, 1055;
36, 477;
42, 1275

2-Nitro-diphenylenaminoxid



Behandlung von Di-o-nitrooxydiphenylaminderivaten [1670], die in der 6-Stellung substituiert sind, mit wässrigen Alkalien in der Wärme. — Z. B.: Dinitrochlorbenzol und o-Aminophenol kondensieren, das Produkt mit 20 T. Natronlauge (5%) im Wasserbade erwärmen und die rotbraunen Krystalle filtrieren. — Ebenso die Phenoxazinderivate aus den Kondensationsprodukten von o-Aminophenol mit 1-Chlor-2, 4-dinitro-6-benzoesäure, ihrem 1, 2, 6, 4-Isomeren, zwei isomeren Dinitrochlorbenzolsulfosäuren (Cl: NO₂: NO₂: SO₃H = 1: 2: 4: 6 u. 1: 2: 6: 4) und Chlornitrobenzoldisulfosäure (1: 2: 4: 6), sowie von o-Aminophenol-p-sulfosäure mit der Sulfosäure II.

6. Diphenylenaminsulfid (Thiazin)



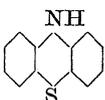
Unsubstituiert	1978—1981	3 OH-6 OH	1984
NO ₂	1982	1 NH ₂ -3 NH ₂ -7 NH ₂ -6 OH	1985
2 (3) OH	1983	10 Br	1986
3 NH ₂ -6 OH	1984	Vidalbase	1987

1978 **DRP. 25 150**

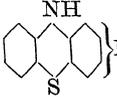
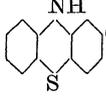
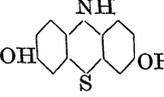
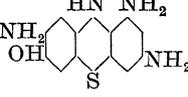
A. P. 286 526
A. P. 282 835

J. pr. 1907, 401

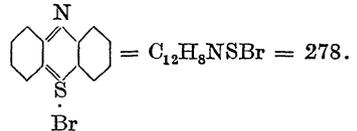
Diphenylenaminsulfid

 = C₁₂H₉S = 199.

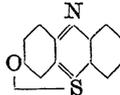
10 T. Diphenylamin + 4 T. Schwefel unter Rückfluß 2 St. auf 200°—300°, evtl. bis zum Sieden, erhitzen, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung aufhört. **Thiodiphenylamin** destillieren, hellgelbe Krystalle mehrmals aus Sprit umlösen. In Wasser unlöslich, in Ligroin schwer, sonst leicht löslich.

1979	DRP. 222 879 F. P. 410 382 Ann. 230, 77	8,4 T. Diphenylamin, 3,2 T. Schwefel und 1,2 T. Aluminiumchlorid bei 135° bis höchstens 140° verschmelzen, wenn die Schwefelwasserstoffentwicklung nachläßt, bis zum Erstarren auf 160° erhitzen, die Schmelze zerkleinern und erst mit Wasser, dann mit verdünntem Sprit extrahieren. Als Rückstand bleibt ein graues Pulver vom Sch.-P. 177° bis 178°. — Ebenso aus Phenyl-2-naphthylamin: Thiophenyl-2-naphthylamin vom Sch.-P. 178°. — Nach
1980	Zus. DRP. 224 348	sind statt Aluminiumchlorid seine anderen Halogenide, Eisenchlorid, Jod usw. als Katalysatoren in der Menge von etwa 3% der Base verwendbar. — Das z. B. mit 0,3 T. Jod aus 11,7 T. p-Tolyl-2-naphthylamin und 3,2 T. Schwefel bei 150°—160°, dann bei 170°—180° gewonnene Thio-p-tolyl-2-naphthylamin (grünlichgelbes Pulver aus Chlorbenzol) schmilzt bei 182°. Es löst sich in Schwefelsäure violettblau, mit geringem Salpetersäurezusatz rotviolett. Ausbeute in allen Fällen über 90%. — Nach
1981	Zus. DRP. 237 771	arbeitet man, um die Körper gleich krystallinisch zu erhalten, in Lösungsmitteln. Z. B.: 169 T. Diphenylamin, 64 T. Schwefel, 1,7 T. Jod und 189 T. o-Dichlorbenzol.
1982	DRP. 25 150 A. P. 286 527 Ann. 230, 101	<div style="text-align: center;">  </div> <p>Nitro-diphenylenaminsulfid $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S} = 244$.</p> <p>1 T. [1978], feinst gepulvert, in kleinen Portionen in 5 T. Salpetersäure (40°) unter Kühlung eintragen. Brei in Wasser gießen, Nitrokörper filtrieren, waschen. In Sprit und Benzol schwer, in Eisessig leichter löslich.</p>
1983	DRP. 52 827 DRP. 266 568	<div style="text-align: center;">  </div> <p>2-Oxy-diphenylenaminsulfid $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NOS} = 215$.</p> <p>370 T. m-Oxydiphenylamin mit Schwefel schmelzen, oder die heißen Lösungen seiner Alkalisalze mit Schwefel in alkalischer Lösung, z. B. mit 80 T. Natronlauge + 96 T. Schwefel, oder mit Polysulfiden kochen. In organischen Lösungen, außer Benzin, leicht, in Alkalien schwer löslich. Sch.-P. 155°. Mit Essigsäureanhydrid und trockenem N-Acetat erhält man die Acetylverbindung. Sch.-P. 130°—133°. — 3-Oxythiodiphenylamin gewinnt man nach Ann. 230, 182 durch Verschmelzen von 10 T. p-Oxydiphenylamin bei möglichst niedriger Temperatur mit 3,5 T. Schwefel. Die Schmelze wird mit Salzsäure gewaschen, der Rückstand in Sprit gelöst, die Lösung mit Wasser gefällt. Grünlisches, an der Luft unter Braunfärbung in Oxythiodiphenylimid übergehendes Pulver.</p>
1984	DRP. 103 301 E. P. 5691/97 F. P. 264 501 Ann. 130, 205; 230, 189	<div style="text-align: center;"> <p>3, 6-Dioxy-diphenylenaminsulfid</p>  </div> <p>$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2\text{S} = 231$.</p> <p>11 T. p-Aminophenol (bzw. p-Phenylendiamin) + 11 T. Hydrochinon + 3,2 T. Schwefel auf 200° erhitzen bis zum Festwerden. Schmelze mit verdünnter Sodalösung bzw. Salzsäure auslaugen.</p>
1985	DRP. 117 921 E. P. 10 843/00 F. P. 301 240 DRP. 103 301 F. P. 288 475	<div style="text-align: center;"> <p>1, 3, 7-Triamino-6-oxy-diphenylenaminsulfid</p>  </div> <p>$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{OS} = 260$.</p> <p>124 T. 1, 2, 4-Diaminophenol in 750 T. Wasser heiß lösen und mit einer Lösung von 60 T. Schwefelnatrium und 32 T. Schwefel in 90 T. Wasser unter Rückfluß sieden. Kalt die gelblichen Krystalle filtrieren. Mit Oxydationsmitteln entsteht das Thionolin. (Mit Säuren violette, mit Alkalien blaue Salze.)</p>

1986

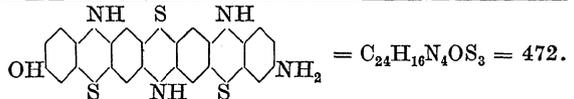
DRP. 126 602Ann. 230, 82
Ber. 29, 1362;
34, 4170**Diphenylimidin-thioniumbromid**

19,9 T. Thiodiphenylamin in Sprit gelöst mit einigen Tropfen Bromwasserstoff versetzen. Bei -15° bis -20° (die Substanz darf nicht ausfallen!) eine Lösung von 16 T. Brom in Sprit zusetzen. Die orangefarbene Flüssigkeit scheidet braungrüne Krystalle des **Phenazthioniumbromides** aus. Rasch absaugen und mit Äther waschen. In Lösungsmitteln wie Benzol, Chloroform usw., in denen das Bromid nicht löslich ist, erhält man nach Zugabe des Broms sofort den olivgrünen Niederschlag. In Wasser und Spritlösung zersetzlich, angesäuert haltbarer, Kochen zerstört den Körper, wobei Thiodiphenylamin und eine in Schwefelsäure (66°) orangefarblich lösliche Base entsteht

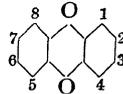


Das Eisenchlorür-Doppelsalz des Phenazthioniumchlorides erhält man mit einer Lösung von $FeCl_2$ in Sprit, besser Holzgeist + etwas rauchender Salzsäure, das Pikrat durch Zusammenoxydieren mit Pikrinsäure in Spritlösung (Cl_2 , HNO_2).

1987

DRP. 99 039A. P. 601 363
E. P. 5690/97
F. P. 289 244**DRP. 111 385****Vidalsche Base**

Einwirkung von 3,2 T. Schwefel auf ein Gemenge von je 23 T. p-Oxyaminothiodiphenylamin und p-Oxyaminodiphenylamin während 8 St. bei 240° .

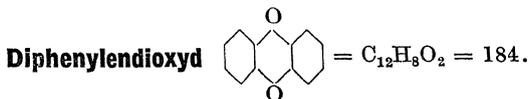
7. Diphenylendioxyd

Unsubstituiert 1988

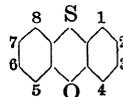
1988

DRP. 223 367A. P. 981 348
E. P. 4540/10
F. P. 415 774

Ber. 39, 624

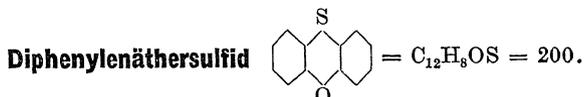
Diphenylendioxyd

Trockenes **o-Chlorphenolkali** (erhalten durch Eindampfen von 256 T. o-Chlorphenol und 232 T. Kalilauge von 49,8%) auf 220° und mehr erhitzen. Unter 20—30 mm destilliert das Produkt bei dieser Temperatur über. Mit heißer Natronlauge (5%) und Wasser waschen und aus Benzol oder Ligroin umkrystallisieren, Sch.-P. 118° — 119° . In Schwefelsäure blau löslich. Ausbeute 74%.

8. Diphenylenäthersulfid

Unsubstituiert 1989
2 Cl 1989
2 CH_3 1989

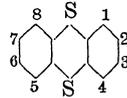
1989

DRP. 234 743Ber. 38, 1411
Ber. 39, 1340**Diphenylenäthersulfid**

17 T. Phenyläther, 6,4 T. Schwefel und 13 T. Aluminiumchlorid auf 60° — 70° , später auf 100° erwärmen; wenn die Schwefelwasserstoffentwicklung nachläßt, die blauschwarze

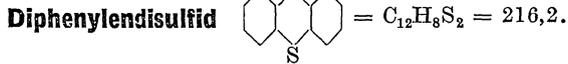
Schmelze mit Wasser behandeln und das Produkt abtrennen oder extrahieren. Destilliert unter 12 mm bei 183°—184°, löst sich in Schwefelsäure blau. — Ebenso aus p-Tolylphenyläther **2-Methylphenoxthin** vom Sch.-P. 36° und S.-P. unter 12 mm 185°—187° und aus p-Chlorphenyläther **2-Chlorphenoxthin**, Sch.-P. 37°, S.-P. unter 12 mm 176°. Beide sind farblose, leicht lösliche Körper.

9. Diphenylendisulfid

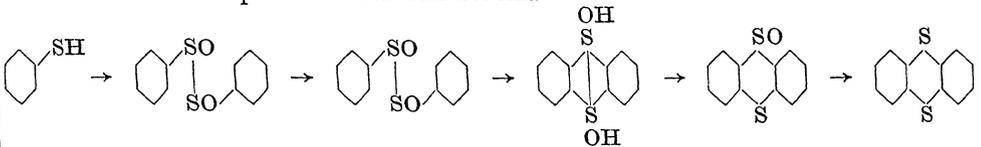


Unsubstituiert 1990

1990 **DRP. 91 816**



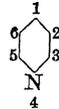
1 Mol.-Gew. Phenylsulfid 30 St. mit 2 Atom.-Gew. Schwefel gelinde sieden. Sch.-P. 158°—159° (Ann. 149, 247; Ber. 29, 436). — Siehe auch Ber. 42, 1170: Bildungsweise der Thianthrene aus Thiophenolen nach dem Schema



Über eine neue Herstellungsart aus Brenzcatochin und P₂S₅, siehe DRP. Anm. L. 50 157 Kl. 12 q (Lange, Widmann und Wennerberg).

XI. N-haltige Sechsringe.

1. Pyridin



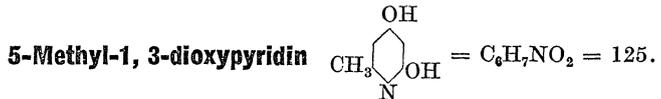
Halogenderivate	1991	4 Cl·CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂	1993
NH ₂	2006	Dinitrochlorbenzol-Kond. prod.	1994
5 CH ₃ —1 OH—3 OH	1992		

1991 **DRP. 109 933**

Pyridinbasen-Halogenderivate: Völlig wasserfreies reines Pyridin (3-Picolin, 3, 5-Dimethylpyridin) in Benzollösung unter Abkühlung mit der Lösung von Perchlormethylformiat (Hexachlordimethylcarbonat oder Kohlenoxychlorid) vermischen. Das ausgefallene citronengelbe **Pyridincarbonyl** im Vakuum über Phosphor-pentoxyd trocknen. — Über Chlorderivate des Pyridins s. ferner J. Chem. Soc. 1908, 1993, 1997, 2001.

1992 **DRP. 102 894**

Ber. 31, 768

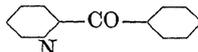


Wie [2023] mit Acetaminocrotonsäureester.

1993 **DRP. 105 202**

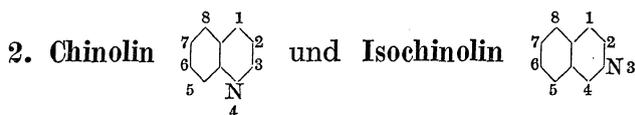


Pyridin mit Nitrobenzylchlorid kondensieren und mit Zinkstaub zur Aminoverbindung reduzieren. — Über **Pyridyl-phenyl-** und **-naphthylketone** der Formel



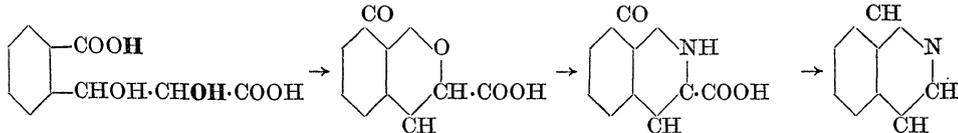
aus Pyridincarbonylchloriden und Kohlenwasserstoffen mit Aluminiumchlorid siehe Ber. 48, 2043 (Farbstoffe).

1994	DRP. 118 390 J. pr. 1910, 1	Kondensationsprodukt von Pyridin mit 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol 40 T. Dinitrochlorbenzol in 80 T. Pyridin gelöst im Wasserbade erwärmen, bis nach 1 St. die Masse krystallinisch erstarrt. In 750 T. Wasser lösen, filtrieren, Filtrat mit 500 T. Sodalösung (10%) mäßig erwärmen und den derb krystallinischen Niederschlag filtrieren. Rotes, zuweilen stahlblau glänzendes Pulver, nur aus Spirit, Aceton oder Eisessig krystallisierbar, Sch.-P. 172°—173°. In Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich.
------	---------------------------------------	--

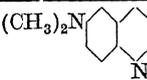


Unsubstituiert (Chinolin, Isochinolin) 1995—1998	3 (4) (5) CH ₃ —5 (6) (7) (8) (2) OH . 2015—2017
5 CH ₃ 1999	1 CH ₃ —3 OH 2017
3 CH ₃ 2000—2003	3 CH ₃ —8 O-R 2018
7 CN 2004	6 COOH—5 OH 2019
3 CHO 2004	3 CH ₃ —5 (7) (2) SO ₃ H 2020
7 COOH 2004	NO ₂ —OH 2021
5 (6) (7) NO ₂ (NH ₂) 2005	1 OH—3 OH 2022—2024
NH ₂ 2006	6 OH—5 SO ₃ H 2025
7 NH ₂ 2004	5 SO ₃ H—6 SO ₃ H 2026
6 (7) N(R) ₂ 2007	3 CH ₃ —CH ₃ —SO ₃ H 2020
5 (6) (7) OH 214, 2008	5 COOR—1 OH—3 OH 2027
7 O-R 2010	3 H—4 H—3 CH ₃ 2028
5 (6) (7) SO ₃ H 2009, 2011, 2012	1 H—4 H—3 CH ₃ —5 (7) OH(O-R) 2028
7 Cl—3 CH ₃ 2013	3 OH—3:O—4 C ₆ H ₅ 2029
3 CH ₃ —5 (7) CH ₃ 2014	1 H—2 OH—3 H—4 C ₆ H ₅ 2030

1995	DRP. 87 334 Ber. 29, 703	Chinolin  = C ₉ H ₇ N = 129.
		50 T. Anilin + 76 T. Arsensäure + 150 T. Glycerin (das vorher offen auf 170° erhitzt wurde) + 150 T. konz. Schwefelsäure im Sandbad unter Rückfluß bis zum Reaktions-eintritt erhitzen, dann noch 2 1/2 St. gelinde sieden, verdünnen, stark alkalisch stellen, Dampf einleiten, Destillat mit überschüssiger Salzsäure + Nitrit versetzen, bis die Flüssigkeit dauernd nach salpetriger Säure riecht, kochen bis das Diazobenzol zerstört ist, ätzalkalisch stellen, Chinolin mit Dampf übertreiben und das Destillat ausäthern. — Eine der Konstitution nach unbestimmte Chinolinbase C ₁₁ H ₁₁ N erhält man nach
1996	DRP. 32 961 Ber. 18, 2245, 3298 J. pr. 32, 489	ebenso aus 3 Mol. Anilin (besser nach Ber. 19, 1394 und Ann. 238, 1 mit Xylidin statt Anilin), 1 Mol. Nitrobenzol und 6 Mol. Aceton. S.-P. 257°.

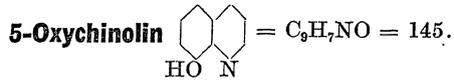
1997	DRP. 65 947 DRP. 69 138	Isochinolin  = C ₉ H ₇ N = 129,1. Das aus 2-Naphthochinon (Ber. 25, 405) erhaltbare Lacton der o-Phenylglycerincarbonsäure für sich oder mit Schwefelsäure (66°) auf 200°—220° erhitzen, aus dem so gewonnenen o-Phenyl-α-oxycarbonsäurelacton mit Ammoniak (20—25%) bei 100°—170° die Isocarboxystyricarbonsäure und aus dieser durch Destillation mit Zinkstaub das Isochinolin herstellen.
		

1998	DRP. 285 666	30 T. rohes Teerchinolin (Fraktion 220°—260°) in 70 Vol.-T. Benzol lösen, mit der zur Bindung von 5 T. Chinolin berechneten Menge Schwefelsäure (20%) schütteln, die ausgefallenen Basen fraktioniert destillieren. Die beiden Fraktionen 232°—238° und 238°—245° dienen nach 2—3-maliger Krystallisation der sauren Sulfate zur Gewinnung des Isochinolins. Sch.-P. 24,6°, S.-P. (40 mm) 142°.
------	---------------------	---

1999	DRP. 87 334 Ber. 29, 703	5-Methylchinolin  = C ₁₀ H ₉ N = 143,1.
		Wie [1995] aus 50 T. o-Toluidin, 66,5 T. Arsensäure, 140 T. Glycerin und 140 T. konz. Schwefelsäure. — Vgl. Ber. 42, 1144.
2000	DRP. 22 138 A. P. 268 543 E. P. 3541/82	3-Methylchinolin  = C ₁₀ H ₉ N = 143.
		20 T. o-Nitrobenzylidineton mit 75 T. Zinnchlorür und 75 T. Salzsäure (1,2) reduzieren, Reduktionsbrühe auskalken, Dampf einleiten, Chinaldin überdestillieren.
2001	DRP. 24 317 A. P. 309 935 E. P. 956/83 F. P. 153 873	100 T. Anilin + 150 T. Paraldehyd + 200 T. rohe Salzsäure + 2—5 T. Chloraluminium 4—6 St. kochen, in Wasser gießen, filtrieren, Lösung mit Natronlauge übersättigen, Wasserdampf einleiten, Destillat fraktioniert destillieren. S.-P. 240°. Näheres Ber. 14, 2313; 15, 3075; 16, 2464. In besserer Ausbeute erhaltbar nach:
2002	DRP. 28 217 E. P. 4207/83	Durch Verschmelzen von C ₁₈ H ₂₀ N ₂ , einer Base, die durch Einwirkung von 5 T. Aldehyd auf eine Lösung von 8 T. salzsaurem Anilin in 16 T. Wasser nach 3—4-tägigem Stehen entsteht, mit Chlorzink. Vgl. Ber. 16, 2600; 17, 1699 und 1965.
2003	Anm. H. 44 083, Kl. 12p. 5. 7. 09 Heller	o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon mit starken Mitteln reduzieren.
2004	DRP. 259 363 Lit. wie [59]	Chinolin-7-nitril  = C ₁₀ H ₆ N ₂ = 154.
		Wie [59] aus 20 T. p-Dichinolythioharnstoff, 60 T. Kupferbronze und 200 T. Paraffinöl, die man zur Trockne destilliert. Das Destillat mit verdünnter Salzsäure ausschütteln, mit Alkali fällen und das Gemenge des Cyanchinolins und p-Aminochinolins fraktioniert krystallisieren. Ausbeute 21%. Gibt verseift Chinolinearbonsäure vom Sch.-P. 290°. — Über o-Chinolin-aldehyd und seine Derivate siehe Ber. 38, 1280.
2005	DRP. 87 334 Ber. 29, 703	5-Nitrochinolin  = C ₉ H ₆ N ₂ O ₂ = 174.
		Wie [1995] aus 50 T. o-Nitranilin, 51½ T. Arsensäure, 115 T. Glycerin und 100 T. konz. Schwefelsäure. Nach der Reaktion 3—3½ St. kochen, stark verdünnen, 12 St. stehen lassen, filtrieren, Filtrat mit Natronlauge fraktioniert von Schmierungen befreien und schließlich die Substanz in braunen Flocken fällen, filtrieren, Rückstand in Spritlösung mit Tierkohle kochen, filtrieren, Filtrat mit Wasser fällen, den Krystallbrei (gelbliche Nadeln) filtrieren und das 5-Nitrochinolin ein- bis zweimal umkrystallisieren. — Ebenso erhält man 7-Nitrochinolin aus 56½ T. p-Nitranilin, 58 T. Arsensäure, 120 T. Glycerin und 120 T. konz. Schwefelsäure. Reinigen wie oben. Die Natronlaugenfällung bildet einen hellgrauen Krystallbrei; in verdünnter Salzsäure lösen, mit Tierkohle kochen, Filtrat mit Ammoniakgas fällen, evtl. nochmals in Sprit lösen, mit Tierkohle kochen und in Wasser einfiltrieren. Feine, weiße Nadeln. — Aus m-Nitroanilin gewinnt man nach der Behandlung mit Tierkohle (in Wasser filtrieren) ein Gemenge von m-Nitrochinolin und Phenanthrolin , das mittels kaltem Petroläther getrennt wird.
2006	DRP. 287 756	Aminochinolin  } NH ₂ = C ₉ H ₈ N ₂ = 144.
		Wie [1365] aus 1 T. Chinolin, 5 T. Oleum, 0,5 T. Hydroxylaminsulfat und 1 T. Ferrosulfat bei 180°—190°. — Ebenso Aminopyridin .
2007	DRP. 87 334 Ber. 29, 705	7-Dimethylamino-chinolin  = C ₁₁ H ₁₂ N ₂ = 172.
		Wie [1995] aus 65 T. konz. Schwefelsäure + 70 T. Glycerin + 30 T. p-Aminodimethylanilin + 31,5 T. Arsensäure. 3½ St. sieden, stark verdünnen, 12 St. stehen lassen, fil-

trieren, Filtrat im Scheidetrichter mit überschüssiger Natronlauge schütteln, das abgeschiedene Öl ausäthern, den Äther mit festem Ätzkali trocknen, Äther verjagen, dickes Öl im Wasserstoffstrom destillieren. S.-P. 285°—340°. Das Öl erstarrt zu einer buttergelben Krystallmasse. Bei Verwendung von frisch destilliertem Aminodimethylanilin ist der S.-P. bei 330° gelegen. — Ebenso **6-Dimethylaminochinolin**, ein nicht erstarrendes, die Haut gelb färbendes Öl, das zwischen 290°—310° übergeht.

2008

DRP. 14 976E. P. 678/81
F. P. 141 181
und Zus.M. f. Ch. 1882, 536
Ber. 15, 893;
15, 2372

1,4 T. o-Nitrophenol + 2,1 T. o-Aminophenol + 6,0 T. Glycerin (1,26) + 5 T. Schwefelsäure (1,848) unter Rückfluß auf 130°—140° erhitzen. Wenn Reaktion vorüber, in Wasser gießen, auskalken, **Chinolinsulfosäure** als Na-Salz abscheiden, trocknen, mit 2—3 T. Ätznatron verschmelzen, Schmelze in Wasser lösen, mit Salzsäure neutralisieren, abgeschiedenes **7-Oxychinolin** destillieren oder umkrystallisieren. Farblose Nadeln. Sch.-P. 192°. — Über die Synthese des α- und γ-Oxychinolins aus o-Aminopropiophenon siehe Arch. d. Pharm. 1914, 526.

o-Oxychinolin geht als Öl über, das bald zu langen Nadeln erstarrt. — Ebenso die m- und p-Verbindung aus den betreffenden m- und p-Nitrophenolderivaten. Diese sind nicht mit Dampf flüchtig, daher ausäthern oder fraktioniert mit Alkali fällen.

2009

DRP. 26 430

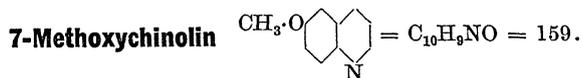
Ber. 17, 192

100 T. Sulfanilsäure + 120 T. Glycerin + 150 T. konz. Schwefelsäure + 40—50 T. Nitrobenzol auf 130°—140° erhitzen. Wenn Reaktion vorüber, in Wasser gießen, auskalken, **Chinolinsulfosäure** als Na-Salz abscheiden, trocknen, mit 2—3 T. Ätznatron verschmelzen, Schmelze in Wasser lösen, mit Salzsäure neutralisieren, abgeschiedenes **7-Oxychinolin** destillieren oder umkrystallisieren. Farblose Nadeln. Sch.-P. 192°. — Über die Synthese des α- und γ-Oxychinolins aus o-Aminopropiophenon siehe Arch. d. Pharm. 1914, 526.

2010

DRP. 28 324Zusatz zu
DRP. 14 976

M. f. Ch. 1885, 760



Wie [2008] aus 1 T. p-Aminoanisol, 0,8 T. p-Nitroanisol (oder einem anderen Nitrobenzolkörper), 5 T. Glycerin und 2,8 T. Schwefelsäure (1,848) in 2—3 St. bei 140°—150°.

2011

DRP. 40 901Ann. 155, 313
Ber. 14, 442
14, 1366;
14, 2570;
15, 683;
15, 1979

Chinolin mit der 10-fachen Menge Oleum mehrere Tage im Wasserbad behandeln, resultierendes Gemenge der o-Sulfosäure neben wenig Prozent der m-Sulfosäure, abscheiden. Bei 140°—150° entsteht mehr m-Sulfosäure. Beide Sulfosäuren geben mit der 4-fachen Menge konz. Schwefelsäure, auf 275°—280° erhitzt, die p-Sulfosäure. Besser direkt: 10 T. reinstes Chinolin mit 70 T. Schwefelsäure (66°) 24 St. auf 275°—280° erhitzen (Metallbad), in Wasser gießen, auskalken, vom Gips filtrieren, noch schwach sauer auf 100 T. einengen, filtrieren, auf 25° Bé eindampfen, abgeschiedene p-Sulfosäure filtrieren. Aus Wasser rein weiße Krystalle. Reste aus der zum Sirup eingedickten Mutterlauge durch Versetzen mit dem doppelten Volumen Spirit unter 12-stündigem Rühren ausfällbar.

2012

DRP. 87 334

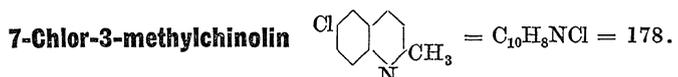
Ber. 29, 703

50 T. Sulfanilsäure + 38 T. Arsensäure + 80 T. Glycerin + 80 T. konz. Schwefelsäure im Sandbad unter Rückfluß bis zur Reaktion erhitzen und dann noch 5 St. sieden. Stark verdünnen, 12 St. stehen lassen, filtrieren, Filtrat mit Bariumcarbonat versetzen, filtrieren, Filtrat des Ba-Salzes mit Tierkohle kochen, filtrieren, konzentrieren, mit verdünnter Schwefelsäure versetzen und vom Schwerspat filtrieren. Nach längerem Stehen (übersättigte Lösung) scheidet sich die **7-Chinolinsulfosäure** krystallinisch aus.

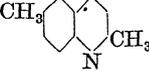
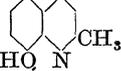
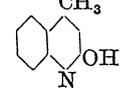
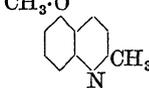
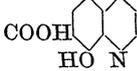
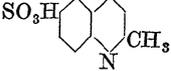
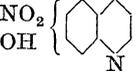
2013

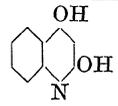
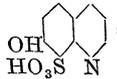
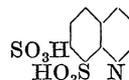
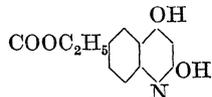
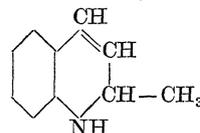
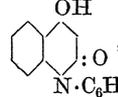
DRP. 204 255

DRP. 286 237

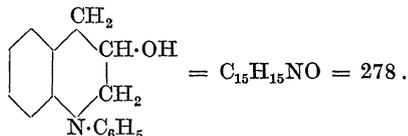


Aus p-Chloranilin, Acetaldehyd und Salzsäure.

2014	DRP. 24 317 Lit. wie [2001]	7 (5), 3-Dimethylchinolin	 = C ₁₁ H ₁₁ N = 157.
Wie [2001]. — Die 7-Verbindung bildet feste, farblose Krystalle vom Sch.-P. 59°—60°, die 5-Verbindung siedet bei 249°—251°.			
2015	DRP. 24 317	3-Methyl-5-oxychinolin	 = C ₁₀ H ₉ NO = 159.
Chinaldin mit überschüssigem Oleum einige Zeit auf 120° und höher erhitzen. Die Sulfosäuren auskalken, in ihre Na-Salze verwandeln, diese trocknen mit Ätznatron verschmelzen, in Wasser lösen, mit Schwefelsäure genau neutralisieren, die abgeschiedenen Oxychinaldine fraktioniert destillieren. o-Verbindung: farblose Nadeln, Sch.-P. 72°; p-Verbindung: ebenso, Sch.-P. 213°. Auch erhaltbar nach der Chinolinsynthese mit den betreffenden Aminophenolen statt Anilin. — Ferner nach			
2016	Zus. DRP. 29 819	durch die Ätznatron-Schmelze von Chinolinsulfosäuren z. B. o (5)-Oxychinaldin , Sch.-P. 74°, lange, flache Prismen; p (7)-Oxychinaldin , Sch.-P. 213°, tafelförmige Krystalle; β (2)-Oxychinaldin , Sch.-P. 230°, blaßgelbe, prismatische Krystalle. — Vgl. ferner: DRP. 29 123 (Herstellung alkylierter Hydroderivate der Oxymethylchinoline) und [2009, 3008].	
2017	DRP. 26 428	1-Methyl-3-oxychinolin	 = C ₁₀ H ₉ NO = 159.
Molekulare Mengen Anilin und Acetessigester bei Luftabschluß auf 120° erhitzen. Produkt mit konz. Schwefelsäure längere Zeit stehen lassen oder kurze Zeit auf 180° weitererhitzen. In Wasser gießen, mit Alkali genau neutralisieren. Flocken waschen, Oxylepidin trocknen. Sch.-P. 221°.			
2018	DRP. 24 317 A. P. 316 248 Lit. wie [2001]	3-Methyl-8-methoxychinolin	 = C ₁₁ H ₁₁ NO = 173.
Durch Behandeln des 8-Oxychinaldins [2015] mit Methyl- oder Äthyljodür oder -chlorür. 8-Methoxychinaldin bildet große Prismen vom Sch.-P. 125°. S.-P. 232°.			
2019	DRP. 39 662 A. P. 355 842 E. P. 10 280/86 F. P. 177 904 Ber. 20, 1217; 20, 2690; 20, 2695	5-Oxychinolin-6-carbonsäure	 = C ₁₀ H ₇ NO ₃ = 189.
Nach Art der Salicylsäuresynthese entsteht aus o-Oxychinolin [2008] Oxychinolin-carbonsäure. Aus Wasser gelbe Nadeln + 1 aq., die wasserfrei farblos sind.			
2020	DRP. 29 819 Zus. DRP. 24 317	3-Methylchinolin-7-sulfosäure	 = C ₁₀ H ₉ NO ₃ S = 223.
Chinaldin mit 10-facher Menge Oleum zwischen 100°—150° sulfieren. Es entstehen: o-, p- und β (2)-Sulfosäuren, letztere bei höherer, o- und p-Sulfosäure bei niedriger Temperatur. In Wasser gießen. β-Säure schwer, p-Säure leicht, o-Säure mittel löslich. Ebenso Methylchinaldinsulfosäuren . — Auch aus Sulfanilsäure erhaltbar.			
2021	DRP. 194 883 Lit. wie [1120]	Nitrooxychinolin	 = C ₉ H ₆ N ₂ O ₃ = 190.
Wie [1120] aus Chinolin und Salpetersäure bei Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen.			

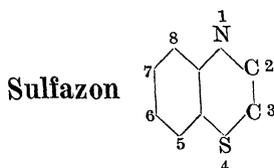
2022	DRP. 29 920	<p style="text-align: center;">1, 3-Dioxychinolin  = C₉H₇NO₂ = 161.</p> <p>Disulfosäure [2026] mit 5 T. Ätznatron verschmelzen, genau neutralisieren, ausäthern. α-Dioxychinolin aus Benzol, farblose Nadeln. Sch.-P. 143°. Gelb gefärbte, gut krystallisierende Salze.</p>
2023	DRP. 102 894 Ann. 251, 377 Ber. 19, 997; 20, 1820; 22, 387	<p>Anthranilsäureester acetylieren, 20,7 T. des so gewonnenen Acetantranilsäureesters in 100 T. wasserfreiem Toluol lösen, mit 4,6 T. fein zerteiletem Natrium kochen. Wenn das Natrium verschwunden ist, kalt mit Wasser durchschütteln, Toluolschicht abtrennen, wässrige Lösung ansäuern und den weißen Niederschlag des β-Oxycarbostyrils filtrieren (identisch mit Ber. 15, 2151; Ber. 16, 2216). Mit salpetriger Säure entsteht eine Nitroverbindung vom Sch.-P. 208°, die in Soda grün, in Natronlauge gelbbraun löslich ist. Mit Salzsäure gekocht gibt sie Isatin.</p>
2024	DRP. 117 167	<p>1 T. acetanthranilsaures Kali + 2 T. Ätzkali (oder + 1 T. Ätzkali und 2 T. gebrannten Kalk) innig mahlen, 1 St. auf 250° erhitzen, die Schmelze in Wasser lösen, neutralisieren und das reine 1, 3-Dioxychinolin filtrieren.</p>
2025	DRP. 29 920 Ber. 19, 995; 20, 95, 1820 20, 3200	<p style="text-align: center;">6-Oxychinolin-5-sulfosäure  = C₉H₇NO₄S = 225,2.</p> <p>Disulfosäure [2026] mit 3 T. Ätznatron bei 180°—200° verschmelzen. Gelbe Krystalle, Sch.-P. 270°—275°.</p>
2026	DRP. 29 920 Ber. 19, 995; 20, 95, 1820	<p style="text-align: center;">Chinolin-5, 6-disulfosäure</p> <p style="text-align: center;"> = C₉H₇NO₆S₂ = 289.</p> <p>Aus 1 T. Chinolin oder seiner Monosulfosäure mit 1—1½ T. Oleum bei 200°—240° sulfiert resultieren die α- und β-Disulfosäure, die nach dem Auskalken durch die verschieden löslichen K-Salze getrennt werden. Das α-K-Salz bildet aus heißem Wasser leicht lösliche feine Nadeln mit 3½ aq., das β-K-Salz körnige Krystalle mit 1½ aq.</p>
2027	DRP. 102 894	<p style="text-align: center;">1, 3-Dioxychinolin-7-carbonsäureäthylester</p> <p style="text-align: center;"> = C₁₂H₁₁NO₄ = 233.</p> <p>Wie [2023] mit Acetaminoisophthalsäureester (krystallisiert aus warmem Sprit in farblosen Nadelchen vom Sch.-P. 108°). Der gebildete γ-Oxycarbostyrilcarbonsäureester (Sch.-P. 300°) gibt in Sodalösung mit Eisenchlorid rotgelbe Färbung. Seine Nitroverbindung schmilzt unter Zersetzung bei etwa 250°.</p>
2028	DRP. 24 317 A. P. 316 249 Lit. wie [2001]	<p style="text-align: center;">3, 4-Dihydro-3-methylchinolin</p> <p style="text-align: center;"> = C₁₀H₁₁N = 145.</p> <p>Die Produkte [2001, 2014, 2018] einige Stunden mit Zinn und Salzsäure kochen, Produkt entzinnen, mit Natronlauge alkalisieren, ausgefallene Hydrobase destillieren. Hydrochinaldin, S.-P. 246°—248°. Methoxyhydrochinaldin, S.-P. 269°—270°.</p>
2029	DRP. 287 803	<p style="text-align: center;">4-Phenyl-1-oxychinolin-3-keton :O = C₁₅H₁₁NO = 221.</p> <p>1 T. Phenylanthranilsäure mit 2 T. Essigsäureanhydrid 10 Min. auf 130° erwärmen, Masse in verdünnter Natronlauge lösen, die neue Verbindung mit verdünnter Salzsäure</p>

abscheiden. Sch.-P. über 280°; in Wasser, Sprit und Äther schwer, in Alkalien leicht löslich, kuppelt mit Diazverbindungen. — Das Derivat der Methylanthranilsäure schmilzt bei 250°. — Die Herstellung von **2-Phenylchinolin-4-carbonsäure** aus Isatin, Acetophenon und verdünnter Sodalösung ist in E. P. 17725/14 beschrieben.

2030 **DRP. 284 291****Tetrahydrochinolinderivat**

20 T. Diphenylamin und 30 T. Epichlorhydrin 5 St. unter 3—3½ Atm. Druck auf 160°—170° erhitzen, Produkt unter 11 mm, nach Beseitigung des bis 100° übergehenden Verlaufes unter weiter auf 5 mm vermindertem Druck, bei 200° destillieren. Dickes, erstarrendes Öl, krystallisiert, schmilzt bei 79°.

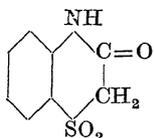
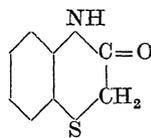
XII. S-haltige Sechsringe.



1 H—2: O—3: H ₂	2031	1 H—2: O—3: H ₂ —4 O ₂ —7 NH ₂	2031
1 H—2: O—3: H ₂ —4 O ₂	2031	1 H—2: O—3: H ₂ —4 O ₂ —7 SO ₂ H	2034
1 H—2: O—3: H ₂ —4 O ₂ —7 NO ₂	2033	1 H—2: O—3: H ₂ —Anhydroprodukt	2035

2031 **DRP. 256 342**

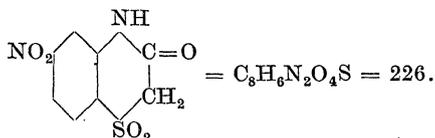
Ber. 45, 747
Derivate:
Ber. 49, 350
Z. f. Farbenind.
1912, 253

Sulfazon I.= C₈H₇NO₂S = 181.**II.**

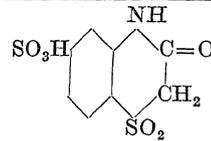
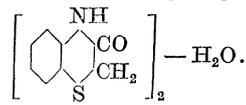
213 T. o-Nitrophenylthioglykolsäure in der Lösung von 180 T. Magnesiumsulfat verteilt bei 10°—15° mit 235 T. festem Kaliumpermanganat oxydieren, im Filtrat mit Salzsäure die **o-Nitrophenylsulfoessigsäure** (220—240 T.) [614] fällen, filtrieren, unter Kühlung mit 150 Vol.-T. verdünnter Essigsäure, 520 Vol.-T. konz. Salzsäure, 600 T. Wasser und 200 T. Zinkstaub reduzieren und das ausgeschiedene Sulfazon (I) aus Sprit umkrystallisieren. — Ebenso aus 1, 3-Dinitrophenylthioglykolsäure das **7-Aminosulfazon**. Man kann auch 213 T. o-Nitrophenylthioglykolsäure mit 150 T. verdünnter Essigsäure, 520 T. konz. Salzsäure, 600 T. Wasser und 200 T. Zinkstaub zum **Benzoketodihydroparathiazin** (II) reduzieren (mit Äther extrahieren und aus Sprit umkrystallisieren) und 165 T. dieses Thiazins wie oben mit 235 T. Permanganat (180 T. Mangansulfat, 1000 T. Wasser) zum Sulfazon oxydieren. — Nach

2032 **DRP. 269 428**

reduziert man 25 T. o-Nitrophenylsulfoessigsäure mit 50 T. Wasser und 6 T. Kochsalz oder Salmiak usw. angerührt, vorteilhafter bei 10°—15° mit 40 T. Eisenspänen (Temperatursteigerung auf 80°—90°). Nach 1 St. mit Kalkmilch alkalisieren, filtrieren, mit 20—30 T. Wasser nachwaschen und das Filtrat ansäuern. Das Sulfazon krystallisiert in 95 % Ausbeute aus. — Sulfazon gibt nach Ber. 49, 614 mit Ammoniak (25%) auf 160° erhitzt **Sulfurylindoxyl** [2248] vom Sch.-P. 85°, S.-P. 336°.

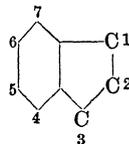
2033 **DRP. 269 747****7-Nitrosulfazon**

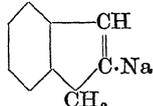
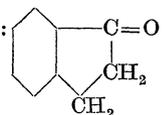
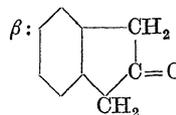
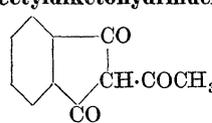
19,7 T. Sulfazon in 150 T. Schwefelsäure (66%) bei 0°—5° mit 28 T. Mischsäure (23%) nitrieren und aus Sprit (80%) umkrystallisieren. Sch.-P. 219°—220°. Kuppelt mit Diazverbindungen, zieht sauer auf Wolle, löst sich in Alkali gelb.

2034	DRP. 269 748 Ber. 45, 751	Sulfazon-7-sulfosäure  $= C_8H_7NO_6S_2 = 277.$ <p>20 T. Sulfazon in 60 T. Monohydrat lösen, mit 70 T. Oleum (20%) 6–8 St. auf 70° erwärmen, in Eiswasser gießen, kalken, im Filtrat mit Kaliumchlorid umsetzen, filtrieren und das Filtrat eindampfen oder aussalzen.</p>
2035	DRP. 243 196 Ber. 30, 608; 30, 2339	Kondensationsprodukt aus o-Aminophenylthioglykolsäureanhydrid  $- H_2O.$ <p>1 T. o-Aminophenylthioglykolsäureanhydrid mit 5 T. Nitrobenzol 1 St. sieden, das in der Kälte in roten Krystallen abgeschiedene Kondensationsprodukt abfiltrieren, mit Nitrobenzol, dann mit Alkohol waschen. Sch.-P. 337°. — Oder: o-Aminophenylthioglykolsäureanhydrid für sich allein 2–3 St. im Ölbad auf 210°–220° erhitzen, die in der Kälte erstarrte Schmelze durch Auskochen mit Natronlauge oder Alkohol reinigen, aus Nitrobenzol umkrystallisieren. Sch.-P. 358°.</p>

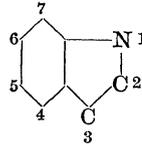
XIII. Benzol und Fünfringe.

1. Inden und Hydrinden



2036	DRP. 205 465 Ber. 28, 1501; 33, 851; 34, 69; 34, 1661; 42, 569 (572)	Inden-Natrium-Verbindung  $= C_9H_7Na = 138.$ <p>500 T. phenol- und basenfreies, von 175°–185° siedendes Teeröl mit 40 T. Natriumamid 1½ St. auf 100°–105° erhitzen, kalt die obenschwimmenden Öle abheben, im Vakuum unter 20–30 mm Druck und 110°–130° alle Ölrreste abdestillieren; Indennatrium bleibt als dunkle, erstarrende Masse zurück. — Ebenso mit met. Natrium im Ammoniakgasstrom bei 110°–120° oder nach</p> <p>Zus. DRP. 209 694 mit 30 T. met. Natrium allein in 4 St. bei 135°–140°, zweckmäßig bei Gegenwart von 10 T. Pyridin od. dgl.</p>
2037	DRP. 227 862 Ber. 32, 30 M. f. Ch. 31, 51	Hydrinden-2-keton <p>α (1-Keton): </p> <p>β:  $= C_9H_8O = 120,1.$</p> <p>Hydrindenglykol mit verdünnter Schwefelsäure erwärmen. An der Luft zersetzlich, unter Wasser haltbar. — Über Acetyldiketohydrinden</p>  <p>aus Phthalylchlorid und Na-acetylaceton siehe Ber. 37, 4379.</p>

2. Indol

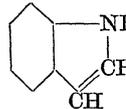


Unsubstituiert	1534, 2038—2045, 2050	2 CH ₃ —SO ₃ H	2056
Pikrat	2041	6 Cl—1 CH ₃ —2 CH ₃	2053
Bisulfit	2044	6 Cl—2 CH ₃ —1 C ₂ H ₅	2053
2 CH ₃	2046, 2047, 2050	1 CH ₃ —2 CH ₃ —5 CH ₃	2053
3 CH ₃	2048, 2050	2 CH ₃ —6 CH ₃ —SO ₃ H	2056
2 HC ₂ CH ₂ COOH	2052	2 CH ₃ —1 C ₂ H ₅ —SO ₃ H	2056
2 COOH	243, 2049, 2050	2 CH ₃ —6 CH ₃ —1 C ₂ H ₅ —SO ₃ H	2056
3 H—2 H u. CH ₃	2046	2 C ₆ H ₅	2051, 2053
6 Cl—2 CH ₃	2053	6 Cl—2 C ₆ H ₅	2053
1 CH ₃ —2 CH ₃	2053, 2055	1 CH ₃ —2 C ₆ H ₅	2053, 2054
2 CH ₃ —3 CH ₃	2055	5 CH ₃ —2 C ₆ H ₅	2053
2 CH ₃ —5 CH ₃	2051	1 C ₂ H ₅ —2 C ₆ H ₅	2053
2 CH ₃ —1 C ₂ H ₅	2053	2 C ₆ H ₅ —3 C ₆ H ₅	2054
3 C ₂ H ₅ —5 C ₂ H ₅	2040	6 Cl—1 CH ₃ (C ₂ H ₅)—2 C ₆ H ₅	2053
2 CH ₃ —3 CH ₂ COOH	2055	5 CH ₃ —1 CH ₃ (C ₂ H ₅)—2 C ₆ H ₅	2053
2 CH ₃ —6 NH ₂	2046	Bimolekulares Oxydationsprodukt	2051

2038 **DRP. 40 889**

M. f. Ch. 7, 180

Indol

= C₈H₇N = 117.

1. 2 T. Anilin + 1 T. Monochloraldehyd (CH₂·Cl·CHO) unter Rückfluß kochen, bis Aldehydgeruch verschwunden, Wasser abdestillieren, Rückstand einige Stunden auf 210°—220° erhitzen, Indol mit Dampf übertreiben, über das Pikrat reinigen. — Oder 2. 50 T. Anilin + 50 T. Wasser im Sandbad kochen, 25 T. Bichloräther (Muttersubstanz des Monochloraldehyds) langsam zutropfen lassen, noch 1 St. kochen, Wasser und Anilin abdestillieren, Rückstand im selben Gefäß noch 4 St. auf 210°—230° erhitzen, sonst wie oben. Sch.-P. 52°. — Oder 3. Aus [1838] durch Erhitzen auf 210°—230°. — Oder 4. Aus [2049] durch Erhitzen auf 220°. Kohlendioxydabspaltung.

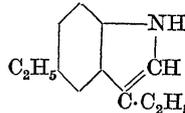
2039 **DRP. 84 578**

Ber. 28, 1411

o'-Diaminostilbenmonochlorhydrat (oder 1/2 T. Base + 1/2 T. Bichlorhydrat) im Vakuumdestillationsapparat auf 180°—185° erhitzen, das überdestillierende Gemenge von Indol und Anilin mit verdünnter Salzsäure versetzen. Die Flüssigkeit erstarrt sofort zu großen Krystallblättern von Indol. Zurück bleibt Diaminostilbenbichlorhydrat, das im kontinuierlichen Betrieb direkt weiterverarbeitet werden kann.

2040 **DRP. 125 489**Ber. 21, 3429
27, 477

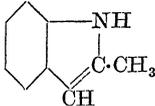
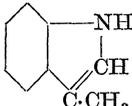
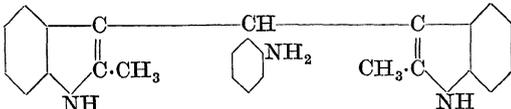
10 T. Pyrrol in 200 T. Schwefelsäure (1:10) gelöst 1—2 St. stehen lassen, 100 T. Ätznatron zugeben und die Masse aus einem Kupferkessel mit Wasserdampf destillieren. Bei 270°—280° geht die Hauptmenge des Indols über. — Ebenso **Diäthylindol**:

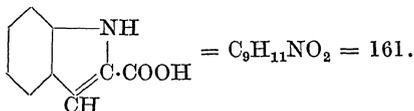


5 T. Äthylpyrrol (aus Pyrrol und Äthylalkohol, S.-P. 165°) + 50 T. Schwefelsäure (1:4) 4 St. stehen lassen, mit 50 T. Ätznatron + 50 T. Wasser im Dampfstrom destillieren. S.-P. 270°—310°.

2041 **DRP. 152 683**E. P. 14 606/02
F. P. 322 387Ber. 37, 1144
M. f. Ch. 10, 253

200 T. phenylglycin-o-carbonsaures Kali mit 500 T. Ätzkali vermahlen 2 St. auf 290° erhitzen, kalt in der 200-fachen Wassermenge lösen, mit Luft den Indigo ausblasen, das alkalische Filtrat mit der 10-fachen Menge Schwefelsäure (40°) + Pikrinsäurelösung (10 g im Liter) fällen, das **Indolpikrat** filtrieren und auf Indol verarbeiten. Ein Zusatz von 50 T. Eisenpulver oder 100 T. Natriumäthylat begünstigt den Reaktionsverlauf. Ausbeute 20%.

2042	DRP. 213 713	Zimtsäureamid in Sprit bzw. Methylalkohol lösen, mit Natriumhypochlorit alkalisch oxydieren, 2,22 T. des gebildeten o-Nitrostyrol-aminoameisensäuremethylesters  (aus Sprit hellgelbe Na-
deln vom Sch.-P. 149°) in 30 T. Sprit (96%) warm lösen, mit 40 T. Essigsäure (25%) und 2 T. Eisenpulver in 5 Min. bei 70° reduzieren, mit 65 T. Natronlauge (30%) alkalisch stellen, das Indol mit Dampf übertreiben und den zuerst übergehenden Sprit entfernen. Die konz. wässrige Indollösung setzt Krystalle vom Sch.-P. 52° ab. Mutterlaugen extrahieren. Das Produkt ist sehr rein und haltbar.		
2043	DRP. 223 304 F. P. 415 156 Ber. 43, 3520	Aus der bei 220°—260° siedenden Fraktion des Steinkohlenteers durch Behandlung des nach Entfernung der Phenole und der Basen hinterbleibenden Produktes mit Ätzalkalien oder Natriumamid bei 100° bis 250°. Das Indolkali wird mechanisch von den Ölen getrennt und mit Wasser zerlegt.
2044	DRP. 260 327 E. P. 14 943/12 F. P. 457 369 DRP. 255 691 DRP. 130 629	1 T. Indoxylschmelze [2057 ff.] mit 5 T. Wasser im Autoklaven auf 240° erhitzen, bis eine Probe wasserunlöslich ist, das Harz abtrennen, waschen und möglichst trocken im Vakuum destillieren. Ausbeute 20%. — Oder durch Reduktion von Indoxyl oder Indoxylsäure mit Na-Amalgam oder Zinkstaub in alkoholischer Lösung nach Ber. 37, 1134. — Über Herstellung von Indolbisulfit siehe Ber. 32, 2615.
2045	DRP. 287 282	1 T. o-Aldehydphenylglycin mit 15 T. Essigsäureanhydrid und 5 T. wasserfreiem Na-Acetat $\frac{1}{2}$ St. unter Rückfluß erwärmen, verdünnen, mit Lauge übersättigen, Dampf einleiten. Das Indol geht in 60% Ausbeute über. Näheres Ber. 48, 420, 425.
2046	DRP. 38 784 E. P. 7137/86 F. P. 176 701 Ber. 13, 187; 17, 559; 20, 2199 37, 1134 Ann. 239, 194; 239, 223	<p data-bbox="432 874 970 904">2-Methylindol  = C₉H₉N = 131.</p> <p data-bbox="338 966 1103 1125">Acetonphenylhydrazin (aus den Komponenten) mit der 4—5-fachen Menge Chlorzink 1—2 Min. im Ölbad auf 170°—180° erhitzen. Dunkle Schmelze mit Wasser auskochen, Dampf einleiten; Methylketol geht als farbloses, rasch erstarrendes Öl über. Schwefel- oder Salzsäure statt Chlorzink verwendet ergibt ein weniger gutes Resultat. — Über 2,3-Dihydro-2-methylindol (vgl. DRP. 218 904) siehe Ber. 14, 883. — Über 6-Amino-2-methylindol Ber. 37, 4364.</p>
2047	DRP. 40 889 M. f. Ch. 7, 180	Wie[2038, 2], doch wird dem Anilin kein Wasser zugesetzt. Sch.-P. 59°.
2048	DRP. 38 784 E. P. 7137/86 F. P. 176 701 Lit. wie [2046]	<p data-bbox="462 1298 970 1328">3-Methylindol  = C₉H₉N = 131.</p> <p data-bbox="136 1404 1103 1469">Wie [2046] aus Propylidenphenylhydrazin und der gleichen Menge Chlorzink. Das entstandene Skatol aus Lignoïn umkrystallisieren. — Über die Kondensation von Indophenolen mit aromatischen Aldehyden zur Bildung der Körper von der Konfiguration</p> <div data-bbox="368 1492 879 1601" style="text-align: center;">  </div> <p data-bbox="136 1624 1103 1652">z. B. aus 2 Mol. α-Methylindol und 1 Mol. o-Aminobenzaldehyd siehe Ber. 49, 2584.</p>

2049 **DRP. 38 784**Lit. wie [2046]
Ber. 16, 2243**Indol-2-carbonsäure**

Gleiche Teile Phenylhydrazinbrenztraubensäureäthylester (Ber. 16, 2243) und Chlorzink einige Zeit auf 190° erhitzen, mit Wasser behandeln, ausäthern, den nach Verdunsten des Äthers verbleibenden **Indolecarbonsäureester** mit Alkali verseifen; mit Salzsäure ansäuern. Aus Wasser feine Nadeln.

2050 **DRP. 238 138**

Ann. 236, 116

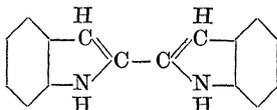
1 T. Acetonphenylhydrazon mit 1 T. Chlorzink in 3 T. Solventnaphtha 1 St. auf 150° erhitzen, die Cumollösung vom Chlorzink abziehen, dieses zur Befreiung der eingeschlossenen Lösungsreste in Wasser lösen und die gesamte Cumollösung im Vakuum fraktioniert destillieren.

Als Nachlauf erhält man **Pr-2-Methylindol** in 75% Ausbeute. — Ebenso **Pr-3-Methylindol** aus Propionaldehydphenylhydrazon, Chlorzink und Methylnaphthalin (techn.), letzteres als Lösungsmittel. Nach dem Lösen des Chlorzinks und Verschmelzen der gesammelten Öle mit 2 T. Ätzkali während 2 St. bei 200°, das erhaltene **Skatolkalium** mit Benzol waschen, mit Wasser zerlegen und das **Skatol** (Pr-3-Methylindol) im Vakuum fraktioniert destillieren. Ausbeute 80%. — Ferner **Pr-2-Indolecarbonsäure** (in 60% Ausbeute) durch 1-stündiges Erhitzen von 1 T. Phenylhydrazonbrenztraubensäureäthylester [Ann. 236, 142], 9 T. techn. Methylnaphthalin und 1 T. Chlorzink auf 130°; weitere 4 St. die Temperatur halten, die Schmelze wie oben (Skatol) aufarbeiten, die Kalischmelze nach Entfernung des Öles in Wasser lösen und die Carbonsäure mit Salzsäure ausfällen. Im Vakuum destilliert gibt sie unter Kohlensäureabspaltung **Indol**. Man erhält sie auch nach [2049].

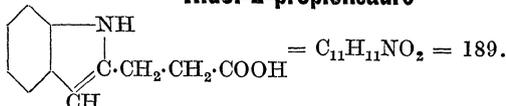
2051 **DRP. 262 327**Ann. 404, 1
Ber. 45, 1128;
45, 3521
M. f. Ch. 7, 230;
7, 237

N-Monoacidylamino-o-methylbenzole unter Luftabschluß mit Erdalkalioxyden oder Alkalialkoholaten auf hohe Temperatur erhitzen. — Man erhält so aus 1 T. 1-Methyl-2-acetylaminobenzol und 3 T. Bariumoxyd bei 360° das **α -Methylindol**; aus 1 T. 1-Methyl-2-benzoylaminobenzol [1534] mit 1 T. Natriumäthylat in einigen Minuten bei 360°: **α -Phenylindol** [2054]; aus 5 T. 1, 3-Dimethyl-4-acetaminobenzol mit krystallalkoholhaltigem Natriumäthylat aus 1 T. Natrium: **2, 5-Dimethylindol**; aus 5 T. K-Salz der 1-Methylbenzol-2-oxaminsäure [243]

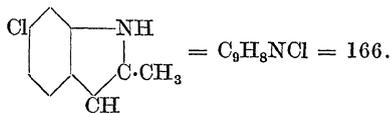
mit 1 T. Natrium und überschüssigem Sprit: **Indol-2-carbonsäure**; aus 5 T. 1, 1'-Dimethyl-2, 2'-oxalylaminobenzol [1844], 2 T. Natrium und überschüssigem Amylalkohol **α , α' -Diindyl**,



Indigomuttersubstanz, gelbliche, schwer lösliche Verbindung vom Sch.-P. über 300°. Die Fichtenspanreaktion zeigt Blauschwarz. In Schwefelsäure orangefarbig löslich, färbt sich in Eisessiglösung + Wasserstoffsperoxyd rot. Das Pikrat schmilzt bei 178° unter Zersetzung.

2052 **DRP. 38 784****Indol-2-propionsäure**

Wie [2046], bei der Herstellung der 2-Methylindol-3-carbonsäure in geringer Menge als Nebenprodukt.

2053 **DRP. 127 245**und
DRP. 128 660
Zusatz zu
DRP. 121 837
A. P. 689 025**6-Chlor-2-methylindol**

Allgemein: Aus Alkylarylhydrazinen und Ketonen. Z. B. geben p-Tolylphenylhydrazin und Acetophenon: Eine kalte, wässrige Lösung von 1 Mol. salzsaurem p-Chlorphenylhydrazin und 1 Mol. Aceton mit essigsaurem Natrium kräftig schütteln, das abgeschiedene Hydrazon filtrieren, pressen und wie bei der Gewinnung des Methylketols mit Chlorzink verschmelzen; Aus Ligroin umkrystallisiert erhält man das 6-Chlor-2-methylindol rein vom Sch.-P. 119°.

ist mit Dampf flüchtig. — Ferner: 1. **B₃-Methyl-Pr₂-phenylindol** (Sch.-P. 213°) aus p-Chlorphenylhydrazin und Acetophenon; ebenso 2. **B₃-Chlor-Pr₂-phenylindol** (Sch.-P. 196°) und ferner nach Ann. 236, 133; 239, 227 die folgenden Derivate: 3. **B₃-Pr₂-Dimethylindol**, 4. **Pr₂-Phenylindol**, 5. **Pr_{1n}-2-Dimethylindol**, 6. **Pr_{1n}-Methyl-2-phenylindol**, 7. **B₃-Pr_{1n}-2-Trimethylindol**, 8. **B₃-Pr_{1n}-Dimethyl-2-phenylindol**, 9. **B₃-Chlor-Pr_{1n}-2-dimethylindol**, 10. **B₃-Chlor-Pr_{1n}-methyl-2-phenylindol**, 11. **Pr_{1n}-Äthyl-2-methylindol**, 12. **Pr_{1n}-Äthyl-2-phenylindol**, 13. **B₃-Methyl-Pr_{1n}-äthyl-2-methylindol**, 14. **B₃-Methyl-Pr_{1n}-äthyl-2-phenylindol**, 15. **B₃-Chlor-Pr_{1n}-äthyl-2-methylindol**, 16. **B₃-Chlor-Pr_{1n}-äthyl-2-phenylindol**; und zwar entstehen: 7. aus Methylphenylhydrazin und Aceton, 8. aus Methyl-p-tolylhydrazin und Acetophenon, 9. aus [Methyl-p-chlorphenylhydrazin, Ber. 20, 2460] und Aceton, 11. durch Äthylierung des Pr₂-2-Methylindols oder aus Aceton und unsym. Äthylphenylhydrazin, 12. aus letzterem und Acetophenon, im Wasserbade mit Sprit (70%) längere Zeit stehenlassen, 13. aus Aceton und unsym. Äthyl-p-tolylphenylhydrazin, 14. aus letzterem und Acetophenon, 15. und 16. aus [Äthyl-p-chlorphenylhydrazin, Ber. 20, 2460] mit Aceton bzw. Acetophenon. — Man erhält ferner **2-Phenylindol** nach

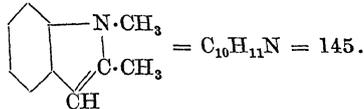
2054 **DRP. 38 784**
E. P. 7137/86
F. P. 176 701
Lit. wie [2046]

wie [2046] aus Acetophenonphenylhydrazin und Chlorzink bei 170°. Farb- und geruchlose Blättchen, Sch.-P. 185°. Im Vakuum unzersetzt destillierbar. Vgl. Ber. 19, 1063. — **1-Methyl-2-phenylindol** (Sch.-P. 100°) ebenso aus Acetophenonmethylphenylhydrazin und schließlich: **2, 3-Diphenylindol** aus Desoxybenzoinphenylhydrazin mit Chlorzink oder in Spritlösung durch Erwärmen mit Salzsäure. Sch.-P. 123°.

Destilliert im Vakuum unzersetzt. Diese Körper (gelbliche Krystallpulver) sind mit Dampf verschieden leicht- bis nichtflüchtig, in letzterem Falle bläst man das Keton mit Dampf ab, sonst reinigt man die Substanzen mit Sprit oder anderen organischen Lösungsmitteln z. B. Aceton + Ligroin oder Chloroform + Ligroin.

2055 **DRP. 38 784**
E. P. 7137/86
F. P. 176 701
Lit. wie [2046]

1, 2-Dimethylindol

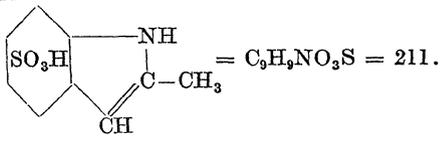


Wie [2046] erhält man aus Acetonmethylphenylhydrazin **1, 2-Dimethylindol** vom Sch.-P. 56°; **2, 3-Dimethylindol** gewinnt man in folgender Weise: Phenylhydrazinlävulinsäure mit Chlorzink einige Stunden im Ölbad auf 120°–130° erhitzen. Schmelze mit verdünnter Salzsäure behandeln, Rückstand (gelb) aus Eisessig gibt farblose

Methylindolesigsäure $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C-CH_2-COOH \\ \diagdown C-CH_3 \\ | \\ NH \end{matrix}$, die über 190° erhitzt Kohlensäure abspaltet und Dimethylindol liefert. Farblose Blättchen, Sch.-P. 103°.

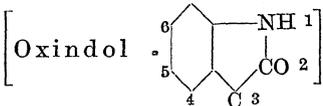
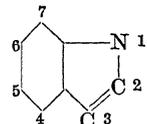
2056 **DRP. 137 117**
Ber. 27, 3256

2-Methylindol-B-sulfosäure



10 T. Methylindol in 20 T. Monohydrat unter Kühlung lösen, allmählich bei höchstens 60° 80 T. Oleum (20%) eintragen. Wenn eine Probe klar wasserlöslich ist und an Äther nichts mehr abgibt, in Wasser gießen, warm auskalken oder mit kohlen-saurem Baryt neutralisieren, Filtrat konzentrieren und die abgeschiedenen Krystalle filtrieren. — Das Na-Salz ist sehr leicht löslich. Die rötliche freie Säure ist aus dem Ba-Salz durch Fällung seiner warmen wässrigen Lösung mit Schwefelsäure erhaltbar, Filtrat im Wasserbade eindampfen. Gibt die Fichtenspanreaktion. — Ebenso **Pr_{1n}-Äthyl-2-methylindolsulfosäure**, **B₃-Pr₂-Dimethylindolsulfosäure** und **B₃-Methyl-Pr_{1n}-äthyl-2-methylindolsulfosäure**. Die letzteren beiden Sulfosäuren entstehen sehr leicht. Die Produkte sind im Gegensatz zur Sulfosäure (im Pyrrolkern) der Ber. 27, 3256 sehr beständig.

3. Indoxyl



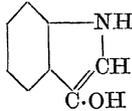
1 H–2 H–3 OH	2057–2084	1 H–2 COOH(R)–3 NH ₂	2095
1 H–2 Cl(Br)(J)–3 OH	2085	1 H–2 COOH(R)–3 OH	394, 2087–2095
1 H–2 H–3 O·CO·C ₂ H ₅	2101	1 H–2 COOR–3 O·R	2087
1 H–2 COCH ₃ –3 OH	2099	1 H–2 COOH–3 O·COCH ₃	2101

1 H—2 COOH—3 O·COC ₂ H ₅	2101	1 H—2 COOH(R)—3 OH—5 Cl—7 Cl	2106
1 CH ₂ ·COOH—2 H—3 OH	2096	1 H—2 COOH(R)—3 OH—5 Br—7 Cl	2106
1 COCl—2 H—3 OH	2086	1 COCH ₃ —2 H—3 O·COCH ₃ —5 COOH	2107
1 COCH ₃ —2 H—3 OH	2097, 2098		
1 COCH ₃ —2 H—3 O·COCH ₃	2104, 2105	1 H—2 COOH—3 O·CO·C ₆ H ₅	2101
1 CH ₂ ·COOH—2 COOH—3 OH	2100	1 CO·C ₆ H ₅ —2 COOH—OH	2101
1 COCH ₃ —2 COOR—3 OH	2102		
1 COOR—2 COOR—3 OH	2093	3 (N)(CHO)	2108
1 H—2 COOH(R)—3 OH—Br	2093	3 H ₂ —6 SO ₃ H	2109

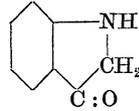
2057

DRP. 17 656
A. P. 250 036
A. P. 250 037

Indoxyl



oder



= C₈H₇NO = 133.

Indoxylsäurelösung kochen oder die trockene Säure vorsichtig schmelzen. Öl, in heißem Wasser mit schwach gelblich-grüner Fluorescenz löslich, mit Dampf nicht flüchtig.

2058

DRP. 85 071

Ber. 14, 1741;
15, 775
Reindarstellung:
Ber. 34, 1856

Wie [2088], jedoch mit Ätzkali 1 St. bei Luftabschluß auf 280° bis 290° erhitzen. (Bei 250° entsteht ein Gemenge von **Indoxylsäure** [2087] und Indoxyl im Verhältnis von 3 : 7.) Schmelze unter Kühlung in 2—3 T. luftfreiem Wasser lösen, Kohlensäure einleiten, mit sauerstofffreiem Äther extrahieren und den Äther verdunsten.

2059

DRP. 137 208

F. P. 317 081

DRP. 79 409
J. pr. 43, 450

70 T. Ätzkali oder 15 T. Cyankali und 15 T. Natriumamid schmelzen, bei 220°—240° 20 T. trockenes, fein gemahlenes methylanthranilsaures Natrium eintragen, Temperatur noch 1/2 St. halten, in Wasser lösen und auf Indoxyl verarbeiten.

2060

DRP. 139 393

F. P. 317 082

Zu demselben Zweck erhitzt man 1 T. methylanthranilsaures Natrium mit 2,5 T. Bleinatriumlegierung (20% Na) zum Schmelzen.

2061

DRP. 137 955

A. P. 680 395

E. P. 16 875/01

F. P. 312 763

Aus aromatischen Glycinen mit Natriumamid als Kondensationsmittel.

In 3 T. geschmolzenem Natriumamid werden bei 180° 1—2 T. Phenylglycinnatrium oder -ester, oder -o-carbonsaures Natrium eingetragen; nach Zusatz

2062

Anm. D. 11 810
3. 2. 02 Rößler

mit demselben Erfolg Phenylglycinphenylglycid. Die das Indoxylderivat enthaltende Schmelze wird gleich weiter auf Indigo verarbeitet.

2063

DRP. 141 749

Zusatz zu

DRP. 137 955

A. P. 704 804

45 T. Ätzkali + 35 T. Ätznatron + 15 T. Natriumamid oder ein Gemenge von je 15 T. Cyankalium und Natriumamid schmelzen, bei 180°—210° 15 T. Phenylglycinphenylglycinkalisalz [1843] eintragen, bis zum Nachlassen der Ammoniakentwicklung erhitzen und in Wasser gießen. Homologe Indoxyle entstehen bei Verarbeitung des o-Tolylglycin-o-tolylglycins [J. pr. 33, 307] oder p-Tolylglycin-p-tolylglycins. — Nach E. P. 101 316 erhitzt man ein wasserfreies Gemenge von 70 T. Ätzkali, 30 T. Ätznatron und 30 T. Natriumamid, steigert den Druck im Autoklaven mittels Anilin- und Ammoniakdämpfe auf 6—10 kg, führt, wenn die Temperatur auf 180° gefallen ist, unter 190° möglichst schnell 50 T. Kaliumphenylglycinat ein und arbeitet nach der Beendigung Ammoniakentwicklung wie üblich auf.

2064

DRP. 142 700

DRP. 138 903

A. P. 727 270

A. P. 761 440

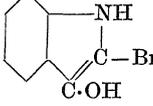
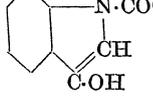
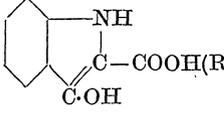
3 T. phenylglycin-o-carbonsaures Kali unter Feuchtigkeitsausschluß mit 10 T. Bariumoxyd mahlen und möglichst rasch auf 250° erhitzen. Es resultiert eine zusammengesinterte rotbraune Masse, aus der das Indoxyl wie üblich abgeschieden wird.

2065

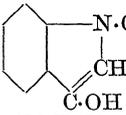
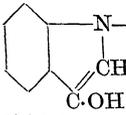
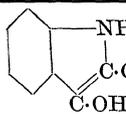
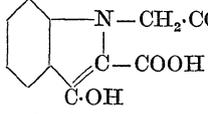
DRP. 145 601

30 T. K-Salz von [418] mit 20 T. Natriumamid vorsichtig schmelzen, bis die Masse orange gelb ist. Besser, um Explosionen zu vermeiden, nach [2059] mit 45—50 T. Ätzkali als Verdünnungsmittel arbeiten. Unter Luftabschluß erhitzen, bis die Ammoniakentwicklung (Schäumen) beendet ist, in Wasser lösen und das Indoxyl abscheiden.

2066	DRP. 163 039 A. P. 714 000 E. P. 26 061/01 F. P. 317 121 Ferner: Zus.DRP. 166 213 Zus.DRP. 166 214 Zus.DRP. 166 974	Aromatische Verbindungen mit der Gruppe R-N-CH ₂ -CO (R = Phenyl) mit Alkali- oder Erdalkalimetallen, ihren Legierungen, Amalgamen oder Wasserstoffverbindungen, oder mit Erdalkalinitriden oder Metallcarbiden zweckmäßig in Gegenwart eines Verdünnungsmittels auf höhere Temperaturen erhitzen. Indigoschmelzen.
2067	DRP. 171 172 A. P. 772 775 E. P. 6225/04 F. P. 348 980	Oxäthylanilin und seine Homologen mit Alkalien oder Gemischen von Alkalien, Alkalioxyden, Erdalkalien, Alkaliamiden, Alkalimetallen bei 250°—270° verschmelzen. Z. B.: 137 T. Oxäthylanilin, 700 T. wasserfreies Ätzkali und 70 T. Natriumamid oder 165 T. Äthyloxäthylanilin, 340 T. gebrannten Kalk und 340 T. Ätzkali usw.
2068	DRP. 179 933	Phenylglycin mit völlig wasserfreiem Ätznatron oder dessen Mischungen mit Calcium- oder Bariumoxyd bei Temperaturen über 220° verschmelzen. Nach
2069	DRP. 165 691 — DRP. 54 626 DRP. 63 310	arbeitet man mit 30 T. trockenem Ätzkalipulver und 10 T. Natriumoxyd die man auf 250° erhitzt, worauf man bei 210° 10 T. Phenylglycinkali einträgt. Nach
2070	Anm. B. 36 266, Kl.12 p. 27. 11. 05 Basel. A. P. 776 884 E. P. 5305/04 F. P. 346 153	verwendet man Ätzalkalien, metallisches Natrium und Alkalimetallalkoholmischung, erhalten durch Lösen von Natrium in alkoholischem Ätzkali und Abdestillieren des Sprits. Nach
2071	DRP. 166 447 E. P. 10 925/04 F. P. 343 078	leitet man während der Kondensation z. B. von 3 T. trockenem Ätzkali und 1 T. Phenylglycin bei 150°—300° trockenes Ammoniakgas oder nach
2072	DRP. 179 759	Wasserstoff oder andere sauerstofffreie evtl. reduzierend wirkende Gase durch die Schmelze. Nach zwei weiteren Anmeldungen verschmilzt man mit Gemengen von Ätzalkalien und Magnesium evtl. im Vakuum.
2073	DRP. 180 394 E. P. 16 012/05 F. P. 356 569	Verschmelzen des Glycins mit Alkaliamid, das während der Schmelze im Innern der Reaktionsmischung aus Ätzkalinatron und metallischem Natrium im Ammoniakstrom erzeugt wird.
2074	DRP. 188 436 A. P. 891 708 E. P. 12 243/06 F. P. 376 095 — DRP. 63 218 F. P. 310 599	Gleiche Teile scharf getrocknetes Acetylphenylglycinpulver und frisch bereitetes Aluminiumchlorid im Wasserstoffstrom evtl. auch im Vakuum auf 250° erhitzen; wenn die Salzsäureentwicklung beendet ist, kalt die glasige Schmelze auf Indoxyl oder Indigo aufarbeiten. — Ebenso mit Acetotylglycin, Acetylphenylglycinäthylester, überhaupt mit Glycinen der Form: Aryl-N-Ac-CH ₂ -COOH.
2075	DRP. 189 021 E. P. 26 061/01	Ein Gemenge von 3—4 T. Ätzkali, 0,5 T. metallischem Natrium und 1 T. Phenylglycinkali im Vakuum der Wasserstrahlpumpe auf 200° bis 250° erhitzen, im Vakuum erkalten lassen, in Wasser lösen und auf Indoxyl verarbeiten. Nach
2076	Zus. DRP. 195 352 F. P. 343 078	arbeitet man in besonderer Apparatur bei Gegenwart von Ammoniakgas und 1,5—3 T. Magnesium auf 7 T. Ätzkali, 5 T. Ätznatron, 3 T. Phenylglycinnatrium (evtl. noch 12 T. Bariumoxyd) 1 St. bei 240°—250°.
2077	DRP. 212 845 — DRP. 63 310	10 T. Phenylglycinkalium, 13 T. Ätznatron (wasserfrei), 10 T. Bariumoxyd und 5 T. Natriumoxyd 1 St. auf 280°—290° erhitzen und die Schmelze wie üblich aufarbeiten. Nach
2078	Zus. DRP. 215 049	bildet man das Alkalioxyd erst in der Schmelze durch Eintragen von 100 T. Natriummetall in die 200°—220° heiße Schmelze von 2000 T. Ätzkali, 1500 T. Ätznatron, 500 T. gebranntem Kalk und 1000 T. Phenylglycinkaliumsalz. 1 St. auf 250° erhitzen.

2079	DRP. 220 172 — DRP. 83 056	21,2 T. Äthylendianilin + 42 T. Ätzkalk + 42 T. Ätzkali im geschlossenen Gefäß 2 St. auf 270°—290° erhitzen oder das geschmolzene Äthylendianilin bei Luftabschluß in eine 250°—280° heiße Schmelze von 300 T. Kalinatron und 64 T. Ätzkali eintropfen lassen. — Ebenso reagiert Äthylendi-o-toluidin. Ber. 23, 2031 [1839].
2080	Anm. G. 31 241, Kl. 12p. 21. 8. 11 Basel	Arylglycinsalz + 1 Mol. Natriumarylamin + 1 Atom metallisches Natrium mit Ätzalkali verschmelzen und das Arylamin abdestillieren. Vgl. A. P. 1 211 413: KOH, oder KOH + NaOH, Kalk und metallisches Natrium.
2081	Anm. A. 19 193, Kl. 12p. 11. 5. 10 Askenasy	Phenylglycinätzalkalischmelze bei Gegenwart von Paraffin od. dgl. und dem über 300° erhältlichen Produkt von Ätzalkali + Alkalimetall bei Temperaturen über 230° ausführen.
2082	DRP. 233 466 A. P. 1 027 441 E. P. 22 288/10	Die Schmelze wird mit so wenig Eiswasser behandelt, daß das Indoxylkali auskristallisiert. Abschleudern oder filtrieren, die Lauge wiederverwenden. Nach
2083	Zus. DRP. 237 359 E. P. 24 690/10 F.P. 420 947 Zus.	ist das Verfahren auch auf Indoxylschmelzen der Phenylglycin-o-carbonsäure übertragbar. Man nimmt auf 100 T. Schmelze (aus 20 T. Carbon-säure, 60 T. Ätzkali und 40 T. Wasser) 100 T. Wasser.
2084	Anm. J. 12 406, Kl. 12p. 24. 4. 11 Imbert	Die Ätzalkalischmelze bei Gegenwart von Silizium, Siliziden der Metalle oder Erdmetalle oder Siliziumlegierungen ausführen.
2085	DRP. 131 401 E. P. 11 358/01 F. P. 311 536	<p style="text-align: center;">2-Bromindoxyl  = C₈H₆NOBr = 212.</p> <p>13 T. Indoxyl (oder 17,7 T. Indoxylsäure) in 100 T. Wasser lösen, Eis zugeben, mit Salzsäure stark sauer stellen, langsam Bromwasser (enthaltend 48 T. Brom) zugeben, bis im Auslauf mit Alkali keine Indigobildung mehr eintritt; das hellgelbe Bromindoxyl absaugen. Chlorindoxyl und Jodindoxyl sind grünlichgelbe Pulver. — Ebenso verläuft die Halogenisierung bei Gegenwart von 1/2 T. Magnesia oder die Chlorierung in schwach essig-saurer Lösung mit einer wässrigen Chlorkalklösung. Die Halogenatome befinden sich wahrscheinlich im Pyrrolkern.</p>
2086	DRP. 232 780 F. P. 416 767 — DRP. 121 866	<p style="text-align: center;">Indoxyl-1-carbonylchlorid  = C₉H₆NO₂Cl = 196.</p> <p>In die Lösung einer Indoxylschmelze von 13,5 T. Indoxyl mit Eis + Salzsäure unter Kühlung 11—12 T. Phosgen einleiten, das Produkt filtrieren, waschen und trocknen. Aus Benzol weißes Krystallpulver vom Sch.-P. 109°—110°. In Spirit braunrot, in Benzol oder Eisessig schwach rotviolett, in Schwefelsäure gelb mit grüner Fluorescenz, in konz. Salzsäure braun, beim Verdünnen klar löslich. Alkalisches mit Diazobenzol-p-sulfosäure gekuppelt entsteht eine himbeerrote Lösung. Gibt in wenig verdünntem Eisessig bromiert: Dibromisatin.</p>
2087	DRP. 17 656 A. P. 250 036 A. P. 250 037 — Ber. 14, 1741; 15, 775	<p style="text-align: center;">Indoxyl-2-carbonsäure und ihre Ester</p> <p style="text-align: center;"> = C₉H₇NO₃ = 177.</p> <p>Indoxylsäureäthyläther mit 3—5-facher Menge Ätzkali bei 150°—160° verschmelzen, so lange die Schmelze schäumt. In verdünnte Schwefelsäure eintragen, filtrieren; rein weiße, langsam blau werdende Krystalle, Sch.-P. 122°—123°. Indoxylsäureester gewinnt</p>

		man wie folgt: o-Nitrophenylpropionsäureäthyläther mit überschüssigem Ammoniumsulfhydrat bei gelinder Wärme digerieren. Ansäuern, filtrieren, Rückstand wiederholt mit verdünntem Alkali extrahieren, Filtrat mit Säure fällen. Prismen vom Sch.-P. 120°—121°. Acetylverbindung (mit Essigsäureanhydrid erhalten) schmilzt bei 138°. Auch durch Reduktion von Isatogensäureäther mit Zink u. Salzsäure erhaltbar. — Äthylindoxylsäureäthyläther erhält man aus dem Kalium- oder Natriumsalz des Indoxylsäureäthyläthers mit Jodäthyl. Sch.-P. 98°.
2088	DRP. 85 071	10 T. trockenes, neutrales phenylglycin-o-carbonsaures Natrium mit 20 T. Ätznatron fein gemischt in dünner Schicht bei Luftabschluss auf 235°—265° erhitzen, bis eine erkaltete Probe durchaus homogen citronengelb ist. 50 T. der Schmelze in 400 T. Eiswasser + 150 T. Schwefelsäure (20°) eintragen, den weißen Niederschlag filtrieren, kalt waschen und im Vakuum trocknen.
2089	DRP. 105 495 A. P. 685 156 E. P. 9690/98 F. P. 277 433 und Zus.	25 T. Phenylglycin-o-carbonsäurediäthyläther vom Sch.-P. 72°—73° [394] in 100 T. kochendem Benzol lösen, 2,5 T. fein zerteiltes metallisches Natrium und einige Tropfen Sprit zugeben. Wasserstoffentwicklung, die sich bei gelindem Erwärmen steigert. Schließlich erstarrt die Masse zum Krystallbrei. Mit verdünnter Säure durchschütteln, die Benzolschicht abheben, Benzol verdunsten; es hinterbleibt ein bald erstarrendes Öl. Aus Sprit umkrystallisieren. Identisch mit Ber. 14, 1744.
2090	DRP. 109 416 A. P. 620 563	Anilidomalonsäureester [116] am absteigenden Kühler rasch auf 260°—265° erhitzen. Der Alkohol ist nach 5 Min. abgespalten und abdestilliert. Sofort abkühlen, Schmelze in doppeltem Gewicht Sprit lösen, kalt von den gelben, krystallisierten Nebenprodukten filtrieren und das Filtrat mit Wasser fällen.
2091	DRP. 138 845 Zusatz zu DRP. 135 564 und DRP. 135 565 A. P. 714 042	100 T. Nitrosophenylglycin-o-carbonsäurediäthylester (auch sein p-Bromderivat [433]) mit 600 T. Natronlauge (20%), besser noch mit alkalischen Reduktionsmitteln, z. B. 70 T. Schwefelnatrium in 1000 T. Wasser, oder 300 T. Zinnchlorür in 1200 T. Natronlauge (20%), oder 350 T. kryst. Eisenvitriol in 1200 T. Wasser (einfließen lassen in die in 1200 T. Natronlauge (20%) gelöste Nitroverbindung) — im Wasserbade kurz erwärmen, kalt absaugen, die Krystalle in Wasser lösen (bzw. den Filtrückstand extrahieren) und das Filtrat mit Säure fällen.
2092	DRP. 152 548 A. P. 731 385 E. P. 6419/03 F. P. 338 458	24 T. phenylglycin-o-carbonsaures Natrium mit 100 T. Wasser + 150 T. Natronlauge (40°) im Vakuum bei schließlich 200° eindampfen. — Ebenso auch aus 195 T. der freien Säure + 1300 T. Kalilauge (30°) + 850 T. Natronlauge (30°) bei schließlich 250°. Vgl. Ber. 24, 3434.
2093	DRP. 158 089 — DRP. 137 955 F. P. 295 814 Ber. 33, 556 Ann. 301, 351	Natriumacetanilid (durch Eintragen von 23 T. Natrium in eine Lösung von 140 T. Acetanilid in 1000 T. trockenem Xylol bei 100° bis 110°) mit 251 T. Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester 8—10 St. auf 120°—125° erwärmen, Xylol im Vakuum abdestillieren, Rückstand sehr fein mahlen, mit kaltem Wasser das Acetanilid extrahieren, die Indoxylsäureesternatriumverbindung mit verdünnter Säure ausfällen. Aus Phenylglycinurethan-o-carbonsäurediäthylester [429] erhält man ebenso Indoxylsäureäthylesterurethan als nicht krystallisierendes Öl; wenn man von 2 Mol. Acetanilid ausgeht, erfolgt unter Eliminierung der Urethangruppe direkt Bildung des Indoxylsäureesters. Bromindoxylsäureester (grünliche Krystalle vom Sch.-P. 152° bis 154° aus verdünntem Sprit) wird aus Acetanilidnatrium und Bromphenylglycin-o-carbonsäurediäthylester (Sch.-P. 97°) hergestellt. Alle Verbindungen vom Typus
		$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO}\cdot\text{R}' \\ \text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{R}'' \\ \text{R}''' \end{cases} \end{cases}$
		wobei R' und R'' Oxyalkylgruppen, Ammoniak- oder substituierte Ammoniakreste, R''' einen Säurerest oder Wasserstoff bedeutet, gehen mit Alkaliverbindungen substituierten oder nicht substituierten Ammoniaks in Indoxylsäurederivate über:
		$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases} = \begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{C}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}\cdot\text{ONa} \end{array} + \text{Sprit} + \text{Acetanilid},$ $+ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{Na})\cdot\text{COCH}_3$
		wenn man mit Verdünnungsmitteln und bei höchstens 130° arbeitet, so daß die Verseifung der Seitenkettenderivate durch das am N gebundene Alkali nicht eintreten kann.

2094	DRP. 232 986	10 T. Na-Salz der Phenylglycincarbonsäure mit einer Lösung von höchstens 7—10 T. Ätznatron in der 2—4-fachen Wassermenge staubtrocken eindampfen, das Pulver in 8—14 T. 270°—300° heißes Paraffin eintragen und nach Beendigung der Wasserabspaltung, wenn der größte Teil des Paraffins verdampft ist, den Rest mit Xylol od. dgl. entfernen. Das gelbe Indoxylderivatgemenge (Indoxyl und Indoxylsäure) resultiert in 98% Ausbeute.
2095	DRP. 206 903	Dünnen Breigleicher Teile o-Cyanphenylglycin und Natronlauge (35%) im Wasserbade $\frac{1}{4}$ St. auf 90° erwärmen, die erstarrte Masse mit wenig Wasser verrühren, filtrieren, abpressen und den Kuchen bis zum Gelbwerden auf 150°—220° erwärmen. Wenn die Ammoniakabspaltung beendet ist, wie üblich aufarbeiten. Die intermediär gebildete 3-Aminoindoxyl-2-carbonsäure braucht nicht isoliert zu werden.
2096	DRP. 128 955 Lit. wie [420]	<p>Indoxyl-1-essigsäure  = C₁₀H₉NO₃ = 191.</p> <p>253 T. Anthranilodiessigsäure [420] mit 500 T. Natronlauge (40°) 10 St. unter Rückfluß kochen, mit Wasser verdünnen und in kalte Schwefelsäure gießen. Aus Wasser gelbe Krystalle vom Sch.-P. 165°. Lösungen fluorescieren grün.</p>
2097	DRP. 108 761	<p>1-Acetylindoxyl  = C₁₀H₉NO₂ = 175.</p> <p>1 T. feingepulvertes Diacetylindoxyl [2104] in eine Lösung von $1\frac{1}{2}$ T. neutralem Natriumsulfid in 20 T. Wasser verrühren, auf 70° erwärmen, die nach einiger Zeit ausgefallenen Krystalle der Monoacetylverbindung kalt filtrieren. Bei längerem Stehen der alkalischen Lösung tritt Verseifung ein. Sch.-P., bei vorherigem Sintern, 135°. Statt des Sulfits auch 2,5 T. Dinatriumphosphat anwendbar. Verseift wird stets die am Sauerstoff haftende Acetylgruppe.</p>
2098	DRP. 131 400 Lit. wie [2101]	<p>1 T. Indoxylsäure mit 20 T. Wasser auf 70°—80° erwärmen, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist, die gelbe, grün fluorescierende Flüssigkeit in Eis stellen und das z. T. in braunen, z. T. in hellgelben Prismen abgeschiedene Indoxyl filtrieren. Sch.-P. 85° (vorher Sintern); Spritlösung wird mit Eisenchlorid dunkelrot, sonstige Reaktionen siehe Ber. 14, 1744; 26, 266. — Indoxyl in der dreifachen Menge kaltem Essigsäureanhydrid lösen, 15 Min. bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen und das Monoacetylindoxyl mit Wasser oder Soda fällen. Sch.-P. 135°, in Alkali löslich. Das alkaliunlösliche Produkt erhält man wie folgt: 3 T. Schmelze [2058] zur Umwandlung der Indoxylsäure in Indoxyl wie oben 15 Min. mit Wasser kochen, kalt 20 T. Eis, dann 2,2 T. Schwefelsäure (1,38), schließlich 1 T. Essigsäureanhydrid zugeben und die Krystalle filtrieren. Sch.-P. 126°.</p>
2099	DRP. 111 890 A. P. 662 703 E. P. 1034/99 DRP. 105 495	<p>2-Acetylindoxyl  = C₁₀H₉NO₂ = 175.</p> <p>330 T. Anthranilsäureäthylester mit 92,5 T. Chloraceton im Wasserbade erwärmen. Wenn die Umsetzung beendet ist, eine Lösung von 55 T. Soda in Wasser zugeben, das Gemisch von Anthranilsäureester und Acetonylanthranilsäureester in 1000 T. Benzol lösen, trocknen, 23 T. fein zerteiltes metallisches Natrium oder die Lösung von 23 T. Natrium in 300 T. abs. Sprit zugeben, einige Tropfen Sprit zusetzen, kalt mit verdünnter Säure durchschütteln, die Benzolschicht dann mit verdünnter Lauge schütteln, die das Indoxylmethylketon aufnimmt und mit Essigsäure oder Salzsäure fällen. Gelblicher, leicht (nur in Chloroform schwer) löslicher Körper vom Sch.-P. 133°.</p>
2100	DRP. 128 955 Lit. wie [420]	<p>Indoxyl-2-carbon-1-essigsäure  = C₁₁H₉NO₅ = 235.</p> <p>319 T. trockenes anthranilodiessigsäures Natrium [420] mit 500 T. Ätzkali 1 St. auf 200° erhitzen, kalt pulvern und in kalte, verdünnte Schwefelsäure eintragen. An der Luft blauwerdendes Pulver, das unter Zersetzung bei 150° schmilzt. In wässriger Lösung gekocht wird CO₂ abgespalten und es resultiert [2096].</p>

2101

DRP. 131 400

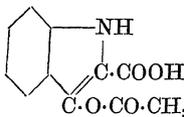
A. P. 690 331

E. P. 9774/01

F. P. 311 562

DRP. 108 761

DRP. 113 240

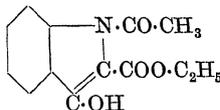
Ber. 14, 1742;
34, 1854**3-Acetyloxyindoxyl-2-carbonsäure** $= C_{11}H_{11}NO_4 = 219.$

2 T. Schmelze von indoxylsaurem Na und NaOH (Ber. 17, 976) unter Kühlung in 4 T. Wasser lösen, den größten Teil des Alkalis mit 1—1½ T. Eisessig neutralisieren, eiskalt die noch alkalische Lösung bei Luftabschluß mit 1 T. Essigsäureanhydrid, das man portionenweise zugibt schütteln bis die Lösung sauer reagiert, das abgeschiedene Na-Salz der **Monoacetyloxyindoxylsäure** zur Reinigung in wenig essigsäurehaltigem Wasser lösen, filtrieren und das Filtrat mit Acetat sättigen. Weiße Blätter, die sich beim Trocknen graubläulich färben. Das Na-Salz der acetylierten Indoxylsäure in wässriger Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt gibt die freie Säure, die in Benzol oder Chloroform schwer löslich ist, sich bei 160° grünlich färbt, dann sintert und bei 175° unter Zersetzung schmilzt. Wird mit Eisenchlorid dunkelrot. — Erwärmt man die Indoxylsäure mit Essigsäureanhydrid, so spaltet sich z. T. Kohlendioxyd ab und man erhält Mischungen des Monoacetyloxyindoxyls mit Monoacetyloxyindoxylsäure, wobei ersteres alkalilöslich ist, wenn man vom freien Indoxyl ausgeht, dagegen unlöslich, wenn man die Indoxylsalze acetyliert [2098]. — Analog erhält man **Propionylindoxyl** und **Benzoyloxyindoxyl**, bzw. ihre Carbonsäuren.

2102

DRP. 126 962

Ber. 14, 1742

1-Acetyloxyindoxyl-2-carbonsäureäthylester $= C_{13}H_{13}NO_4 = 247.$

Zu 3 T. Acetylphenylglycincarbonsäureäthylester, in 20 T. abs. Sprit gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur allmählich eine Lösung von 0,3 T. Natrium in 3 T. abs. Sprit zugeben. Wenn Probe wasserlöslich ist, in Wasser gießen, ansäuern und den abgeschiedenen **Acetyloxyindoxylsäureäthylester** filtrieren. Sch.-P. 115°. Spritlösung + Eisenchlorid = grünlich. **Acetyloxyindoxylsäuremethylester** schmilzt bei 117°. Aus **Benzoyloxyphenylglycincarbonsäureäthylester** (60 T. Phenylglycincarbonsäureäthylester + 48 T. Benzoylchlorid + 150 T. Toluol bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung mehrere Stunden kochen, Sch.-P. 53°—54°) in ähnlicher Weise der **Benzoyloxyindoxylsäureäthylester**; gelbe Krystalle vom Sch.-P. 87°—88°.

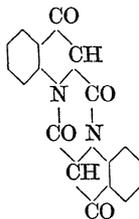
2103

DRP. 129 001

A. P. 644 326

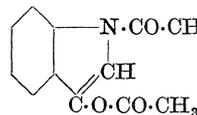
E. P. 21 157/98

F. P. 282 083

Ber. 35, 523
Z. Bl. 1900, II, 581;
1902, I, 476**Alphylaminomalonsäureester-Zwischenprodukte** $= C_{15}H_{16}N_2O_4 = 318.$

1 T. p-Tolyloxyindoxylsäureäthylester mit 1,5 T. hochsiedendem Petroleum auf 250° erhitzen, den Krystallbrei kalt absaugen, Rückstand mit Ligroin waschen, mit Eisessig auskochen. Zurück bleibt das hellgelbe **Diketodiphenylpiperazin**. Aus 1 T. 2-Naphthylaminomalonsäureäthylester erhält man durch einstündiges Erhitzen mit 2 T. 1-Chlor-naphthalin auf 260° ebenso **Diketodinaphthylpiperazin**. — Geben in der Ätzkalischmelze Indoxylsäure bzw. Indigo.

2104

DRP. 113 240**1,3-Diacetyloxyindoxyl** $= C_{10}H_{11}NO_3 = 193.$

1 T. trockene, feingepulverte Phenylglycin-o-carbonsäure als Dinatriumsalz schnell in 5 T. siedendes Essigsäureanhydrid eintragen. Wenn die Kohlendioxydentwicklung beendet ist, das Essigsäureanhydrid im Vakuum abdestillieren, Rückstand mit Wasser extra-

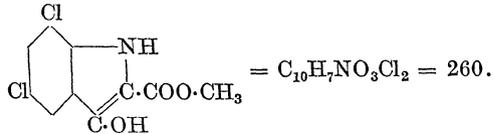
hieren (Na-Acetat entfernen), und den Rückstand mit etwas Tierkohle aus Sprit umkrystallisieren. Farblose Nadeln, Sch.-P. 82°. In organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich. Mit heißer Natronlauge erfolgt Verseifung zu Indoxylnatrium. — Diacetylindoxyl entsteht auch aus anderen Acetylverbindungen, z. B. dem Benzoylderivat der Phenylglycin-o-carbonsäure.

2105 **DRP. 133 146**

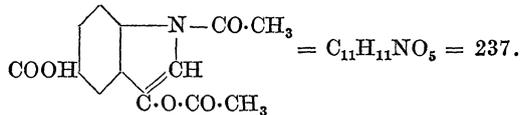
1 T. Indoxylsäure (oder lösliches und unlösliches Monoacetylindoxyl oder Monoacetylindoxylsäure oder Gemenge) mit 3 T. Acetylchlorid (oder 5 T. Essigsäureanhydrid + 1 T. geschmolzenem Acetat) unter Rückfluß 1—2 St. kochen, den Überschuß des Acetylierungsmittels im Vakuum abdestillieren, Rückstand mit Soda oder Acetatlösung verreiben, filtrieren, das Rohprodukt in Sprit oder Äther lösen, mit Tierkohle entfärben und filtrieren. Aus Wasser Nadeln, Sch.-P. 81°—82°, in verdünnter Natronlauge unlöslich.

2106 **DRP. 226 689**

DRP. 220 839
Ber. 41, 3790
DRP. 158 089

5, 7-Dichlorindoxyl-2-carbonsäuremethylester

292 T. **1, 5-Dichlor-2-phenylglycin-3-carbonsäuredimethylester** (Säure mit methylalkoholischer Salzsäure kochen, Sch.-P. 77°—78°) in 2000 T. Toluol mit 23 T. metallischem Natrium behandeln, evtl. etwas Methylalkohol zusetzen, auf 105°—110° erhitzen, wenn das Natrium verschwunden ist, mit 600 T. Wasser und 200 T. Essigsäure (30%) durchschütteln, das Toluol mit Dampf abblasen, 5, 7-Dichlorindoxyl-2-carbonsäuremethylester filtrieren. Aus Sprit farblose Nadeln vom Sch.-P. 195°. — Ebenso aus 336,5 T. **5-Brom-1-chlor-2-phenylglycin-3-carbonsäuredimethylester** (vom Sch.-P. 81°—83°, erhalten durch Methylierung von [716] vom Sch.-P. 238°) und Natriummethylat aus 23 T. metallischem Natrium und 700 T. Methylalkohol in 1/2 St. bei 70°: **7-Chlor-5-bromindoxylcarbonsäuremethylester**, aus Eisessig Nadeln vom Sch.-P. 203°—205° und aus **1, 5-Dichlorphenylglycin-3-carbonsäuremonomethylester** (erhalten durch teilweises Verseifen des nach Ber. 33, 554 dargestellten 1, 5-Dichlorphenylglycin-3-carbonsäuredimethylesters vom Sch.-P. 133°—134° [994]): **5, 7-Dichlorindoxylsäure**.

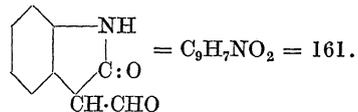
2107 **DRP. 113 240****1, 3-Diacetylindoxyl-5-carbonsäure**

Wie [2104] aus 1 T. Acetylphenylglycin-o-p-dicarbonsäure [765] und 5 T. Essigsäureanhydrid. Rückstand nach Abdestillieren des Essigsäureanhydrids mit heißem Wasser extrahieren. Schwach gelbliche Krystallmasse. Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. In kalter Soda unverändert löslich, beim Erwärmen Verseifung und an der Luft Blaufärbung.

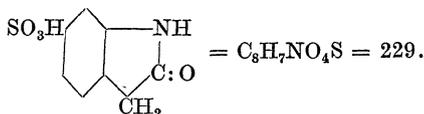
2108 **DRP. 246 338**

Zus. DRP. 209 910

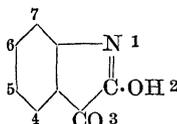
Ber. 44, 3098

2-Oxindol-3-aldehyd

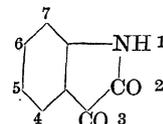
Thioindigoscharlach (aus Isatin und Oxythionaphthen) mit Natronlauge (40°) bis zur völligen Spaltung erhitzen. Das entstandene Na-Salz der Thiosalicylsäure ist leicht, die Na-Verbindung des gebildeten Oxindolaldehydes schwer löslich. Filtrieren, letztere mit Salzsäure zerlegen. Der freie Aldehyd krystallisiert aus verdünntem Sprit in Nadeln vom Sch.-P. 213°. Ist beständiger als der Indoxylaldehyd [2305], gibt mit Anthranilsäure ein Azomethin. Mit der gleichen Natriumalkoholat- und der 10-fachen Spritmenge im Wasserbade erwärmt erfolgt Bildung des Oxindolaldehydes aus dem Scharlach quantitativ. — Ebenso erhält man aus 10 T. Kondensationsprodukt von Azenaphthenchinon und 3-Oxy-(2- δ -)thionaphthen mit 50 T. alkoholischer Natronlauge (10%) im Wasserbade als kristallinischen Niederschlag den **Azenaphthenonaldehyd**. — Das **Oxindol** selbst gewinnt man durch Eingießen der ammoniakalischen Lösung der o-Nitrophenyllessigsäure in Eisenvitriollösung, filtriert und dampft ein. Oxindol sublimiert oberhalb 110°. (Ber. 49, 2775.) Vgl. auch J. pr. 1913, 227.

2109 **DRP. 289 028****Oxindol-6-sulfosäure**

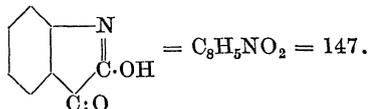
Phenylessigsäure mit der 3—5-fachen Menge Schwefelsäure (66°) durch 1-stündiges Erwärmen auf 80°—95° sulfieren, die in vorwiegender Menge neben etwas o-Derivat entstehende **p-Sulfophenylessigsäure** zum o-Nitroderivat nitrieren, mit Eisen und Essigsäure reduzieren. Neben dem Hauptprodukt entsteht etwas **p-Amino-o-sulfophenylessigsäure**, die auf Grund der leichten Wasserlöslichkeit ihres Na-Salzes von jenem der Oxindolsulfosäure getrennt wird.

4. Isatin

bzw.



Unsubstituiert	2023, 2110—2116	7 CH ₃ —3:NOH	2126
5 Cl	2117	5, 6 (O—CH ₂ —O)	2129
Br	2122	Br—Br—2 O·R	2122
5 CH ₃	2125	Isatinoxidationsprodukt	2130
7 CH ₃	2116		
1 C ₂ H ₅	2124, 2131	1 C ₆ H ₅	2131
1 CH ₂ ·COOH	2127	2 NH·C ₆ H ₅	2132—2136
1 CH ₂ ·NR ₂	2127	2 NH·C ₆ H ₅ [+ SO ₂]	2135, 2136
1 COCH ₃	2113	2 NH·C ₆ H ₅ —4 CH ₃	2137
2:NH	2125	2 NH·C ₆ H ₅ —7 CH ₃	2137
NO ₂	2128	2 NH·C ₆ H ₄ ·Cl	2134
2 O·R	2115	2 NH·C ₆ H ₄ ·CH ₃	2133
5 (7) O·R	2129	2 NH·C ₆ H ₄ ·Cl—5 Cl	2134
2 Cl—Cl	2117	2 NH·C ₆ H ₄ ·CH ₃ —5 (7) CH ₃	2133, 2137
5 Cl—7 Cl	2118, 2119	2:N(C ₆ H ₅), (CO·C ₆ H ₅)	2140
4 Cl—7 Cl	2123	2:N·C ₆ H ₅ —3:N·C ₆ H ₅	2141
5 Br—7 Cl	2120, 2123	Resorcin-Kond.-Prod.	2142
Br—Br	2086, 2122	Anthranilsäure-Kond.-Prod.	2138, 2139
5 CH ₃ —7 CH ₃	2134	Schwefelderivate	2143, 2144

2110 **DRP. 105 102**A. P. 625 268
E. P. 22 459/98
F. P. 283 100**Isatin**

Gemenge eines aromatischen Glycins [z. B. 3883] mit Ätzalkali mit oder ohne Zusatz eines Erdalkalis in lockerer Form erhitzen, so daß die eingeschlossene Luft oxydierend wirken kann. Schmelze in Wasser lösen, Indigo abscheiden, Mutterlauge im Vakuum eindampfen und die abgeschiedenen isatinsäuren Salze auf Isatin verarbeiten.

2111 **DRP. 107 719**A. P. 646 841
E. P. 22 459/98
F. P. 283 100

Lit.: Ausführliche Angaben im Originalpatent.

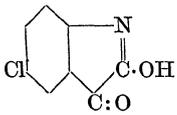
7 T. Indoxylsäure (Indoxyl, Äthylindoxyl usw.) mit 80° warmer Lösung von 6 T. Kaliumpermanganat in 50 T. Wasser + 10 T. Natronlauge bis zur Entfärbung oxydieren, vom Braunstein filtrieren, Filtrat genau neutralisieren, stark eindampfen und mit überschüssiger Salzsäure fällen. Ebenso zahlreiche andere Oxydationsmittel verwendbar.

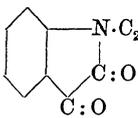
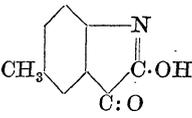
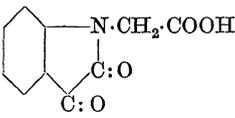
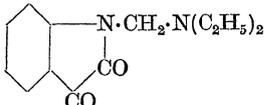
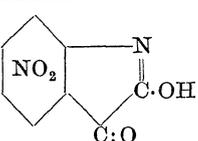
2112 **DRP. 113 979**A. P. 647 279
F. P. 291 359

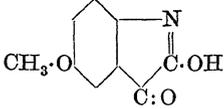
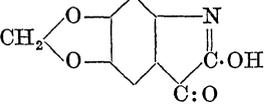
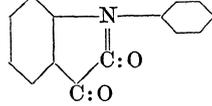
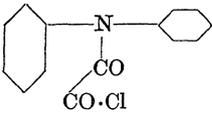
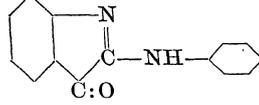
1 T. α-Isatinanilid mit 3 T. Wasser + 1 T. Schwefelsäure (66°) langsam zum Kochen erhitzen, kalt filtrieren, Produkt aus Wasser umkristallisieren.

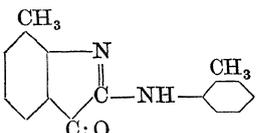
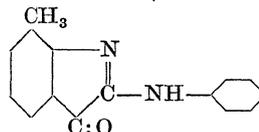
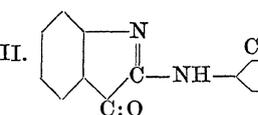
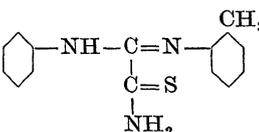
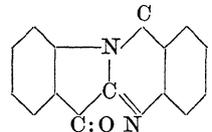
2113 **DRP. 184 694**DRP. 184 693
Ber. 39, 2339

10 T. [287] mit 40 T. Essigsäureanhydrid oder mit Sodalösung oder mit verdünnter Natronlauge 1 St. kochen bzw. auf 80° erwärmen. In ersterem Falle erhält man nach dem Abdestillieren der Hälfte des Essigsäureanhydrids und Füllen mit Wasser **Acetylisatin**, aus den alkalischen Lösungen wird mit Säuren direkt Isatin gefällt.

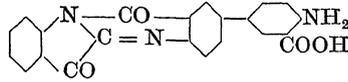
2114	DRP. 189 841 Zusatz zu DRP. 184 693 E. P. 17 164/06	50 T. o-Nitromandelsäure in 500 T. Wasser suspendiert mit 40 T. Zinkstaub versetzen. Wenn die anfänglich spontane Temperatursteigerung um 10°—20° nachläßt unter Kühlung konz. Salzsäure zusetzen, bis kongosauer und die Krystalle der Anhydrohydroxylaminmandelsäure filtrieren.
2115	DRP. 229 815 — J. pr. 95, 177; 97, 86 Ber. 17, 976 Ann. 190, 369	100 T. mit etwas verdünnter Natronlauge angerührten Handelsindigo unter Kühlung mit 600 T. Salpetersäure (15%) + 60 T. Chromsäure behandeln. (Verschiedene Ausführungsformen.) Größere Gasentwicklung darf nicht auftreten. Wenn die Masse braun ist (evtl. gegen das Ende der Operation etwas anwärmen), kalt filtrieren, den Niederschlag in Natronlauge lösen, vom Indigo filtrieren, das Filtrat heiß fällen und die braunen Nadeln filtrieren. Ausbeute 85%. — Isatinmethylether gewinnt man nach Ber. 15, 2093.
2116	DRP. 292 394	3-Amino-2,4-dioxychinolinchlorhydrat in wässriger Lösung mit Eisenchlorid erwärmen. Bei 80° erfolgt stürmische Gasentwicklung, und man erhält nahezu reines Isatin. Das Ausgangsmaterial erhält man aus Nitroso- γ -oxycarbostryl durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure; die Reduktionslösung wird nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Die freie Base zersetzt sich bei etwa 270°. — Das Verfahren bietet einen billigen Weg vom Naphthalin über Phthalsäure, Anthranilsäure und Dioxychinolin [2023, 2024] zum Isatin.
2117	DRP. 206 537 Zusatz zu DRP. 182 260	<div style="text-align: center;">  <p>Halogenisatine $= \text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2\text{Cl} = 182$.</p> </div> <p>In Eisessig-Isatinlösung Chlor einleiten. Das Chlorisatin ist vermutlich identisch mit jenem in Ber. 29, 1033. Gibt mit Phosphorpentachlorid Chlor-α-isatinchlorid. — 5-Chlorisatin erhält man ferner nach Ann. 243, 356 durch Oxydation einer Lösung von Br-3-chlorcarbostryl mit Permanganat. Gelbrote Krystalle vom Sch.-P. 247°—248°.</p>
2118	DRP. 255 772 und DRP. 255 774 E. P. 7768/12 F. P. 453 973 — Ber. 42, 3663 J. pr. 33, 49, 51	147 T. Isatin oder 5 T. Monochlorisatin [Ann. 243, 356] in 3000 T. Wasser suspendiert mit etwas Jodkalium versetzen, bei 15° Chlor einleiten, bis ein ziegelrotes Dichlorisatin ausfällt, das bei 150° schmilzt; absaugen und trocknen. Aus Eisessig umkrystallisiert schmilzt es bei 155°. Ein Chloratom ist locker gebunden, Dichlorisatin gibt, in Bisulfit gelöst, mit Salzsäure gefällt 5-Monochlorisatin (Sch.-P. 247°), in der 4-fachen Menge warmer konz. Schwefelsäure mit etwas Jod erfolgt jedoch bei 80° Umlagerung (Chlorwanderung in den Kern) unter Bildung von 5,7-Dichlorisatin (Sch.-P. 221°). — Auch in Salzsäure-(10%)-suspension mit Natriumhypochlorit bei 10° bis 15° (stets kongosauer!) erhaltbar. — Ebenso gibt das nach
2120	Zus. DRP. 255 773	durch Chlorieren von 5-Bromisatin in wässriger Suspension erhaltene Chlorbromisatin vom Sch.-P. 143° nach
2121	DRP. 255 775 Zusatz zu DRP. 255 774	durch mehrstündiges langsames Erwärmen seiner Lösung in der zehnfachen Menge Schwefelsäure (66°) auf 80° bei Gegenwart von etwas Jod 5-Brom-7-chlorisatin . Wenn eine aus Eisessig umkrystallisierte Probe bei 231° schmilzt, gießt man in Eiswasser, saugt ab und trocknet.
2122	DRP. 245 042 E. P. 8239/10 F. P. 414 820	In eine Lösung von 14,7 T. Isatin in 150 T. Schwefelsäure (60°) 32 T. Brom eintragen, 24 St. rühren; auf 40°, dann auf 80° erwärmen und auf diese Weise den Bromüberschuß abdestillieren. Auf Eis gießen und filtrieren. Das Dibromisatin bildet ein orangegelbes Pulver vom Sch.-P. 248°—250°. Mit Schwefelsäure von 66° entsteht Monobromisatin . — Dibromisatinalkylether wird nach Ber. 15, 2099 hergestellt.
2123	DRP. 281 052	278 T. 3,6-Dichlor-2-nitrophenylmilchsäureketon (Ber. 17, 752) vom Sch.-P. 153° in 8000 T. Wasser suspendieren, bei 60°—70° 220 T. festes Permanganat eintragen und zur Lösung bringen und schließlich 210 T. wasserfreie Soda zusetzen. Unter Temperatursteigerung bildet sich 4,7-Dichlorisatin , ein orangegelbes Pulver vom Sch.-P. 246°. — Ebenso reagieren 3,6-Dichlor-2-nitrophenylmilchsäurealdehyd, 5-Methyl-2-nitrophenylmilchsäureketon usw.

2124	<p>Anm. F. 26 105, Kl. 12p. 18. 4. 10 Höchst</p> <p>Ber. 40, 1299; 44, 3103</p>	<p>1-Äthylisatin  = C₁₀H₉NO₂ = 175.</p>
<p>Alkali- oder Erdalkalisalze der Isatinsäure (o-Aminophenylglyoxal-säure) mit alkylierenden Mitteln behandeln.</p>		
2125	<p>DRP. 25 136 Zusatz zu DRP. 27 979 E. P. 1788/83</p> <p>Ber. 16, 926; 16, 2261; 18, 190</p>	<p>5-Methylisatin  = C₉H₇NO₂ = 161.</p>
<p>3,3 T. p-Toluidin + 1 T. Dichloressigsäure offen auf 100° erhitzen, bis die Masse erstarrt. Mit Wasser wird Imesatin ausgelaugt, dieses mit Salzsäure gelinde erwärmt, wird in Methylisatin und p-Toluidin gespalten. Besser arbeitet man nach einem Zus.-Pat. in Sprit- oder Benzollösung und steigert die Imesatinbildung durch Lufteinleiten. — Substituierte Isatine gewinnt man ferner aus aromatischen Aminen und ihren Derivaten und Dichloressigsäure und ihren Derivaten (namentlich Äthern und Salzen). Man erhielt so Methyl-, Di- und Trimethylisatin, Naphthisatin, halogenisierte Produkte usw.</p>		
2126	<p>DRP. 193 633</p> <p>Ber. 37, 3725; 38, 3552; 40, 2650</p> <p>J. pr. 74, 74; 74, 76</p> <p>DRP. 105 102 DRP. 113 981</p>	<p>5 T. Di-o-tolyloxalimidchlorid [Ann. 279, 181] in 25T. im Wasserbade erwärmte Schwefelsäure in kleinen Mengen eintragen; wenn die Salzsäureentwicklung beendet ist und eine Probe sich auch in alkalischem Wasser klar löst, die Masse in Wasser gießen und die roten Krystalle des 7-Methylisatins filtrieren. Aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 266°. Nur in Pyridin leicht löslich. Mit essigsaurer Phenylhydrazinlösung entsteht sein Hydrazon, aus Sprit + etwas Eiessig umkrystallisieren, Sch.-P. 242°. Mit Hydroxylamin erhält man das 7-Methylisatoxim, aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 235°. — Die Isatine aus den Imidchloriden des Anilins und anderer Basen sind über das Ba.-Salz der Isatinsäure abscheidbar.</p>
2127	<p>DRP. 168 292</p>	<p>Isatin-1-essigsäure  = C₁₀H₇NO₄ = 205.</p>
<p>5 T. Anthranildiessigsäure [420] mit 25 T. Natronlauge (40°) 12 St. unter Rückfluß erhitzen, mit heißem Wasser zu einer Lösung von 6°—8° Bé verdünnen, Luft einleiten, bis die grüne Indigoessigsäure in gelbrote Isatinessigsäure übergegangen ist, auf 40° bis 42° Bé eindampfen und das kalt auskrystallisierende phenylglycin-o-carbonsäure Natrium absaugen. Der Preßkuchen ist direkt auf Indoxyl verarbeitbar. Isatinessigsäure bildet gelbe Nadeln vom Sch.-P. 198°—199°, gibt ein bei 242° schmelzendes Phenylhydrazon. Die Bildungsweise von Diäthylaminomethylisatin bzw. Äthylphenylaminomethylisatin aus Isatin, Formaldehyd und Diäthylamin bzw. Äthylanilin</p>		
<p></p>		
<p>ist in Ber. 42, 4850 beschrieben.</p>		
2128	<p>DRP. 221 529</p> <p>Ber. 12, 1312</p>	<p>Nitroisatin  = C₈H₄N₂O₄ = 192.</p>
<p>Isatin in schwefelsaurer Lösung mit Salpetersäure (1,5) oder in Monohydratlösung mit Kaliumnitrat nitrieren. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Sch.-P. 248°—250°. In Schwefelsäure rotgelb löslich.</p>		

2129	DRP. 215 785 Ber. 22, 2353	<p style="text-align: center;">5-Methoxyisatin</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  = C₉H₇NO₃ = 177. </div> <p>Braunrote Nadeln vom Sch.-P. 200°—202°. Das 7-Methoxyisatin wird durch Oxydation des Dimethoxyindigos (Ber. 22, 2353) erhalten. Blaurote Nadeln vom Sch.-P. 241°. — 5, 7-Dimethylisatin (DRP. 241 825) wird nach Ber. 40, 2650 aus Oxalxylylid, 5,6-Dioxyisatinmethylenäther</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>(DRP. 246 579) nach Ber. 38, 2857 hergestellt.</p>
2130	DRP. 276 808 und Zus. DRP. 281 050	<p style="text-align: center;">Isatinoxidationsprodukt.</p> <p>Konst. unbestimmt. Empir. Zusammensetzung: C₁₀H₈N₂O₂ = 260.</p> <p>5 T. Isatin in 100 T. kochendem Wasser lösen, 5 T. Permanganat eintragen, in heftiger Reaktion gebildete gelbe Krystalle des Oxydationsproduktes filtrieren, mit schwefliger Säure vom Braunstein befreien. Sch.-P. 262°, S.-P. über 300°. Mit Alkali und Hydrosulfit erfolgt nach längerem Erwärmen im Wasserbade Reduktion zu Indigweiß. Nach dem Zus.-Pat. auch aus Indigo (20%iger Teig) ebenso erhaltbar wie das Dibromderivat aus Dibromindigo.</p>
2131	DRP. 281 046 Ber. 46, 3915; 47, 2120 DRP. 193 633	<p style="text-align: center;">1-Phenylisatin</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  = C₁₄H₉NO₂ = 223. </div> <p>1 T. Diphenylamin mit 0,75 T. Oxalylchlorid in 10 T. Schwefelkohlenstofflösung 10 St. kochen, die erhaltene Verbindung</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>nach Zusatz von etwas Aluminiumchlorid weitere 10 St. kochen, wobei unter Salzsäureabspaltung der Isatinring geschlossen wird. N-Phenylisatin schmilzt bei 138°, N-Äthylisatin bei 95°.</p>
2132	DRP. 113 981 A. P. 647 279 E. P. 15 416/99 F. P. 291 359	<p style="text-align: center;">Isatin-2-phenylimid</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  = C₁₄H₁₀N₂O = 222. </div> <p>20 T. Isonitrosoäthenyldiphenylamidin [1815] in 80 T. 40°—50° warme Schwefelsäure (66°) eintragen, die schwärzlichviolette Lösung auf 110° erwärmen, bis sie rein gelbrot ist, kalt in überschüssige Sodalösung gießen und die braunen, krystallinischen Flocken filtrieren, waschen und trocknen.</p>
2133	DRP. 113 980 DRP. 115 465	<p>Ferner erhält man α-Isatinanilid durch Behandlung auch des nach [1816] erhaltenen Thioamides oder allgemein der homologen Thioamide</p> $\begin{array}{c} \text{RNH}\cdot\text{C}\cdot\text{NR} \\ \\ \text{NH}_2\cdot\text{C}\cdot\text{S} \end{array} \quad \text{R} = \text{Phenyl, Toly, Xylyl, Naphthyl}$ <p>mit 90° warmer konz. Schwefelsäure. Nach Beendigung der Schwefeldioxydentwicklung (längere Erwärmung auf 105°—110°) gießt man die Lösung kalt auf Eis, filtriert und krystallisiert das Produkt aus Benzol um. Es wurden so erhalten: o-Methylisatin-α-o-toluidid, ebenso das p-Toluidid und das Isatin-α-o-toluidid.</p>
2134	DRP. 123 887	<p>Statt die Kondensationslösung [3132] in Sodalösung zu gießen, versetzt man sie mit 100 T. Eis und 150 T. gesättigter Kochsalzlösung und erhält so das rote Chlorhydrat. Mit Salzwasser waschen, bis es farblos abläuft.</p>

2134	DRP. 277 396	221 T. Hydrocyanocarbidiphenylimid in Benzol suspendieren, unter Kühlung 400 T. Aluminiumchlorid eintragen, auf 30°—35° anwärmen, Temperatur 4 St. halten, kalt auf Eis gießen, mit Salzsäure das gelbe Chlorhydrat der Base fällen. — Ebenso das 5-Chlorisatin-α-p-chloranilid , bezw. das α-m-chlor-o-toluidid des 6-Chlor-7-methylisatins aus Dichlorhydrocyanocarbidiphenylimid, bzw. -di-o-tolylimid (aus 6-Chlor-2-amino-1-methylbenzol) durch Kondensation mit Aluminiumchlorid in Benzol-suspension.
2135	DRP. 125 916	<p style="text-align: center;">Isatin-2-phenylimid-schwefeldioxydverbindung</p> <p style="text-align: center;">$C_{14}H_{10}N_2O_3S = 286.$</p> <p>In eine wässrige Mischung von 20 T. α-Isatinanilid und 60 T. Spirit bis zur Entfärbung schweflige Säure einleiten oder 20 T. Bisulfidlauge (40°) und 52 T. Paste (40%) von [2134] vereinigen und kalt den weißen Niederschlag filtrieren. Erhitzt oder in Spirit gekocht wird Schwefeldioxyd abgespalten.</p>
2136	DRP. 204 478 A. P. 937 194 E. P. 13 499/08 F. P. 393 085 — DRP. 131 934	Zur Isolierung des α -Isatinanilides. — In die Schmelze [2133] von 25 T. Thioamid und 100 T. Schwefelsäure (enthaltend 22 T. α -Isatinanilid) 1000 T. verdünnte schweflige Säure (7 T. SO_2 wasserfrei) einfließen lassen, die Verbindung filtrieren und waschen. Statt schwefliger Säure können auch 10,5 T. Natriumbisulfid + 25,2 T. Natriumsulfid verwendet werden.
2137	DRP. 115 465 Zusatz zu DRP. 113 981 F. P. 291 359 Zus.	<p style="text-align: center;">7, II-Dimethylisatin-2-phenylimid</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  <p>I. $C_{16}H_{14}N_2O = 250.$</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>II.</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>III.</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>IV.</p> </div> </div> <p style="text-align: center;">Thiamide $R-NH-C(=NR)$ (R = Alkyl), erhalten nach [2132], mit Schwefelsäure</p> <p style="text-align: center;">$NH_2-C(=S)$</p> <p>behandeln. So gewinnt man o-Methylisatin-α-o-toluidid (I) durch Eintragen von 20 T. des Thiamides aus Hydrocyanarbo-di-o-tolylimid [1817] in 80 T. 90° warme Schwefelsäure und Aufarbeitung nach [2132]. Aus Spirit braunrote, in Benzol rot, in anderen organischen Lösungsmitteln braunrot lösliche Krystalle vom Sch.-P. 140°. Spiritlösung + Natronlauge = blau. — Ferner p-Methylisatin-α-p-toluidid aus Benzol, Sch.-P. 180° und o-Methylisatin-α-anilid (II), das neben Isatin-α-o-toluidid (III) entsteht, da beim Thioamid aus Hydrocyanarbo-phenyl-o-tolylimid (IV) die Möglichkeit des Ringschlusses [1814] nach zwei Seiten gegeben ist. Aus Benzol umkrystallisieren, Sch.-P. 152°—160°. Schließlich das Gemisch von p-Methylisatin-α-anilid und Isatin-α-p-toluidid aus dem Thioamid des Hydrocyanarbo-phenyl-p-tolylimids. Sch.-P. 150°—153°.</p>
2138	DRP. 287 373	<p style="text-align: center;">Isatin-1-carbonyl-2-imidinobenzol</p> <div style="text-align: center;">  <p>$C_{15}H_8N_2O = 248.$</p> </div>
2139	Zus. DRP. 288 055	geht man von 10 T. Indoxylsäure aus, löst sie in 200 T. Eisessig, fügt eine Lösung von 12 T. o-Nitrosobenzoesäure und 50 T. Na-Acetat in 200 T. Eisessig zu, erwärmt kurze Zeit, filtriert von etwas entstandenem Indigo und fällt im Filtrat mit Wasser das grünlichgelbe Kondensationsprodukt vom Sch.-P. 258°—260°. — Andere Derivate erhält man z. B. aus Isatin- α -anil und 5-Brom-

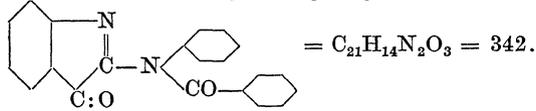
2-amino-benzol-1-carbonsäure (Küpenfarbstoff), oder aus 6 T. 4, 10-Diamino-3, 9-diphensäure, 10 T. Acetat, 3 T. Isatin- α -anil und 400 T. Sprit 3 St. im Wasserbade. Das Produkt



ist ebenfalls ein Küpenfarbstoff.

2140 **DRP. 246 715**

2-Benzoylisatinphenylimid

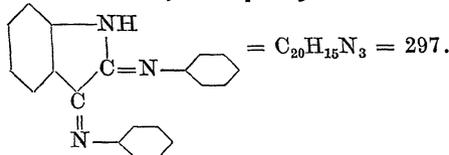


10 T. α -Isatinanilid mit 50 T. Benzoylchlorid kochen. Die gelbbraune Lösung scheidet kalt Krystalle aus. Filtrieren, mit Benzoylchlorid waschen und aus Xylol umkrystallisieren. Sch.-P. 258°—259°. In Schwefelsäure orangerot löslich, durch Verdünnen unverändert fällbar. Gibt mit Oleum sulfiert einen gelben Säurewollfarbstoff.

2141 **DRP. 242 614**

Isatin-2, 3-dis-phenylimidin

Ber. 48, 1038



Aus Anilin und Isatinsauerstoffäthern nach Ber. 40, 1293.

2142 **DRP. 290 599**

Kondensationsprodukt von Isatin und 1, 3-Dioxybenzol



147 T. Isatin und 55 T. Resorcin in wässriger Lösung mit Soda auf 80°—90° erhitzen. Man erhält ein krystallinisches, farbloses Pulver von Phenolcharakter, das mit Diazoverbindungen kuppelt.

2143 **DRP. 131 934**

Isatin-Schwefelderivate

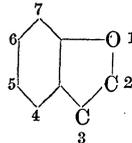
A. P. 697 545
E. P. 6878/01
F. P. 309 768

Natriumhydrosulfidlösung (durch Sättigen von 30 T. Natronlauge (25°) mit Schwefelwasserstoff und Verdünnen mit 120 T. Wasser) zugleich mit einer Lösung von 22 T. α -Isatinanilid [2132] in 600 T. Wasser einfließen und stehen lassen, bis eine filtrierte Probe mit Schwefelnatrium keinen Niederschlag mehr gibt. Den voluminösen Niederschlag filtrieren und neutral waschen. Sehr leicht zersetzlich. — Ein anderes isomeres **Isatinschwefelderivat** erhält man nach

2144 **DRP. 210 343**

aus einer Indoxylschmelze (enthaltend 30 T. Indoxyl) mit 30 T. Natriumtetrasulfid in 600 T. Sprit im geschlossenen Rührgefäß bei 80°—90°, bis eine in Wasser gelöste Probe mit Luft keinen Indigo mehr gibt. Kalt den Sprit abdestillieren, den krystallinischen Rückstand in Wasser lösen und das Filtrat mit Salzsäure fällen. Braunes, beständiges (Unterschied von [2143]) Pulver, das sich über 300° zersetzt. In Alkali und organischen Solventien leicht löslich.

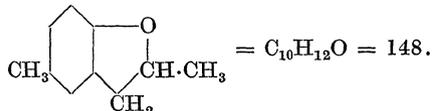
5. Cumaran



2 H, CH₃-5 CH₃-(3 H₂) 2145, 2146 | 2 CH₃-(3 H₂) 2146
2 H, CH₃-5 COOH(R)-(3 H₂) 2146 | 2 H, COO-R-3: O 2147

2145 **DRP. 279 864**

Methyl- und 2, 5-Dimethylcumaran



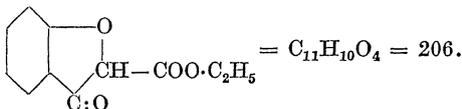
o-Allyl-p-kresol [865, 2302] ohne Kühlung mit Bromwasserstoffgas sättigen, nach mehrstündigem Stehen im Vakuum destillieren, Destillat mit Natronlauge waschen, in Petrol-

äther lösen, Lösung mit Pottasche trocknen und mit wenig metallischem Natrium behandeln. Unter gewöhnlichem Druck destilliert erhält man das Cumaran als wasserhelle Flüssigkeit vom S.-P. 219°. — Ebenso **2-Methylcumaron** nach

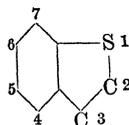
- 2146 **Zus. DRP. 293 956** durch Kochen von 100 T. o-Bromallylphenol (erhalten nach DRP. 268 099) in 600 T. Natronlauge (12%) im direkten Dampfstrom. Das Produkt siedet bei 197°—198°. — Wie [2145] aus 3-Allyl-4-oxybenzoesäuremethylester: **α -Methyl-cumaran-3-carbonsäuremethylester** (S.-P. bei 15 mm 168°), gibt verseift die Carbonsäure (Sch.-P. 150°).

2147 **DRP. 105 200**

Ber. 30, 1077;
30, 1712;
32, 1867

3-Ketocumaran-2-carbonsäureäthylester

242 T. Salicylessigsäureäthylester in 500 T. trockenem Benzol lösen, 23 T. feinteiltes metallisches Natrium zugeben, evtl. noch Wärme zuführen und wenn das Natrium verschwunden ist, kalt in 500 T. verdünnter Schwefelsäure (10%) eintragen; schütteln, Benzolschicht abheben, Benzol verdunsten und das krystallinisch erstarrende Öl aus Spirit umkrystallisieren. Sch.-P. 66°. In Ligroin wenig, sonst leicht löslich.

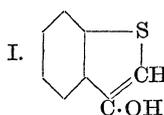
6. Thionaphthen

2 H(COOH)—3 NH ₂ 2148	2: (H)(Cl)—3: O 2177
„ — 3 OH 2148—2163	2: (Cl)(Cl)—3: O 2177
„ — „ — 5 (6) Cl 2165, 2170	2: (Br)(Br)—3: O 2177
„ — „ — 5 (6) CH ₃ 2164, 2165	2: NOH—3: O 2179
„ — „ — 6 C ₂ H ₅ 2168	2: O—3: O 2178—2182
„ — „ — 6 NH ₂ 2166	2 (Br)(Br)—3: O—5 CH ₃ 2177
„ — „ — 6 NH ₂ ·R 2166	2: NOH—3: O—5 Cl 2178
„ — „ — 6 OH 2174	2: O—3: O—5 Cl 2178
„ — „ — 5 (6) O·R 894, 2167, 2168	2: O—3: O—5 CH ₃ 2178
„ — „ — 5 (6) S·R 2175	
„ — „ — Cl—Cl 2172	2(H)(NH·C ₆ H ₅)—3: O 2178
„ — „ — 6 Cl(Br)—4 CH ₃ 2169	2: N·C ₆ H ₄ ·OH—3: O 2183
„ — „ — 4 CH ₃ —6 CH ₃ 2173	(2 H—3 O) ₂ : CO 2176
2: (H)(Br)—3: O 2177	Thiazolderivat 2245

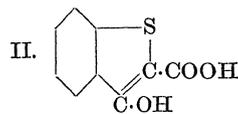
2148 **DRP. 184 496**

E. P. 11 173/06
F. P. 366 611

Ann. 351, 390;
351, 412
Ber. 30, 607;
30, 2389;
39, 1060

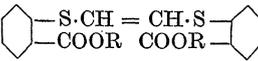
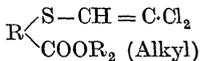
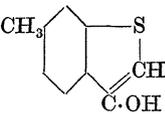
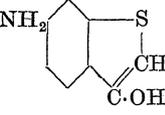
3-Oxy(1)thionaphthen und seine Carbonsäure

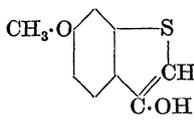
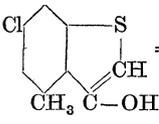
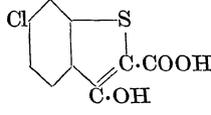
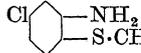
$$= \text{C}_8\text{H}_6\text{OS} = 150.$$



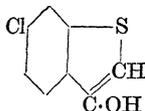
32,1 T. salzsaures Dithioanilin in wässriger Suspension mit Zinkstaub reduzieren, 75 T. Natronlauge (40°) zugeben, filtrieren, das Filtrat (Thioanilin) mit einer Lösung von 21 T. Chloressigsäure im Wasserbade erwärmen, kalt mit Salzsäure ansäuern und das **o-Aminophenylthioglykolsäureanhydrid** (weiße Krystalle) filtrieren. 30 T. des Produktes mit heißer Natronlauge verseifen, nach längerem Kochen kalt mit 14 T. Nitrit und Salzsäure diazotieren, die Diazolösung in eine heiße Kupfercyanürlösung aus 55 T. Cyankalium und 50 T. Kupfersulfat einlaufen lassen, einige Zeit bei 90° halten, schwach ansäuern, filtrieren, aus dem Filtrat mit überschüssiger Säure **o-Cyanphenylthioglykolsäure** fällen, filtrieren, die Säure in Wasser suspendiert mit etwas Natronlauge (Gehalt der Gesamtlösung 5%) im Wasserbade erwärmen, **3-Amino(1)thionaphthen-2-carbonsäure** durch Aussalzen als Na-Salz oder vorsichtiges Fällen mit Essigsäure als freie Säure fällen. Erhitzt man länger, so bildet sich **3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure** (II) bzw. 3-Oxy (1) thionaphthen (I). — Nach

2149	Zus. DRP. 190 291 vgl.Anm.B.41997 Kl. 12.o. 7. 5. 08 Badische E. P. 28 578/06 F. P. 373 513	läßt man die o-Cyanphenylthioglykolsäure mit der 10-fachen Menge Schwefelsäure (60°) oder mit konz. Salzsäure 60 St. stehen, verdünnt und treibt das Oxythionaphthen mit Dampf über. — Oder nach
2150	Zus. DRP. 190 674	o-Cyanphenylthioglykolsäure mit der 4-fachen Menge Natronlauge (20%): $\frac{1}{2}$ —1 St. im Wasserbade erwärmen, kalt die Krystalle filtrieren, mit Wasser aufnehmen, mit Schwefelsäure ansäuern, unter Rückfluß erhitzen, bis die Kohlendioxydentwicklung beendet ist, und kalt das 3-Oxy(1)thionaphthen filtrieren.
2151	DRP. 188 702 E. P. 16 100/06 F. P. 359 398	20 T. Phenylthioglykol-o-carbonsäure bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf 230° erhitzen, die kalte Schmelze und das Destillat vereinigt in Wasser + Natronlauge lösen und mit Salzsäure fällen (Farbstoff).
2152	DRP. 192 075 — vgl.Anm.F.20 170 Kl. 12.o. 11. 2. 07 Kalle E. P. 22 736/06 F. P. 353 398	Lösung von 15,4 T. Thiosalicylsäure in Wasser + 24 T. Natronlauge (40°) mit einer Lösung von 9,5 T. Chloressigsäure in Wasser + Soda gelinde erwärmen und mit Säure die weißen Krystalle der Phenylthioglykol-o-carbonsäure [518] ausfällen. 20 T. der Säure mit 100 T. Ätznatron und wenig Wasser bei 170°—200° etwa 1 St. verschmelzen, kalt in Wasser lösen, vorsichtig unter Kühlung ansäuern und die ausgefallene 3-Oxy-(1)thionaphthen-2-carbonsäure filtrieren und pressen. In Alkali leicht, in Wasser schwer löslich. Färbt sich, wie auch ihre Salze, an der Luft rot. Die angesäuerte Lösung der Säure bis zur Beendigung der CO ₂ -Entwicklung erwärmen oder Dampf einleiten und die Krystalle des Oxythionaphthens filtrieren. Riecht naphtholartig, färbt sich an der Luft rot. — Nach
2153	Zus. DRP. 196 016	genügen 24 T. Ätznatron, nach dem weiteren
2154	Zus. DRP. 198 713	leitet man in obiges Gemenge (nur 16 T. Ätznatron) Dampf ein, wobei die Temperatur bis auf 180° steigt. Weiter wie oben. Nach dem weiteren
2155	Zus. DRP. 198 712 — E. P. 16 101/06	arbeitet man statt mit Ätzkalken mit Essigsäureanhydrid. Z. B.: 1 T. Phenylthioglykol-o-carbonsäure + 3 T. Essigsäureanhydrid auf 90° bis 110° erwärmen und wenn die Kohlensäureentwicklung beendet ist, aufarbeiten. Bei nur 30°—40° entsteht die Carbonsäure. — Oder mit Aluminiumchlorid statt mit Essigsäureanhydrid nach
2156	DRP. 197 162 E. P. 14 191/06 F. P. 367 431 — F. P. 310 599 Ber. 39, 1060	Phenylthioglykolsäurechlorid (aus der Säure mit Phosphorpentachlorid) $\text{C}_6\text{H}_5\text{S-CH}_2\text{-COCl}$ bei 0° mit dem halben Gewicht Aluminiumchlorid versetzen, die rote Masse im Wasserbade erwärmen, in Eiswasser gießen, alkalisch stellen, erwärmen und den Farbstoff abscheiden.
2157	DRP. 228 914 Zusatz zu DRP. 224 567 — Nach einer Zusatzanmeldung reagieren die Arylthio-o-carbonsäuren ebenso wie die Thioglykolsäuren.	Man arbeitet mit Naphthalin, Glycerin und anderen Verdünnungsmitteln und erhält so z. B. durch Eingießen von 60 T. Schwefelsäure (66°) in eine Lösung von 10 T. Phenylthioglykolsäure in 10 T. Glycerin ohne Kühlung 3-Oxythionaphthen, das mit Wasser übergetrieben wird.
2158	DRP. 202 351 Zusatz zu DRP. 188 702	1 T. Phenylthioglykol-o-carbonsäure + 5 T. Anilin mehrere Stunden sieden, kalt die grauweiße Anilinverbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{S-CH}_2\text{-CO-NH-C}_6\text{H}_5$ COOH absaugen und mit kochenden verdünnten Säuren zerlegen.

2159	DRP. 200 200 A. P. 894 004 A. P. 894 005 A. P. 894 006 E. P. 1592/07 E. P. 1593/07 F. P. 384 343	10 T. methylthiosalicylsures Alkali  (oder den Methylester vom Sch.-P. 67°) + 30—50 T. eines molekularen Gemenges von Ätzkali und Ätznatron bei Temperaturen über 200° verschmelzen. Besser noch 10 T. Methylthiosalicylsäure mit 8 T. Natrium- oder Kaliumalkoholat und obigem Ätzalkaligemenge bei 150°—200° verschmelzen, die Schmelze in Wasser lösen und aufarbeiten. — Nach
2160	Zus. DRP. 200 428	schmilzt man 10 T. Methylthiosalicylsäure mit 6 T. Dinatriumcyanamid und 10—20 T. wasserfreiem Acetat bei 200°, nach dem weiteren
2161	Zus. DRP. 200 593	mit 100 T. eines 200° heißen molekularen Gemenges von Ätznatron und Ätzkali + 20 T. einer 15-prozentigen Bleinatriumlegierung.
2162	DRP. 221 465 Zusatz zu DRP. 205 324	20 T. Acetylen-bis-thiosalicylsäure  mit je 10 T. Ätzkali und Ätznatron 1/2 St. auf 220°—230° erhitzen, die gelbe Schmelze in Wasser lösen, ansäuern und das Produkt mit Dampf übertreiben. — Aus Acetylen-bis-1-thiol-2-naphthoesäure ebenso das entsprechende Naphthalinanalogen. — Statt der Acetylen-bis-thiosalicylsäure behandelt man nach
2163	Anm. B. 48 160, Kl. 12o. 15. 3. 09 Badische Zusatz zu DRP. 219 830	ω-Dihalogenvinylthiosalicylsäuren  mit alkalischen Kondensationsmitteln mit oder ohne Zusatz von Carbonaten oder Erdalkalien. (Vgl. J. pr. 1913, 227.)
2164	DRP. 204 763 Zusatz zu DRP. 199 551	Methoxythionaphthen  = C ₉ H ₉ OS = 164. 1 T. Na-Salz von [768] mit 6 T. Ätznatron, 4 T. Ätzkali und 2 T. Bleinatrium auf 200°—210° erhitzen (oder 3 T. Methylphenylthioglykol-o-carbonsäure [785] mit 12 T. Ätznatron und 1,2 T. Wasser auf 180°—190°), die Schmelze in Wasser lösen und mit überschüssiger Salzsäure fällen. Die Methoxythionaphthencarbonsäure spaltet beim Erhitzen Kohlendioxyd ab unter Bildung von 6-Methyl-3-oxythionaphthen (Sch.-P. 84°).
2165	DRP. 224 567	210 T. p-Tolythioglykolsäureäthylester (aus Thio-p-kresol und Chloressigester erhalten) mit 150 T. Phosphorsäureanhydrid (allein oder zugleich mit der 5-fachen Menge Schwefelsäure [66°], wobei jedoch unter 100° gearbeitet werden muß) kurze Zeit auf 100°—150° erhitzen, kalt verdünnen, alkalisch stellen und das 5-Methyl-3-oxy(1)thionaphthen mit Dampf übertreiben. Aus Schwefelkohlenstoff farblose Nadeln vom Sch.-P. 103°. — Aus p-Chlorphenylthioglykolsäure ebenso 5-Chlor-3-oxy(1)thionaphthen , aus Petroläther farblose Nadelchen vom Sch.-P. 100°.
2166	DRP. 237 395	6-Amino-3-oxythionaphthen  = C ₈ H ₇ NOS = 165. 110 T. 4-Acetamino-2-amino-1-benzoesäure wie [809, 810] diazotieren, die Diazolösung mit Xanthogenat umsetzen, mit Chloressigsäure 4-Acetaminophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure bilden und diese wie [895] zu 6-Amino-3-oxy(1)thionaphthen (über seine Carbonsäure) verschmelzen. Obige 4-Acetaminophenylsäure (27,1 T. Na-Salz) verseift, mit 50 T. Soda und 100 T. Dimethylsulfat auf 80°—100° erhitzt, gibt ein Stickstoffmethylderivat, das nach [2159] verschmolzen in das 6-Methylamino-3-oxy(1)thionaphthen übergeht.

2167	DRP. 193 724	6-Methoxy-3-oxythionaphthen	 $= C_9H_9O_2S = 180;$
<p>3-Amino-1-phenol-4-carbonsäure acetylieren, in alkalischer Lösung mit Methylsulfat behandeln, die Acetylgruppe abspalten, die erhaltene Methoxyanthranilsäure diazotieren, mit Xanthogenat umsetzen und mit Chloressigsäure in alkalischer Lösung die 6-Methoxyphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure erzeugen (Sch.-P. 224°—225°). Die aus ihr in der Alkalischemelze erhaltene Thionaphthencarbonsäure gibt mit Wasser gekocht 6-Methoxy-3-oxy(1)thionaphthen.</p>			
2168	DRP. 232 277	20 T. 6-Methoxyphenylthioglykol-o-carbonsäure [2167] mit 120 T. Ätznatron und 12 T. Wasser kurze Zeit auf 180°—200° erhitzen, Produkt in Wasser lösen und mit Salzsäure die 6-Methoxy-3-oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure fällen. Gibt mit Salzsäure und Nitrit ein gelbes Nitrosoderivat, mit verdünnter Salzsäure gekocht 6-Methoxy-3-oxy(1)thionaphthen (I), das mit Dampf flüchtig ist und bei 118° bis 119° schmilzt. — Ebenso 5-Methoxy-3-oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure , deren Nitrosoverbindung bei 208°—209° schmilzt, das Thionaphthen bei 102°—104°. — Aus 4-Äthylthiophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure erhält man 6-Äthylthio-3-oxy(1)thionaphthen (Sch.-P. 84°—85°) über seine Carbonsäure; ebenso das Methylderivat vom Sch.-P. 178°.	
2169	DRP. 239 094	6-Chlor-4-methyl-3-oxythionaphthen	 $= C_9H_7OSCl = 199.$
<p>5-Chlor-3-methyl-1-nitro-2-benzoesäure [Ann. 274, 298] wie [1064] mit Na₂S₂ reduzieren, die Chloraminotoluylsäure wie z. B. [522] über die Diazo- und Xanthogenverbindung in 4-Methyl-6-chlorphenylthioglykol-o-carbonsäure überführen und diese weiter in 4-Methyl-6-chlor-3-oxy(1)thionaphthen (über seine Carbonsäure) verwandeln. — Ebenso aus Nitrobromtoluylsäure [Ann. 260, 213]: 4-Methyl-6-brom-3-oxy(1)thionaphthen.</p>			
2170	DRP. 193 724	6-Chlor-3-oxythionaphthen-2-carbonsäure	 $= C_9H_5O_3S = 229.$
<p>4-Chloranthranilsäure diazotieren, mit Kaliumxanthogenat umsetzen und in alkalischer Lösung mit Chloressigsäure versetzen. Die erhaltene 4-Chlorphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure (Sch.-P. 190°—195°) mit Ätzalkali verschmelzen und die Schmelze ansäuern. Die so gewonnene Thionaphthencarbonsäure gibt beim Kochen mit Wasser Chloroxythionaphthen.</p>			
2171	DRP. 202 696	Wie [2150] angewendet auf Substitutionsprodukte der o-Aminophenylthioglykolsäure. — Z. B.: 18,9 T. 4-Chlor-2-nitrothiophenol mit Eisen und Essigsäure reduzieren, die alkalisch gestellte Reduktionsmasse mit 10,5 T. Chloressigsäure, 100 T. Wasser und der berechneten Sodamenge 1 St. auf 90°—98° erwärmen, filtrieren und die kalte	
<p>Zusatz zu DRP. 184 496 190 291 190 674</p>			
<p>Ann. 197, 78 Chloraminophenylthioglykolsäurelösung  mit 6,9 T. Natriumnitrit in eine kalte Mischung von 32 T. Schwefelsäure (66°) und 200 T. Wasser einlaufen lassen. Die Diazolösung mit einer Kupfercyanurlösung (aus 25 T. Kupfersulfat, 100 T. Wasser, 22,5 T. Cyankalium und 50 T. Wasser) vereinigen, 15 Min. kochen, die neutrale Lösung filtrieren und im Filtrat die p-Chlor-o-cyanphenylthioglykolsäure mit Salzsäure ausfällen. Weiße Nadeln vom Sch.-P. 165°. — 10 T. der Cyanverbindung mit 30 T. Natronlauge (20%) 10 Min. auf 70° erwärmen, kalt die abgeschiedenen Krystalle des Na-Salzes der Chlor-o-aminothionaphthencarbonsäure filtrieren, mit verdünnter</p>			

Schwefelsäure kochen (Ammoniak- und Kohlendioxydabspaltung) und kalt das **Chlor- α -oxythionaphthen**



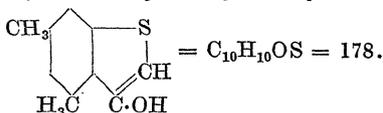
filtrieren. Mit Dampf flüchtig, färbt sich an der Luft rot, aus verdünntem Sprit Krystalle vom Sch.-P. 106°. — Ebenso mit 5-Nitro-2-aminothiophenol [Ann. 277, 244] oder o-Amino-p-thiokresol [Ber. 14, 490].

2172 **DRP. 234 375** Ebenso **Dichlor-3-oxy(1)thionaphthen** aus Dichlor- (oder Dibrom-) o-acettoluid [983] über die **Dichlorphenylthioglykol-o-carbonsäure**.

2173 **DRP. 239 092**

Lit. wie [1064]

4, 6-Dimethyl-3-oxythionaphthen

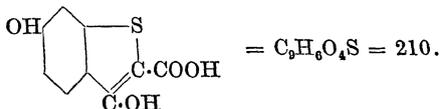


Aus [1064] wie [2168]. Diazotieren, mit Xanthogenat umsetzen, **4, 6-Xylyl-2-thioglykol-1-carbonsäure** (Sch.-P. 158°—159°) wie [2159] verschmelzen, erhaltene **4, 6-Dimethoxythionaphthencarbonsäure** zur Abspaltung der COOH-Gruppe mit Salzsäure erhitzen. Sch.-P. 93°.

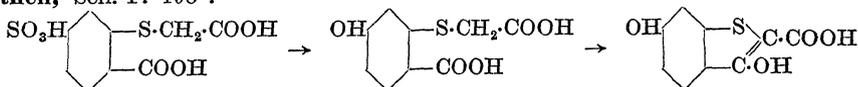
2174 **DRP. 200 202**

DRP. 192 075

3, 6-Dioxythionaphthen-2-carbonsäure



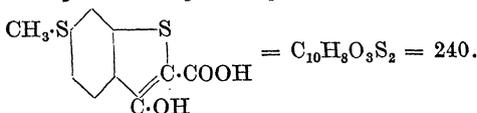
25 T. Mono-K-Salz der 5-Sulfophenyl-1-thioglykol-2-carbonsäure mit 100 T. eines äquimolekularen Gemenges von Ätzkali und Ätznatron zuerst auf 130°—140°, dann 45 Min. auf 160°, schließlich auf 180°—185° erhitzen und die in Wasser gelöste Schmelze ansäuern. Mit Wasser erhitzt entsteht unter Kohlendioxydabspaltung **3, 6-Dioxythionaphthen**, Sch.-P. 198°.



Die **5-Sulfophenyl-1-thioglykol-2-carbonsäure** erhält man aus 5-Sulfoanilin-2-carbonsäure; sie fällt aus der konz. Lösung des K-Salzes mit HCl als Mono-K-Salz aus.

2175 **DRP. 193 724**

6-Methylthio-3-oxythionaphthen-2-carbonsäure

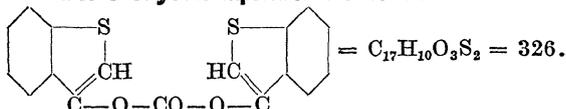


2-Nitro-4-acettoluid zur Säure oxydieren, dann die NO₂-Gruppe reduzieren, die erhaltene **4-Acetamino-2-aminobenzoensäure** diazotieren, mit Xanthogenat, dann mit Chloressigsäure umsetzen, die erhaltene **4-Acetaminophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure** verseifen, diazotieren, mit Xanthogenat umsetzen, in alkalischer Lösung mit methylschwefelsaurem Natrium kochen, die **4-Methylthiophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure** mit Säure ausfällen (aus Wasser Nadeln vom Sch.-P. 220°) und mit Ätzkali bei 190° bis 220° verschmelzen. Die erhaltene Thionaphthencarbonsäure gibt mit Wasser gekocht **6-Methylthio-3-oxy(1)thionaphthen**.

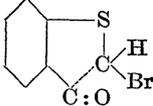
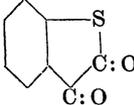
2176 **DRP. 242 461**

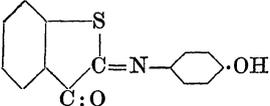
Zusatz zu
DRP. 232 780
F. P. 416 767

Dis-3-oxythionaphthen-kohlensäureester

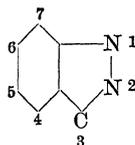


Wie [2086]. — Unter Eiskühlung Phosgen in eine Lösung von 10 T. 3-Oxy(1)thionaphthen in 200 T. Wasser und 8,8 T. Natronlauge (30%) einleiten und das Produkt filtrieren. Aus Sprit rötlich gefärbte Blättchen vom Sch.-P. 123°—125°, die in Schwefelsäure mißfarbig löslich sind.

2177	DRP. 212 942 E. P. 28 240/06 F. P. 374 287 — Ber. 41, 227 DRP. 131 401	2-Brom-3-keto-dihydrothionaphthen  $= C_8H_5OSBr = 229.$
<p>In eine Lösung von 15 T. 3-Oxy(1)thionaphthen, 15 T. Acetat und 300 T. Essigsäure (60%) unter zeitweiliger Kühlung eine Lösung von 16 T. Brom in 50 T. Eisessig eintragen und die rötlichen Krystalle aus Ligroin umkrystallisieren. Farblose Krystalle vom Sch.-P. 89°. Dieses Monobrom-3-ketodihydro(1)thionaphthen ist in Wasser kaum, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. — Ebenso 2-Monochlor-3-ketodihydro(1)thionaphthen, ein rotes, mit Dampf flüchtiges, stechend riechendes Öl, durch Eingießen der Reaktionslösung von 15 T. 3-Oxy(1)thionaphthen, 10 T. wasserfreiem Acetat, 150 T. Eisessig und 70 T. Chlor-Eisessiglösung (10%) (gut kühlen!) in Eiswasser erhaltbar. — Dibromketodihydrothionaphthen schmilzt bei 133° (entsteht auch in Schwefelkohlenstofflösung). — Dichlorketodihydrothionaphthen, mit 33,8 T. Sulfurylchlorid in Eisessiglösung erhalten, ist ein schweres Öl. — 5-Methyl-2-dibrom-3-ketodihydro(1)thionaphthen gewinnt man aus Methyloxythionaphthen [2164] mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung.</p>		
2178	DRP. 212 782 E. P. 28 240/06 F. P. 374 287	2, 3-Diketo-dihydrothionaphthen  $= C_8H_4O_2S = 164.$
<p>2-Dichlor-3-ketodihydro(1)thionaphthen [2177] einige Zeit mit Wasser kochen, die goldgelbe Lösung heiß filtrieren und kalt die Krystalle absaugen. Sch.-P. 118°. — Ebenso werden 5-Methyl-2, 3-diketo(1)thionaphthen (mit Dampf destilliert, aus Sprit orange-gelbe Krystalle vom Sch.-P. 143°—144°, in Ligroin unlöslich) und 5-Chlor-2, 3-diketo(1)thionaphthen (aus Benzol rote Krystalle vom Sch.-P. 148°—149°) erhalten. — Erhitzt man z. B. 30,8 T. 2-Dibrom-3-ketodihydrothionaphthen in Sprit mit 30 T. kryst. Acetat und 9,3 T. Anilin $\frac{1}{2}$ St. im Wasserbade, gießt in Wasser und filtriert, so erhält man zunächst unter BrH-Säureabspaltung ein Anilinderivat, das mit verdünnter kochender Essigsäure verseift in Anilin und 2, 3-Diketodihydrothionaphthen zerfällt.</p>		
2179	DRP. 213 458 A. P. 876 839 E. P. 26 190/06 F. P. 374 287	<p>150 T. 3-Oxy(1)thionaphthen (oder Homologe oder Analoge, [2178]) in Natronlauge (10%) lösen, eine Lösung von 69 T. Nitrit in 200 T. Wasser zufließen lassen, das Gemisch unter Eiskühlung in 1000 T. Schwefelsäure (25%) gießen, den gelben Niederschlag filtrieren, kalt waschen und aus Wasser umkrystallisieren. Das erhaltene 2, 3-Diketo-dihydro(1)thionaphthen-2-oxim schmilzt bei 168°. In Schwefelsäure gelbrot, in Soda goldgelb löslich. Gibt ein Acetylderivat vom Sch.-P. 168° und ein Phenylhydrazon vom Sch.-P. 154°. — 179 T. Oxim mit der 30-fachen Menge Salzsäure (15%) übergießen, siedend mit kleinen Portionen Eisenfeile reduzieren, die farblose Lösung vom Eisen filtrieren, das Filtrat mit 3000 T. heißer Eisenchloridlösung (30%) versetzen und kalt 2, 3-Diketodihydro(1)thionaphthen filtrieren. Aus Essigsäure orangegelbe Krystalle vom Sch.-P. 118°. Liefert ein Hydrazon, mit Anilin gekocht ein hellbraunes Produkt. Von den Homologen schmilzt das Methylderivat bei 143°, das Chlorderivat bei 148°—149°.</p>
2180	DRP. 214 781 Zusatz zu DRP. 212 782 E. P. 17 498/08 F. P. 374 287 Zus. — F. P. 372 627 DRP. 212 942	<p>15 T. 3-Oxy(1)thionaphthen in der 100-fachen Menge Wasser und verdünnter Natronlauge lösen, bei 40° eine konz. Spritlösung von 15 T. p-Nitrosodimethylanilin zufließen lassen, kalt das schwarzviolette Krystallpulver absaugen und heiß waschen. Dichroitische, in Sprit rotviolett, in Benzol gelblichrot lösliche Prismen vom Sch.-P. 176°. Mit Salzsäure (15%) verrieben entsteht 2, 3-Diketodihydro(1)thionaphthen. Auch in Spritlösung (50%) ausführbar. Mit 5-Methyl-3-oxy(1)thionaphthen entsteht ein ähnliches Produkt vom Sch.-P. 200°, andererseits erhält man mit p-Nitrosomonoäthylanilin und mit p-Nitrosodiphenylamin Körper vom Sch.-P. 158° bzw. 193°.</p>
2181	Anm. B. 44 988, Kl. 22c. 30.12.07 Badische E. P. 4592/07 F. P. 373 513	<p>3-Oxy(1)thionaphthen und Homologe usw. mit Schwefelsäure (nach einem weiteren Zusatz mit Chlorsulfonsäure), dann mit Alkalien behandeln.</p>

2182	DRP. 291 759 Zusatz zu DRP. 281 046 — Ber. 47, 1130	Durch Kondensation von p-Thiokresol mit Oxalylechlorid in CS ₂ -Lösung erhält man zunächst das Chlorid der Formel CH ₃ ·C ₆ H ₄ ·S·CO·CO·Cl, das mit Kondensationsmitteln (z. B. Aluminiumchlorid, dann unter Abspaltung von Salzsäure) in das 5-Methyl-2, 3-diketodihydrothionaphthen übergeht. Gelbrote, glänzende Blättchen, Sch.-P. 144°.
2183	DRP. 241 623	IV-Oxy-2-phenylimidino-3-keto-dihydrothionaphthen
		 $= C_{14}H_9NO_2S = 255.$
		60 T. 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure (oder die Rohschmelze von [2153]) mit 11 T. p-Aminophenol in 750 T. Wasser lösen, bei 0°—5° mit Ferricyankaliumlösung (20%) oxydieren, bis etwa 4 Mol. verbraucht sind (Tüpfelprobe), die Ausscheidung des p-Oxyanils mit Kochsalz beenden, filtrieren, mit Salzwasser (25%) waschen, in heißem Wasser lösen und das 2-p-Oxyphenylimino-3-ketodihydro(1)thionaphthen mit Salzsäure fällen. Kurze Zeit mit Schwefelsäure (20%) gekocht entsteht 2, 3-Diketodihydro(1)thionaphthen .
2184	DRP. 235 625	3-Oxy-(1)-thionaphthen-Isatinkondensationsprodukt
		Durch Kochen der Komponenten nicht wie bei der Farbstoffbildung ohne, sondern mit einem Lösungsmittel, z. B. Spirit (60 T. auf je 8 T. der Komponenten). Orange gefärbtes Pulver, das mit Alkalien in einen Farbstoff übergeht. — Ebenso wie Isatin reagieren auch seine Derivate, ferner Aldehyde oder Ketone.

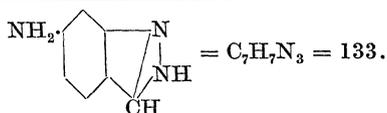
7. Indazol



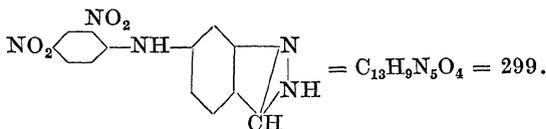
6 (NO ₂)NH ₂	2185
6 NH·C ₆ H ₃ -II NO ₂ -IV NO ₂	2186
6 NH·C ₆ H ₃ -II NO ₂ -IV NO ₂ -(NO ₂) _n	2187

2185 **DRP. 118 079**

Ber. 37, 2556

6-Aminoindazol

Aus Nitrotoluidin über Nitroindazol, in dessen siedende Lösung in alkoholischem Ammoniak man Schwefelwasserstoff einleitet. Aus Wasser umkristallisieren, Sch.-P. 210°. Sublimiert unzersetzt (Ber. 23, 3640). Über die Darst. von Indazolderivaten mit Hilfe von Hydrazo-o-Ketonen z. B. von **N-o-Benzophenon-C-phenylindazol** aus o-Azobenzophenon siehe Bll. Soc. Chim. 1909, 283.

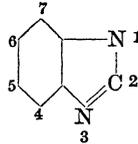
2186 **DRP. 118 079**E. P. 23 657/99
F. P. 294 324**II, IV-Dinitrophenyl-6-iminoindazol**

Aminoindazol [2185] mit Dinitrochlorbenzol kondensieren. Die rotbraunen Krystalle des entstandenen Dinitrophenylaminoindazols schmelzen bei 271°. — Nach

2187 **DRP. 117 820**

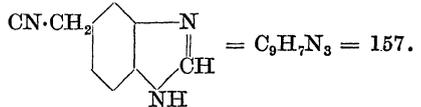
15 T. dieses Körpers in 75 T. Schwefelsäure (66°) lösen, bei 5°—10° mit Mischsäure nitrieren (6,3 T. HNO₃), auf Eis gießen, neutral waschen und das **Polynitrophenylaminoindazol** feucht auf Schwefelfarbstoffe verarbeiten.

8. Benzimidazol



a) Fünfring unsubstituiert.

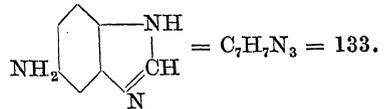
6 CH ₂ CN	2188
5 NH ₂ (NH·CHO)	2189
4 Cl-6 Cl-7 Cl	2190

2188 **DRP. 283 448****Benzimidazolacetonitril**

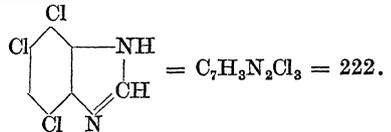
Wie [251] aus Amino-p-formylaminophenacetonitril durch Behandlung mit Natriumnitrit und Salzsäure und Kochen des erhaltenen Azimidides 5—6 St. mit der fünffachen Menge Eisessig. Sch.-P. 158°—159°.

2189 **DRP. 181 783**

Ber. 5, 923

5-Aminobenzimidazol

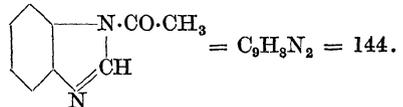
1, 3, 4-Triaminobenzol mit überschüssiger konz. Ameisensäure längere Zeit erhitzen und die gebildete Formylverbindung zur Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure kochen.

2190 **DRP. 178 299**
E. P. 10 228/06**4, 6, 7-Trichlorbenzimidazol**

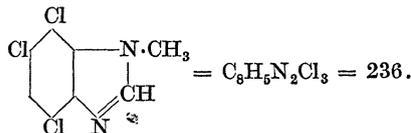
100 T. des durch Nitrieren von as-Formyltrichloranilid (Sch.-P. 172°) erhaltenen **Formyltrichlornitroanilids** + 400 T. Eisen + 30 T. Salzsäure (30%) + 600 T. Wasser + 1000 T. Xylol unter Rückfluß kochen, wenn die Reduktion beendet ist, mit Natronlauge alkalisch stellen und das schwer lösliche Reaktionsprodukt mit siedendem Xylol extrahieren. Kalt scheidet sich das Amidin aus. Das daneben entstehende **Formyltrichlor-o-phenylendiamin** gibt beim Schmelzen dasselbe Amidin. Sch.-P. 303°—304°.

b) Fünfring in N substituiert.

1 COCH ₃	2191	1 C ₆ H ₄ ·OH-5 NO ₂	2194
1 CH ₃ -4 Cl-6 Cl-7 Cl	2192	1 C ₆ H ₄ ·SO ₃ H-5 NO ₂	2193
1 CO·C ₆ H ₅	2191	1 C ₆ H ₅ ·(COOH)(OH)-5 NH ₂	2195

2191 **DRP. 282 491****1-Acetylbenzimidazol**

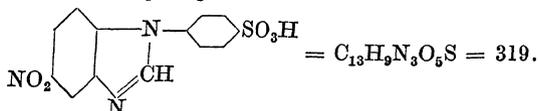
Kondensation von Benzimidazol in Benzollösung mit Acetyl- (bzw. auch Benzoyl-)chlorid bei Gegenwart eines Imidazolüberschusses oder einer die freiwerdende Säure bindenden Base. Das Benzoylderivat schmilzt bei 93°—94°, das Acetylderivat bei 113°—114°; sie bleiben in Lösung, während das salzsaure Benzimidazol sich ausscheidet.

2192 **DRP. 178 299**
E. P. 10 228/06**4, 6, 7-Trichlor-1-methylbenzimidazol**

Reduktion des Methylformyltrichlornitroanilids wie [1166]. Auch hier entsteht neben dem Amidin das Formyldiamin, das auf Grund seiner Schwerlöslichkeit durch fraktionierte Krystallisation aus Xylol vom Amidin getrennt werden kann und durch Destillation in dieses übergeht. Sch.-P. 159°—160°, siedet unter 14 mm Druck bei 230°.

2193 Anm. F. 32 730,
Kl. 22a. 1. 8. 12
Höchst
A. P. 1 043 873
E. P. 22 691/11
F. P. 446 120

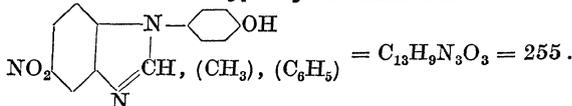
5-Nitro-1-phenylbenzimidazol-IV-sulfosäure



Sulfanilsäure mit Chlordinitrobenzol kondensieren, das Produkt partiell reduzieren, mit Ameisensäure kondensieren und zum Benzimidazol umsetzen.

2194 DRP. 175 829

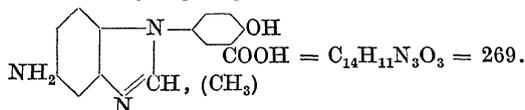
5-Nitro-1-oxyphenylbenzimidazol



5 T. 2, 4-Aminonitro-p-oxydiphenylamin mit 10 T. Ameisensäure (25%) 5—6 St. unter Rückfluß kochen, kalt filtrieren und das **Methenyliminonitrooxydiphenylamin** aus Sprit umkristallisieren, Sch.-P. 267°—268°. — Ebenso **Äthenyl-aminonitro-p-oxy-diphenylamin** mit Essigsäureanhydrid statt Ameisensäure; aus Sprit umkristallisieren, Sch.-P. 187°—188°. — Ferner **Benzenyl-aminonitro-oxydiphenylamin** durch Erhitzen von 5 T. Nitrobase, 5 T. Benzoylchlorid und wenig Xylol auf 120°—130°, bis die Salzsäureentwicklung aufhört; Xylol mit Dampf abtreiben, Rückstand mit heißem Wasser wiederholt auswaschen (Benzoessäure entfernen) und aus Sprit umkristallisieren, Sch.-P. 259°—260°. — Die Körper sind in Benzol schwer bzw. leicht, in Schwefelsäure braunviolett bzw. reseda- bzw. olivgrün, in Natronlauge alle drei Körper nur warm unter Zersetzung löslich.

2195 DRP. 272 437

5-Amino-11-oxy-1-phenylbenzimidazol-III-carbonsäure



259 T. 2, 4-Diaminophenol-o-aminosalicylsäure (erhalten wie [2193] durch Kondensation von Aminosalicylsäure mit Dinitrochlorbenzol und Reduktion mit Eisen und Essigsäure zur Diaminoverbindung) mit 400 T. Ameisensäure (90%) 4 St. unter Rückfluß kochen, mit Wasser fällen, das Diformylprodukt zur Verseifung mit 200 T. Salzsäure (19,5) und 600 T. Wasser bis zur Lösung kochen, das Benzimidazol mit Soda oder Kochsalz fällen. — Aus dem Diacetyl- (statt Diformyl-) derivat ebenso das Methylprodukt: **5-Amino-4'-oxy-3'-carboxyphenyl-2-methylbenzimidazol**.

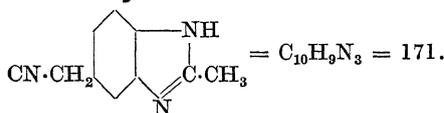
c) Fünfring in C substituiert.

2 CH ₃	908	2 CH ₃ -5 NH·C ₆ H ₄ ·NH ₂ -4 NO ₂ -6 NO ₂	2202
2 CH ₃ -5 CH ₂ ·CN	251, 2196	2 C ₆ H ₅ -6 CH ₂ ·CN	2203
2 CH ₃ -5 NO ₂ (NH ₂)	904, 2197	2 C ₆ H ₅ -5 NH ₂	2201
2 CH ₃ -7 CH ₃ -5 NO ₂ (NH ₂)	904	2 C ₆ H ₅ -4 Cl-6 Cl-7 Cl	2204
2 CH ₃ -4 NO ₂ (NH ₂)-6 NO ₂ (NH ₂)	2198	2 C ₆ H ₄ ·NH ₂ -5 NH ₂	2205
2 CH ₃ -4 Cl-6 Cl-7 Cl	2199	2 CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NH ₂ -6 CH ₂ ·CN	2203
2 CH ₃ -4 Cl-5 Cl-6 Cl-7 Cl	2199	2 CH:CH·C ₆ H ₅ -5 NO ₂ (NH ₂)	2206
2 CH ₃ -6 CH ₃ -4 Cl-5 Cl-7 Cl	2199	2 CH:CH·C ₆ H ₃ (NH ₂) ₂ -5 NH ₂	2207
2 CH ₃ -5 CH ₃ -4 NO ₂ (NH ₂)-6 NO ₂ (NH ₂)	2200	2 CH:CH·C ₆ H ₃ (NH ₂) ₂ -5 NH·COCH ₃	2207
2 CH ₃ -5 Cl-NO ₂ -NO ₂	2200	(Benzimidazol-2·) ₂	2208
2 CH ₃ -NO ₂ -NO ₂ -5 O·CH ₃	2200	(Benzimidazol-5 NH ₂ -2·) ₂	2209
2 CH ₃ -5 N:C ₆ H ₄ :O	1587, 2201	(Benzimidazol-7 CH ₃ -5 NH ₂ -2·) ₂	2210
2 CH ₃ -5 NH·C ₆ H ₄ ·OH-4 NO ₂ -6 NO ₂	2202	Benzimidazol-kond.-Produkte	2202

2196 DRP. 283 448

Ber. 5, 920
Ann. 209, 353

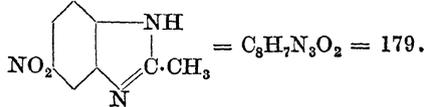
2-Methylbenzimidazol-5-acetonitril



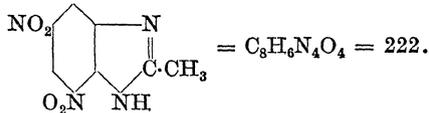
3-Nitro-4-acetylaminobenzylcyanid [251] mit Eisen und Salzsäure reduzieren, das fast quantitativ erhaltene Amin vom Sch.-P. 137°—138° 7—8 St. mit der 6-fachen Menge Eisessig kochen und das erhaltene C-Methylbenzimidazolacetonitril umkristallisieren. Sch.-P. 206°—207°.

2197 **DRP. 157 862**

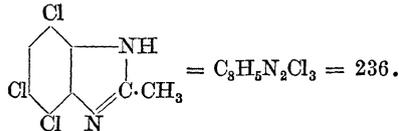
DRP. 142 155

5-Nitro-2-methylbenzimidazol

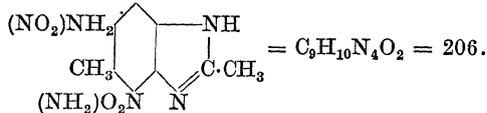
Nach Ber. 21, 2307 Nitro-*o*-phenylendiamin mehrere Stunden mit Eisessig unter Rückfluß kochen. Das erhaltene Nitro- α -methylbenzimidazol schmilzt bei 216°. Die Amino-Verbindung (**5-Amino-2-methylbenzimidazol**) erhält man auch nach Ber. 5, 923; 30, 1909 durch vorsichtige Reduktion des 2, 4-Dinitroacetanilids.

2198 **DRP. 282 374****4, 6-Dinitro-(nitroamino-, -diamino-)methylbenzimidazol**

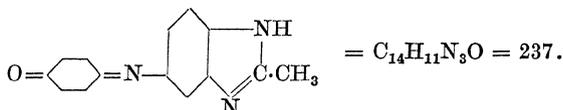
135 T. 5-Methylbenzimidazol in 1000 T. konz. Schwefelsäure lösen, zwischen 40°—50° 240 T. Kalisalpeter oder die entsprechende Menge Chilesalpeter eintragen, einige Stunden im kochenden Wasserbad erwärmen, in Eis gießen, filtrieren, Niederschlag neutral waschen, trocknen. Den Rest des Produktes im Filtrat mit Soda ausfällen. Der Dinitrokörper schmilzt, aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert, bei 204°—205°, der durch Reduktion seiner ammoniakalischen Spritlösung mit Schwefelwasserstoff erhaltene Nitroaminokörper (Gemenge zweier Isomeren) bei 127°—128° (der im Benzol lösliche), bzw. 163°—164° (der unlösliche). Mit Eisen und Essigsäure reduziert erhält man **Diaminomethylbenzimidazol** vom Sch.-P. 95°—96°.

2199 **DRP. 178 299**
E. P. 10 228/06Ann. 237, 144;
296, 182**4, 6, 7-Trichlor-2-methylbenzimidazol**

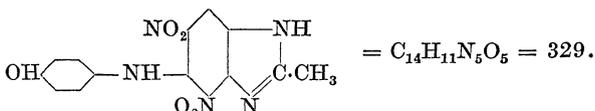
100 T. **Trichlornitroacetanilid** (erhalten durch Nitrieren des Acetyltrichloranilides, schmilzt bei 186°—187°) + 400 T. Eisen + 15 T. Eisessig + 600 T. Wasser + 100 T. Xylol unter Rückfluß kochen, bis eine mit Sprit und Natronlauge erhitzte Probe der Xylollösung keine Gelbfärbung mehr zeigt. Produkt mit heißem Xylol extrahieren und kalt das krystallinische Gemenge des Amidins mit **Acetyltrichlor-*o*-phenylendiamin** (dieses schmilzt bei 200°) filtrieren. Letzteres gibt allein auf 200°—290° oder mit 3 T. Eisessig 20 St. im Wasserbade erhitzt ebenfalls das Amidin. Sch.-P. 235°. — Ebenso **4, 5, 6, 7-Tetrachlor-2-methylbenzimidazol**: 100 T. Tetrachloracetnitroanilid wie mit Eisen und Essigsäure reduzieren. Die aus der Xylollösung beim Erkalten krystallisierende Diaminoverbindung vom Sch.-P. 223°—224° geht beim Sublimieren über 300° in das Amidin vom Sch.-P. 300° über. — Ferner **4, 5, 7-Trichlor-2, 6-dimethylbenzimidazol** durch Chlorieren von Methyläthylaminidin nach Ann. 273, 296 mit Chlorkalk und Salzsäure. Sch.-P. 305°.

2200 **DRP. 282 374****4 (6)-Nitro-6 (4)-amino-2, 5-dimethylbenzimidazol**

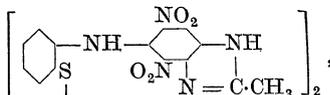
2, 5-Dimethylbenzimidazol bei 50°—60° mit Schwefelsäure und Salpeter nitrieren, dann einige Stunden im Wasserbade erwärmen, das erhaltene Dinitroprodukt vom Sch.-P. 204°—205° entweder abscheiden oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in seine ammoniakalische Spritlösung partiell reduzieren. Es entstehen zwei isomere Nitroamino-Verbindungen, die durch Benzol getrennt werden; das benzollösliche Produkt bildet eine leichtlösliche Diazoverbindung und schmilzt bei 192°—193°, das benzolschwerlösliche gibt eine schwerlösliche Diazoverbindung und schmilzt bei 207°—208°. — Durch Reduktion des Dinitrokörpers mit Eisen und Essigsäure erhält man die Base (aus verdünntem Sprit) vom Sch.-P. 144°—145°. In analoger Weise werden hergestellt: **Äthoxydinitro-methylbenzimidazol** und seine Reduktionsprodukte aus 1-Acetylamin-2-amino-4-äthoxybenzol, ferner **Dinitro-5-chlor-(methyl)-2-methyl-(oxy)-benzimidazol** und deren Reduktionsprodukte.

2201 **DRP. 248 091**Ann. 273, 275;
273, 289**5-Chinoimidino-2-methylbenzimidazol**

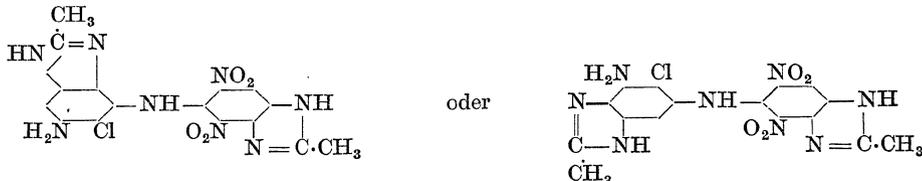
18,4 T. 5-Amino-2-methylbenzimidazol [2197] und 9,4 T. Phenol mit Natronlauge in 200 T. Wasser lösen, unter guter Kühlung Natriumhypochloritlösung (2 Äquiv. Sauerstoff) zufließen lassen und das Indophenol mit Essigsäure ausfällen oder besser mit Schwefelnatrium reduzieren und die Leukoverbindung mit Salzsäure als hellgelben Niederschlag abscheiden. — Ebenso gewinnt man die Leukoindophenole aus 4-Amino-C-phenyl-1,2-benzimidazol bzw. aus o-Kresol und anderen p-freien Phenolen. — **5-Amino-2-phenylbenzimidazol** gewinnt man nach Ber. 32, 2179.

2202 **DRP. 282 375****IV-Oxy-5-phenylimino-4,6-dinitro-2-methylbenzimidazol**

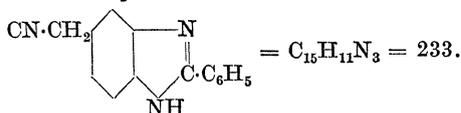
4,6-Dinitro-5-halogenbenzimidazol [2200] mit Aminen kondensieren. Man erhält so z. B. aus dem 2-Methylderivat mit p-Aminophenol rote Krystalle vom Sch.-P. 190°—192°, während das mit p-Phenyldiamin erhaltbare Kondensationsprodukt bei 246°—247° schmilzt. — Ebenso gewinnt man das IV-Aminobenzimidazolderivat, ferner das **Diphenyl-disulfid-bis-Dinitromethylbenzimidazolylamin** der Formel



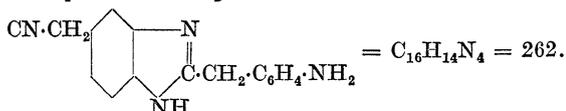
ferner das **Chlormethylbenzimidazolyl-dinitromethylbenzimidazolylamin** von der Zusammensetzung



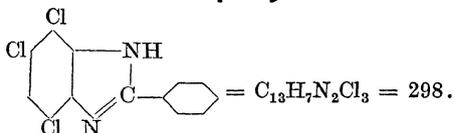
und schließlich das **Carboxyphenyldinitromethylbenzimidazolylamin** aus Anthranilsäure als zweite Komponente.

2203 **DRP. 283 448****2-Phenyl-5-acetonitrilbenzimidazol**

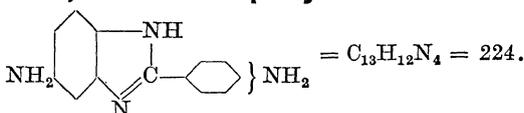
10 T. p-Aminophenacetonitril benzoylieren, nitrieren, reduzieren [251], das schwer lösliche Amin vom Sch.-P. 184°—185° 10—12 St. mit Eisessig verkochen. Aus Sprit Krystalle vom Sch.-P. 98°—99°. — Ferner

2-p-Aminobenzyl-5-acetonitril-benzimidazol

20 T. p-Phenylessigsäurechlorid in Benzol lösen, mit einer Benzollösung von 17 T. p-Aminophenacetonitril, der tropfenweise 7 T. konz. Pottaschelösung zugefügt wurden, im Wasserbad erwärmen, filtrieren, trocknen (Sch.-P. 207°—208°), nitrieren (Sch.-P. 192° bis 194°), reduzieren (Sch.-P. 180°—181°) und die Aminoverbindung wie [2196] 6—7 St. mit Eisessig verkochen. In konz. Säuren löslich, aus Sprit Sch.-P. 232°—234°. Kuppelt mit Nitrit und Salzsäure behandelt nicht mit Phenolen.

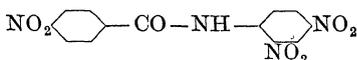
2204 **DRP. 178 299****4, 6, 7-Trichlor-2-phenylbenzimidazol**

Reduktion des Benzoyltrichlornitroanilids wie [vgl. 1542]. — Sch.-P. der Diaminoverbindung 205°—207°, des Amidins 268°—269°.

2205 **DRP. 68 237**
und
DRP. 70 862**5, IV-Diamino-2-phenylbenzimidazol**

Ber. 10, 1708;
30, 1909;
33, 2847;
37, 1070;
44, 2919

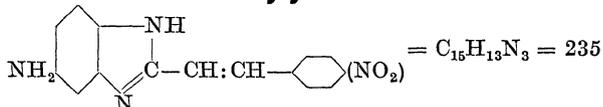
500 T. Anilin + 835 T. p-Nitrobenzoesäure 8 St. auf 220°—230° erhitzen, wobei zugleich das gebildete Wasser abdestilliert wird. Heiß ausschöpfen, kalt zerkleinern, mit verdünnter Salzsäure, dann mit verdünnter Sodalösung waschen. Das erhaltene p-Nitrobenzanilid $NO_2-C_6H_4-CO-NH-C_6H_5$ bei 15°—20° in die 5-fache Menge Monohydrat eintragen, bei 5°—10° mit einem Gemenge von (auf Nitrobenzanilid bezogen) $\frac{3}{4}$ T. rauchender Salpetersäure und 1,5 T. Monohydrat nitrieren, auf Eis gießen, Krystalle filtrieren, neutralisieren, waschen. 100 T. dieses p-Trinitrobenzanilids



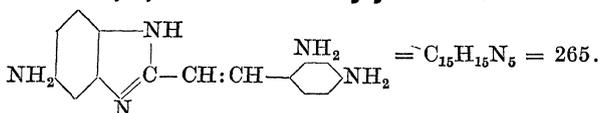
(braungraues, in Spirit oder Äther unlösliches, in Eisessig und Essigäther lösliches Pulver) zur Reduktion im Gemisch mit 30 T. Salzsäure (30%) und 100 T. Wasser bei 90°—95° in 100 T. Wasser + 200 T. Eisenspäne eintragen. Fertige Reduktion mit Ammoniak alkalisch stellen, filtrieren, Rückstand mit 500 T. Wasser auskochen. Im kalten Filtrat erfolgt Ausscheidung des Triaminbenzanilids. Aus Wasser umkrystallisieren; trocken im Vakuum auf 250° erhitzt, resultiert unter Wasserabspaltung p-Diaminophenylbenzimidazol. Rotbraunes, krystallinisches Pulver, in Wasser und Äther unlöslich, in Aceton und Spirit leicht löslich. Sch.-P. 250°. Bildet leichtlösliche Salze. Die Base wird, mit heißem Wasser übergossen, harzig.

2206 **DRP. 288 190****5-Amino-2-styrylbenzimidazol**

Ber. 21, 2304



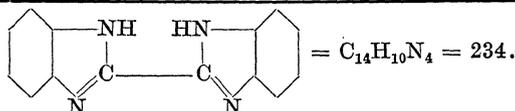
10 T. Benzaldehyd (p-Nitrobenzaldehyd) und 17 T. 5-Nitro-2-methylbenzimidazol 4 St. auf 210°—230° erhitzen (evtl. unter Zusatz von Kondensationsmitteln, wie Dimethylanilin oder Na-Acetat). Das 2-Styryl-5-nitrobenzimidazol, dessen salzsaures Salz bei 290°—292° schmilzt, gibt reduziert die in Alkoholätherlösung gelbgrün fluorescierende Aminobase vom Sch.-P. 199°—200°. — Ebenso die Base aus 1, 2, 4-Triacetyltriaminobenzol und p-Nitrobenzaldehyd.

2207 **DRP. 288 190****5, II, IV-Triamino-2-styrylbenzimidazol**

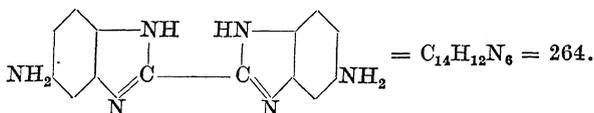
Wie [2206] aus 1, 2, 4-Triacetyltriaminobenzol oder dessen Anhydroderivat, dem 2-Methyl-5-acetylaminobenzimidazol, mit Dinitro- bzw. Diaminobenzaldehyd.

2208 **DRP. 74 058**

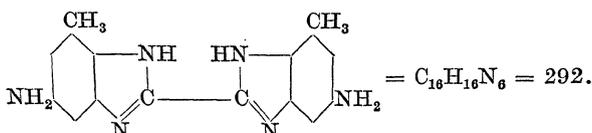
Ann. 209, 370

Dis-2-benzimidazol

o-Nitrooxalanilid nach Ann. 209, 370 mit Zinn und Salzsäure kochen. Gelbe Nadeln, Sch.-P. über 300°. Unzersetzt flüchtig.

2209 **DRP. 74 058****5, V-Diamino-dis-2-benzimidazol**

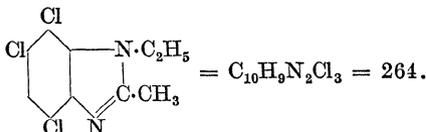
4 T. feingepulvertes Tetranitrooxalanilid [1848] + 14 T. Zinn + 50 T. Salzsäure (25%) + 200 T. Wasser anhaltend kochen, die starkgelbe Brühe mit Schwefelwasserstoff entzinnen, Filtrat eindampfen, das leichtlösliche salzsaure Salz mit Na-Sulfat in das schwer lösliche Sulfat verwandeln. Bei Gegenwart von viel Sprit reduziert, ist die Base mit Schwefelsäure als Sulfat direkt fällbar.

2210 **DRP. 74 058****7, VII-Dimethyl-5, V-diamino-dis-2-benzimidazol**

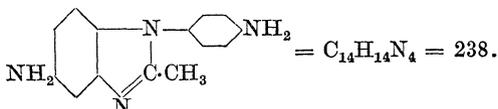
Wie [2209], aber glatter, aus 4,5 T. Tetranitrooxaltoluid [1848] + 8 T. Zinn + 45 T. Salzsäure (25%), durch Kochen auf dem Wasserbade. Entzinnete Lösung mit Soda fällen. Die Base fällt aus ihren Salzlösungen auf Alkalizusatz zunächst gelatinös aus, erhitzt erstarrt die Masse zu kristallinen Flocken. In organischen Lösungsmitteln sehr schwer, bis unlöslich. Sch.-P. über 300°. Sulfat etwas leichter löslich als [2209].

d) Fünfring in C und N substituiert.

2 CH ₃ -1 C ₂ H ₅ -4 Cl-6 Cl-7 Cl	2211	2 CH ₃ -1 C ₆ H ₄ .OH-5 NO ₂	2194
2 CH ₃ -1 C ₂ H ₅ -4 Cl-5 Cl-6 Cl-7 Cl	2211	2 CH ₃ -1 C ₆ H ₃ (COOH)(OH)-5 NO ₂ (NH ₂)	2195
2 CH ₃ -1 CH ₂ .C ₆ H ₅ -4 Cl-5 Cl-6 Cl		2 C ₆ H ₅ -1 C ₆ H ₄ .OH-5 NO ₂	2194
-7 Cl	2211	2 (H)(CH ₃)(C ₆ H ₅)-1 C ₆ H ₄ .NH ₂ -6 OH	2194
2 CH ₃ -1 C ₆ H ₄ .NH ₂ -5 NH ₂	2212		

2211 **DRP. 178 299**
E. P. 10 228/06**4, 6, 7-Trichlor-2-methyl-1-äthylbenzimidazol**

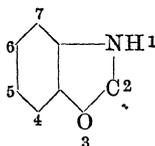
Durch Reduktion des Äthylacetyltrichlornitranilids wie [2199]. — Das auch hier entstehende Gemisch von Diamin und Amidin wird 20 St. mit dem doppelten Gewicht Eisessig auf dem Wasserbade erhitzt. Es entsteht zuerst das Acetat des Amidins, das durch Erhitzen auf 100° in die Base übergeht. Das Acetat schmilzt bei 98°—99°, die Base bei 116°—117°. — Ebenso **4, 5, 6, 7-Tetrachlor-2-methyl-1-äthylbenzimidazol** durch Reduktion des Acetyltetrachloräthylnitroanilids. — Sch.-P. der Diaminverbindung 203° bis 204°, des Amidins 149°. — Ferner **4, 5, 6, 7-Tetrachlor-2-methyl-1-benzylbenzimidazol** durch Reduktion des Benzylacetyltetrachlornitroanilids wie [vgl. 1508]. — Sch.-P. der Diaminverbindung 135°—137°, des Amidins 176°—177°.

2212 **DRP. 95 987**Ber. 7, 541
37, 1070**5, IV-Diamino-2-methyl-1-phenylbenzimidazol**

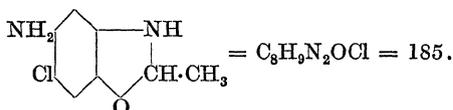
30 T. feingepulvertes Dinitroäthyndiphenylamidin und 46 T. Eisenpulver mit Wasser dünnbreig anrühren, mit 0,6 T. Essigsäure (50%) verrühren, die Selbsterwärmung mäßigen,

einige Zeit im Wasserbade erwärmen, mit Soda schwach alkalisch das Eisen fällen, den Rückstand mit heißem Sprit extrahieren. Kalt bilden sich farblose Krystalle, die sich an der Luft schwach rötlich oder gelblich färben. Sie enthalten auch über 100° noch aq., sintern bei 130°, schmelzen bei 145°. Im Gegensatz zu p-Phenylendiamin gibt die Base in saurer, schwefelwasserstoffhaltiger Lösung mit Eisenchlorid keinen Farbstoff. Destilliert entsteht etwas p-Phenylendiamin. — Oder: Die Dinitroverbindung zur Reduktion mit 145 T. im aq. geschmolzenem Schwefelnatrium und 50 T. Sprit unter Rückfluß kochen, bis gewaschene Probe in Essigsäure rückstandfrei löslich ist. Kalt verdünnen und filtrieren. Zur Reinigung in Säure lösen, mit NH_3 fällen.

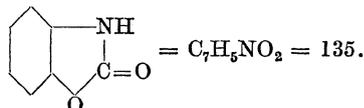
9. Benzoxazole (Oxybenzoxazole)



2 CH_3 —5 NO_2	908	2 O—5 NO_2	1134
2 CH_3 —5 Cl—6 NO_2	2213	2 O—4 COOH —6 $\text{NO}_2(\text{NH}_2)$	2215
2 O	2214	2 O—5 NO_2 — SO_3H	1134

2213 **DRP. 200 601****5-Chlor-6-aminoäthyliminoxybenzol**

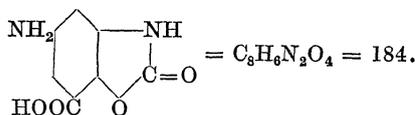
125 T. Chloräthylaminophenol in schwefelsaurer Lösung nitrieren, das Nitroprodukt als Paste in 1500 T. Wasser mit 500 T. Eisen und 50 T. Essigsäure (50%) in 2½ St. bei 80° reduzieren, 1 St. rühren, sodaalkalisch filtrieren und aus dem Rückstand mit Sprit den Aminokörper extrahieren.

2214 **DRP. 94 634****Carbonyliminoxybenzol**

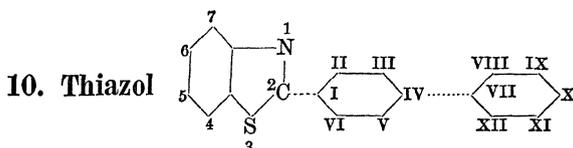
Nach Ber. 20, 177 trockenes o-Aminophenol in Lösung von mit Phosgen gesättigtem Benzol oder Chloroform digerieren. Flüssigkeit gerät ins Sieden. Lösungsmittel im Wasserbade abdestillieren, Rückstand in kochendem Wasser lösen, filtrieren, zur Entfärbung etwas Zinnchlorür zugeben, weiter sieden. Filtrieren, Filtrat entzinnen, kalt kristallisieren im Filtrat lange Nadeln, Sch.-P. 141°—142°.

2215 **DRP. 90 206****6-Aminocarbonyliminoxybenzol-4-carbonsäure**

Ber. 12, 1345
23, 3631
DRP. 94 634



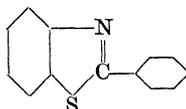
Nitroaminosalicylsäure [1092] in Wasser + Natronlauge (4½-fache Menge über Theorie) lösen, bei höchstens 35° Phosgen einleiten, bis eine salzsauer diazotierte Probe mit R-Salz nicht mehr kuppelt. Salzsäure zugeben, Fällung so vervollständigen, die **Nitrocarbonyliminoxybenzolcarbonsäure** filtrieren. Aus heißem Wasser bräunliche Nadeln, Sch.-P. 263°, verliert über 100° sein aq., in Benzol und in Salzsäure unlöslich. — 4,23 T. des Nitrokörpers in 16 T. heißem Wasser und 8 T. Salzsäure suspendieren, allmählich mit 8 T. metallischem Zinn unter Zugabe weiterer 8 T. Salzsäure reduzieren, entzinnen, Filtrat mit Acetat fällen. Weiße Nadeln, in Wasser oder Sprit kaum löslich, wird an der Luft rötlich, Sch.-P. 252°, verliert über 100° sein aq.



Unsubstituiert	2 C ₆ H ₅	2216
5 CH ₃	2 C ₆ H ₅	2217
6 (NO ₂)NH ₂	2 C ₆ H ₅	2218
5 CH ₃ -7 CH ₃	2 C ₆ H ₅	2217
6 COOH-5S·CH ₂ ·COOH	2 C ₆ H ₅	2245
5 CH ₃	2 C ₆ H ₄ ·IV NH ₂	1487, 2219-2223
CH ₂ ·OH-SO ₃ H	2 C ₆ H ₄ ·NH ₂	2224
SO ₃ H	2 C ₆ H ₄ ·IV NH ₂	2225, 2226
5 CH ₃ -NO ₂	2 C ₆ H ₄ ·IV NH ₂	2227
5 COOH-SO ₃ H	2 C ₆ H ₄ ·IV NH ₂	2228
5 CH ₃	2 C ₆ H ₄ ·IV NH·CH ₃	2229
5 CH ₃ -7 CH ₃	2 C ₆ H ₄ ·IV NH·CH ₃	2229
5 CH ₃ -7 CH ₃	2 C ₆ H ₄ ·NH·COCH ₃	2240
4 CH ₃ -5 CH ₃ -7 CH ₃	2 C ₆ H ₄ ·IV NH·CH ₃	2229
5 CH ₃	2 C ₆ H ₄ ·IV OH	2230
Unsubstituiert	2 C ₆ H ₄ ·III CH ₃ ·IV NH ₂	2231
5 CH ₃ -7 CH ₃	2 C ₆ H ₃ ·III CH ₃ ·IV NH ₂	2232
4 CH ₃ -5 CH ₃ -7 CH ₃	2 C ₆ H ₂ ·III CH ₃ ·VI CH ₃ ·IV NH ₂	2232, 2233
Unsubstituiert	2 C ₆ H ₃ ·NO ₂ (NH ₂)·NO ₂ (NH ₂)	2234-2236
5 CH ₃	2 C ₆ H ₃ ·IV NH ₂ ·SO ₃ H	2237-2239
5 CH ₃ -7 CH ₃	2 C ₆ H ₂ ·III CH ₃ ·IV NH ₂ ·NO ₂	2240
5 CH ₃ (und Homologe)	2 C ₆ H ₄ ·IV NH·C ₆ H ₄ ·IX OH	2241
5 CH ₃	2 C ₆ H ₄ ·NH·CH ₂ ·C ₆ H ₄	2229
5 (7) CH ₃ (SO ₃ H)	2 C ₆ H ₄ ·IV (II) NH·CO·C ₆ H ₄ ·IV (NO ₂)NH ₂	2242
6 COOH	2 C ₆ H ₄ ·N·Phthalsäurerest	2229
5 C ₆ H ₄ ·NH ₂	2 C ₆ H ₄ ·IV NH ₂	2244
(Thiazol-5 ₂) ₂	2 (C ₆ H ₄ ·IV NH ₂) ₂	2244
5, 6-Oxythionaphthen-carbonsäurederivat	2 C ₆ H ₅	2245
	Nitroprimulin	2246
	Primulin (Sulfosäure)	2239
	Chromin- und Alkylchrominbasen	2247
	1 H-3 O ₂ -2 H ₂	2248

2216 **DRP. 51 172**

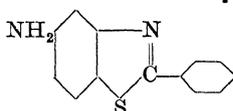
J. pr. 93, 183

2-Phenylthiazol= C₁₃H₉NS = 211.

150 T. Benzylidenanilin mit 52,5 T. Schwefel vorsichtig bis zum Reaktionsbeginn erwärmen. Produkt destillieren, übergendes, schnell erstarrendes Öl aus Spirit umkrystallisieren. Sch.-P. 112°—113°. Zur Reinigung evtl. auch in Schwefelsäure lösen und mit Wasser fällen.

2217 **DRP. 55 222**

1 Mol. Benzylanilin mit 3 At. Schwefel zunächst auf 180°, dann auf 220° erhitzen, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung beendet ist. Reinigung: Im Vakuum destillieren oder das Produkt mit Salzsäure auskochen, das salzsaure Salz mit Wasser zerlegen, die Base umkrystallisieren. — **Benzenylaminothio-p-methylphenol** erhält man ebenso aus Benzyl-p-toluidin; die Base schmilzt bei 120° bis 123°. — **Benzenylaminothiodimethylphenol** ebenso aus Benzyl-m-xylo; die Base schmilzt bei 84°.

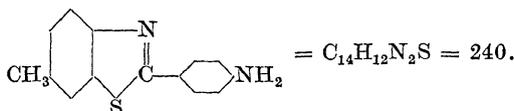
2218 **DRP. 75 674**E. P. 406/94
F. P. 235 362**6-Amino-2-phenylthiazol**= C₁₃H₁₀N₂S = 226.

100 T. m-Aminobenzylanilin und 50 T. Schwefel bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung auf 170°—180° erhitzen, die Schmelze heiß in 1000 T. Wasser

+ 65 T. Salzsäure (21°) drücken, mit Dampf kochen, bis alles klar gelb gelöst ist, kalt filtrieren, Filtrat mit Alkali fällen, pressen und trocknen. Lockeres gelbes Pulver, unter Wasser schmelzbar. In Aceton sehr leicht löslich, sonst unlöslich. Die Salze sind orange gefärbt (Thiobase I). Base, auf 240°—250° erhitzt, bis die neuerliche Schwefelwasserstoffentwicklung beendet und Probe in Aceton unlöslich ist, gibt eine Thiobasis II. Zur Reinigung in Schwefelsäure lösen und mit Wasser fällen. Beide Basen sind diazotierbar. — Über Herstellung des **Nitrobenzenylaminophenylmercaptans** siehe Ber. 13, 1223.

2219 **DRP. 53 938**

Ber. 13, 1223
DRP. 54 921
DRP. 35 790
DRP. 50 525
DRP. 57 557

IV-Amino-2-phenyl-5-methylthiazol

107 T. p-Toluidin + 100 T. Naphthalin + 60 T. Schwefel langsam zunächst auf 180°, dann auf 210° erhitzen. Schwefelwasserstoff entweicht gleichmäßig. Wenn das p-Toluidin verschwunden ist, die kalte Schmelze pulvern, mit Schwefelsäure (30—40%) auskochen, Lösung filtrieren, kalt von der erstarrten Naphthalindecke befreien, die Base mit viel Wasser und Soda ausfällen (rein Krystalle vom Sch.-P. 191°, entsteht zu 70%, 30% sind Basen von ähnlichen Eigenschaften, jedoch amorph), sonst ist die Lösung auch direkt auf Thioflavin verarbeitbar.

2220 **DRP. 35 790**

E. P. 14 232/85

Durch Erhitzen von 100 T. p-Toluidin mit 28 T. Schwefel auf 175° bis 185°, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung beendet ist. Wasserdampf einleiten, Rückstand mit überschüssiger konz. Salzsäure verreiben, in viel Wasser gießen. Es resultiert ein schwefelgelbes neues Produkt, das in heißem Sprit löslich ist. Sch.-P. 175°. Das salzsaure Salz zerfällt schon beim Kochen mit Wasser. Nicht identisch mit dem in Ber. 4, 393 (vgl. Ber. 20, 664) beschriebenen Produkt.

2221 **DRP. 47 102**

A. P. 415 359
E. P. 6319/88
F. P. 192 305

200 T. p-Toluidin mit 119 T. Schwefel 24 St. auf 190°, dann 12 St. auf 250° erhitzen, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Mit Sprit oder Schwefelkohlenstoff unter Rückfluß gekocht gehen 30% **Dehydrothiotoluidin** in Lösung. Rückstand hellgelb, in konz. Salzsäure orangefarbig löslich. Sch.-P. 236°.

2222 **DRP. 50 525**

E. P. 6319/88
F. P. 190 535

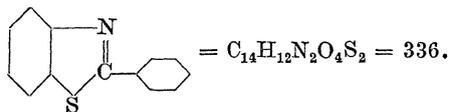
10 T. p-Toluidin mit 6—7 T. Schwefel im Ölbad bei 200°—220° verschmelzen; schließlich, wenn die Schwefelwasserstoffentwicklung nachläßt, bis zum Aufhören derselben auf 250° erhitzen. Kalt pulvern. Direkt sulfierbar.

2223 **DRP. 52 509**

Aus p-Toluidin durch Erhitzen mit schwefliger Säure oder Na-Bisulfidlauge (40°) mit oder ohne Schwefel auf 180°—230°. — Trennung von den als Nebenprodukt entstehenden hochmolekularen sog. Primulinbasen s. [2239].

2224 **DRP. 98 813**

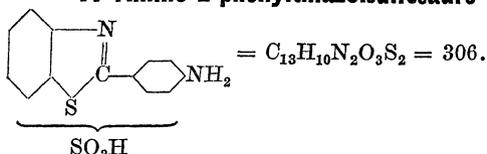
DRP. 93 544
DRP. 95 184
DRP. 95 600
DRP. 96 851

Amino-2-phenylthiazolcarbinol-sulfosäure

CH₂OH, NH₂, SO₃H

11 T. Naphthalin schmelzen, mit 11 T. Anhydroaminobenzyl- bzw. -tolylalkohol und 5 T. Schwefel auf 150°—200° erhitzen, solange Schwefelwasserstoff entweicht. Mit 100 T. Schwefelsäure (10%) die Thiobase herauslösen, Filtrat mit Soda fällen. Gelbes Pulver, nur in Chloroform leicht löslich. — 5 T. dieses Thioanhydroaminobenzylalkohols in 12,5 T. Monohydrat bei 80°—90° eintragen, die Lösung kühlen, bei 30°—40° 12,5 T. Oleum (50%) zusetzen. Wenn eine Probe in verdünntem Ammoniak klar löslich ist, in Wasser gießen, filtrieren, pressen oder auskalken oder in das Na-Salz überführen. Gelbe, unlösliche Ba-Salze. Die Basen und ihre Sulfosäuren sind diazotierbar, und zwar scheint im Molekül eine NH₂-Gruppe vorhanden zu sein.

2225

DRP. 77 355Zusatz zu
DRP. 75 674**IV-Amino-2-phenylthiazolsulfosäure**

100 T. [2218], Thiobase I und II, langsam bei 50°—60° in 400 T. Schwefelsäure (20%) eintragen und digerieren, bis eine Probe alkalilöslich ist. In Eiswasser gießen, aufkochen, filtrieren, waschen, in das Alkalisalz verwandeln, dieses aussalzen oder durch Eindampfen gewinnen. Basis-I-Sulfosäure enthält eine, jene der Basis II auf drei SO₃H-Gruppen zwei diazotierbare NH₂-Gruppen.

2226

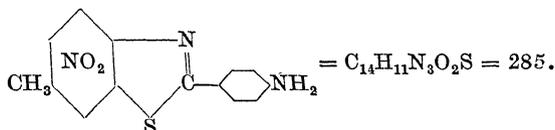
DRP. 281 048

Dehydrothiotoluidin (-xyloidin, -sulfosäure) (bzw. Primulin) mehrere Stunden im Vakuum unter Rühren mit Monohydrat auf 235°—250° erhitzen, solange noch Wasser überdestilliert (Backprozeß). Die Produkte, Mono- bzw. Disulfosäuren, sind verschieden von der mit Oleum erhaltenen Sulfosäure und bilden gelbe, schwerlösliche Diazoverbindungen.

2227

DRP. 81 711

DRP. 72 173

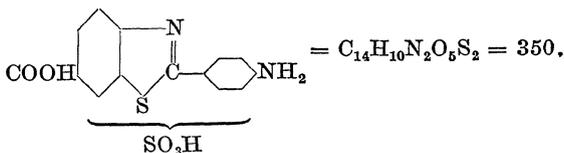
5-Methyl-nitro-IV-amino-2-phenylthiazol

32,8 T. Benzylidendehydrothio-p-toluidin (aus Dehydrothiotoluidin und Benzaldehyd) in 330 T. Monohydrat lösen, 8 T. trockenes Ammoniumnitrat vorsichtig einrühren, auf 60°—80° erwärmen, nach 4 St. auf Eis gießen, Produkt mit HCl erwärmen, Benzaldehyd abtreiben, Rückstand filtrieren und trocknen. Hellgelbrötliches Pulver, mit verdünnter Natronlauge kochen, freie Nitrobase, die aus Xylol in gelbroten Krystallen ausfällt, filtrieren. Sch.-P. 216°—217°. Die NO₂-Gruppe ist im CH₃-Kern.

2228

DRP. 277 395

F. P. 471 850

IV-Amino-2-phenylthiazol-5-carbonsulfosäure

342 T. dehydrothiotoluidinsulfosaures Natrium mit 128 T. Essigsäureanhydrid bei 45° acetylieren, die ausgesalzene, gelbliche Säure mit Soda neutralisieren, 64 T. Soda und 128 T. Magnesiumcarbonat und bei 60° weiter 320 T. Permanganat zusetzen. Die ausgesalzene Säure gibt eine schwerlösliche, gelbliche Diazoverbindung.

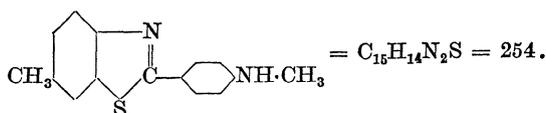
2229

DRP. 51 738

A. P. 412 978

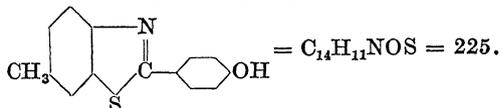
E. P. 6319/88

F. P. 190 535

5-Methyl-IV-methylimino-2-phenylthiazol

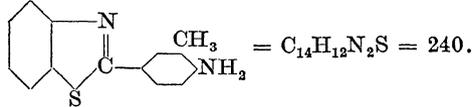
24 T. Dehydrothiotoluidin [2219] + 30 T. Methylalkohol + 11,6 T. Salzsäure (21°) 12 St. im Autoklaven auf 160°—170° erhitzen, Krystalle des Methyldehydrothiotoluidin-chlorhydrates absaugen. — Ebenso Äthyl- und Benzyldehydrothiotoluidin, ferner die Alkyldehydrothioxyloidine und *ψ*-cumidine.

2230

DRP. 97 285**5-Methyl-IV-oxy-2-phenylthiazol**

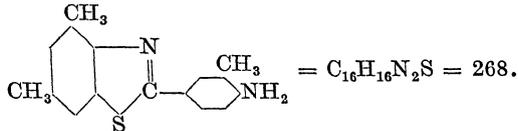
Durch Umkochen von diazotiertem Dehydrothiotoluidin nach Ber. 22, 334.

2231 **DRP. 83 089**
Zusatz zu
DRP. 63 951
F. P. 216 086

III-Methyl-IV-amino-2-phenylthiazol

12,2 T. m-Xylidin mit 10 T. Anilin und 12 T. Schwefel 24—30 St. bei allmählicher Temperatursteigerung auf 160°—205° erhitzen. Wenn die Schwefelwasserstoffentwicklung gering geworden ist, kalt pulvern, in einem Gemenge gleiche Teile Schwefelsäure und Wasser lösen, filtrieren und das Filtrat mit mehr Wasser fällen. Sulfat umkrystallisieren und mit Soda in die freie Base überführen. Aus Benzol oder Sprit gelbe Krystalle, Sch.-P. 190°. Ihre Acetylverbindung bildet aus Sprit weiße Nadeln, schmilzt bei 206°. Die Spritlösung der Base fluoresciert grünlichgelb, stark verdünnt bläulich.

2232 **DRP. 51 738**
A. P. 412 987
E. P. 6319/88
F. P. 190 535
DRP. 65 402

5, 7, III-Trimethyl-IV-amino-2-phenylthiazol

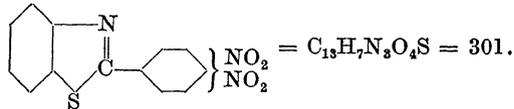
Wie [2221] 90 T. Xylidin mit 60 T. Schwefel längere Zeit auf 200°—250° erhitzen. Sch.-P. der Base 107°. **Dehydrothio-ψ-cumidin** schmilzt bei 125°. Näheres siehe Ber. 22, 585, 971, 1064.

2233 **DRP. 56 651**

1 Mol. m-Xylidin mit 1—2 Atomen Schwefel bei 220°—250° verschmelzen, mit der 10-fachen Menge Sprit extrahieren. Produkt: A leicht löslich, B schwer löslich; soll der Analyse nach **Thioxylidin** ($C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2$)₂S sein, also ein **Dixylidinsulfid**.

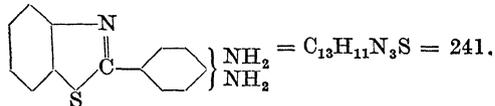
2234 **DRP. 54 921**

Ber. 13, 1223

Dinitro-2-phenylthiazol

5 T. destilliertes Benzenylaminophenylmercaptan in 20 T. konz. Schwefelsäure bei 40°—50° lösen, ein Gemisch von 10 T. Schwefelsäure und 4,95 T. Salpetersäure (1,4) bei 20°—25° einfließen lassen, 3 St. bei 50° stehenlassen, in 200 T. Wasser gießen, gelbe Flocken filtrieren, waschen.

2235 **DRP. 54 921**

Diamino-2-phenylthiazol

Feuchtes Nitroprodukt [2234] mit 70 T. konz. Salzsäure und 7—8 T. Zink- oder Eisenpulver reduzieren, Reduktionsbrühe filtrieren, verdünnen, siedend beinahe neutralisieren, so viel Glaubersalz zusetzen, daß der Rest der Salzsäure gebunden wird. Kalt fällt das Diamin als graugrünes Sulfat aus. Die freie Base erhält man aus ihrer heißen, verdünnten Sulfatlösung mit heißer verdünnter Alkalilösung. Aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 192°.

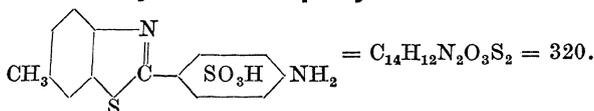
2236 **DRP. 50 486**
Ber. 13, 1223

1 T. Benzenylaminophenylmercaptan in 5 T. Schwefelsäure (66°) gelöst mit 1,4 T. Mischsäure (46% Salpetersäure) nicht über 50°—60° nitrieren, in Wasser gießen, Dinitroverbindungen filtrieren, trocknen, aus Sprit + Nitrobenzol umkrystallisieren, gelbliche Nadeln einer molekularen Verbindung der beiden isomeren Dinitrobenzenylaminophenylmercaptane. Sch.-P. 218° bis 220° [2235]. Reduzieren, z. B. mit 2,4 T. Zinn und 6—7 T. Salzsäure (20°), Zinn-doppelsalz in Wasser lösen, mit Schwefelwasserstoff entzinnen. Kalt krystallisiert das Gemenge der Diaminomercaptane L und S aus. Zur Trennung aus Sprit fraktioniert krystallisieren (S schwerer löslich) oder Oxalate bilden. Oxalat L in heißer Oxalsäure-

lösung völlig, S nur spurenweise löslich. Basen mit Alkali in Freiheit setzen. Base S ist in Sprit schwer löslich, Lösung fluoresciert blau. Sch.-P. 255°—256°. Salze gelb. Base L (ebenfalls fluoreszierende Spritlösung) ist in organischen Lösungsmitteln leichter löslich als S, Sch.-P. 208°.

2237 Anm. D. 3362, 22
14. 3. 88
Dahl
F. P. 191 061

5-Methyl-IV-amino-2-phenylthiazol-sulfosäure



30 T. schwefelsaures Thio-p-toluidin [2220] mit 90 T. Oleum (30%) auf 80° erwärmen, bis Probe alkalilöslich. In Eiswasser gießen, Sulfosäure filtrieren oder auskalken. Das Na-Salz ist nur in Wasser leicht löslich. Schwefelgelbes Pulver.

2238 **DRP. 47 102**
Zusatz zu
DRP. 35 790
A. P. 415 359
E. P. 6319/88
F. P. 192 305

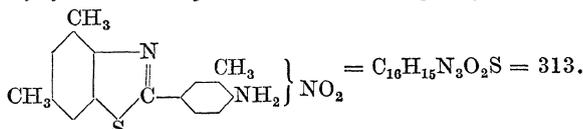
50 T. spritunlöslichen Teil von [2220] unter Kühlung mit 200 T. Oleum (30%) auf 80° erwärmen, bis ausgewaschene Probe in Soda löslich ist. In Wasser gießen, filtrieren, waschen, mit Soda in das Na-Salz überführen.

2239 **DRP. 92 011**

100 T. p-Toluidin nach [2222] mit 65 T. Schwefel bei 210°—240° schwefeln, 100 T. der Schmelze bei 180°—190° in 250 T. Monohydrat eintragen, Lösung mit 210 T. Oleum (50%) bei etwa 20°—30° digerieren, bis eine Probe mit Ammoniak klar wasserlöslich ist. In Wasser gießen, filtrieren, Produkt auswaschen, in 1000 T. Wasser + Ammoniak heiß lösen. Kalt krystallisiert fast quantitativ nur **Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure** als Ammonsalz aus. **Primulinsulfosäure** aus dem Filtrat aussalzen.

2240 **DRP. 81 711**
—
DRP. 72 173

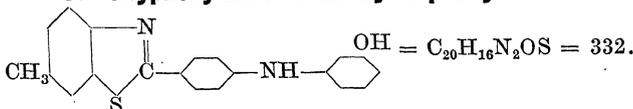
5, 7, III-Trimethyl-nitro-IV-amino-2-phenylthiazol



Wie [2227]. — 31 T. **Acetyldehydrothioxylydin** (aus Dehydrothioxylydin + Acetylchlorid) in 310 T. Schwefelsäure (66°) lösen, mit 11 T. Salpetersäure und 30 T. Schwefelsäure (66°) bei höchstens 10°—20° nitrieren, 12 St. bei gewöhnlicher Temperatur stehenlassen, auf Eis gießen und verseifen. Orangegelbes Pulver.

2241 **DRP. 79 093**

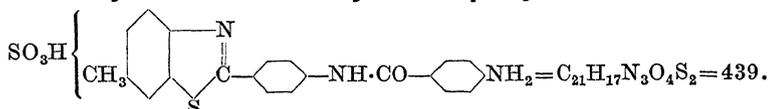
III-Oxyphenylimino-5-methyl-2-phenylthiazol



24 T. Dehydrothiotoluidin + 11—12 T. Resorcin + 1/2 T. Schwefelsäure (66°) im Kohlensäurestrom auf 220°—240° erhitzen, bis eine Probe in verdünnter Natronlauge völlig löslich ist. In Wasser gießen, die ausgeschiedene braune, amorphe Masse in verdünnter Natronlauge lösen, filtrieren, Filtrat mit Salzsäure fällen, Niederschlag in Eisessig lösen, vom Harz filtrieren, in Wasser gießen und den grauen Niederschlag aus Xylol umkrystallisieren. Hellgelbe Krystalle, Sch.-P. 200°. — Ebenso erhält man **m-Oxyphenyl-ψ-cumidin** und **m-Oxyphenylprimulin** z. B. aus 10 T. Primulinbase, 10 T. Resorcin und 1 T. Schwefelsäure. Gelbe Masse, in Äther wenig, mit grüner Fluoreszenz, ebenso, aber leichter in Sprit löslich. Auch die Benzol-, Toluol- und Xylollösungen fluorescieren.

2242 **DRP. 163 040**
E. P. 13 778/02

5-Methyl-X-amino-IV-benzoylimino-2-phenylthiazol-sulfosäure

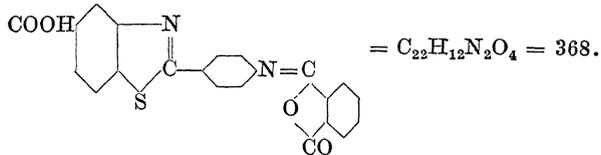


18 T. Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure in heißem Wasser mit 20 T. Soda lösen, mit 70 T. p-Nitrobenzoylchlorid warm rühren, bis eine Probe nicht mehr diazotierbar ist, das

Produkt schwach essigsauer stellen, heiß mit 3 T. Eisen und 2 T. Essigsäure reduzieren, sodaalkalisch filtrieren und im Filtrat die **Dehydrothio-p-toluidinaminobenzoylsulfosäure** aussalzen. — Ebenso das o-Toluidinderivat; jenes des Primulins und aminobenzoyltrimethylprimulinsulfosauren Natriums aus as-Xylidin. Man kann auch 240 T. Dehydrothiotoluidin in 500 T. Sprit mit 200 T. m-Nitrobenzoylchlorid umsetzen und das Benzoylprodukt mit Oleum (20%) bei 30° sulfieren.

2243 **DRP. 277 395**
F. P. 471 850
—
DRP. 274 490

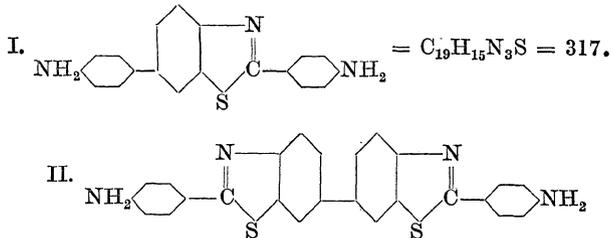
Dehydrothiotoluidinphthalamincarbonsäure



388 T. **Dehydrothiotoluidinphthalaminsäure** (aus Dehydrothiotoluidin und Phthalsäureanhydrid in Chlorbenzol oder Nitrobenzol) in 7000 T. Wasser als Na-Salz lösen, in die 60° warme Lösung (mit konz. Säure erwärmt entsteht unter Wasserabspaltung **Phthalyldehydrotoluidin**) 316 T. Permanganat einrühren, die entfärbte Lösung vom Braunstein filtrieren und die Carbonsäure mit Salzsäure fällen. Als Na-Salz aus der alkalischen Lösung aussalzbare, liefert eine schwerlösliche gelbe Diazoverbindung, spaltet mit verdünnter Lauge längere Zeit gekocht den Phthalsäurerest ab. — Ebenso Essigsäure-statt Phthalsäureanhydrid verwendbar.

2244 **DRP. 78 162**
—
Disazofarbstoffe:
DRP. 79 206
bzw.
DRP. 79 207

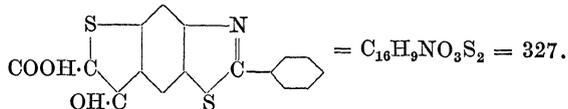
IV, X-Diamino-2, 5-diphenylthiazol



18,4 T. Benzidin + 10,7 T. p-Toluidin + 12,8 T. Schwefel (I) [bzw. 25,6 T. Schwefel (II)] + 30 T. Naphthalin erhitzen, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung beendet ist, in Schwefelsäure (50%) heiß lösen, kalt vom Naphthalin in Wasser filtrieren, ausgefallenes Sulfat der Base I bzw. II filtrieren und mit kaltem Wasser waschen. Braune, in organischen Solvenzien mit gelb-blaugrüner Fluoreszenz lösliche, diazotierbare Pulver. — Verschieden vom Thiobenzidin [1251] und Thio-p-toluidin [2220]. Alkyliert nach DRP. 81 509 entstehen Farbstoffe.

2245 **DRP. 233 741**

2-Phenylthiazoloxythionaphthencarbonsäure

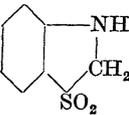


25,7 T. 5-Nitro-1-phenylthioglykol-2-carbonsäure mit Soda in 200 T. Wasser lösen, kurze Zeit mit einer konz. Lösung von 30 T. Schwefel in 75 T. Schwefelnatrium im Wasserbade erwärmen, mit 10,6 T. Benzaldehyd unter Rückfluß 24 St. kochen, wenn die Schwefelwasserstoffentwicklung beendet ist, ansäuern, filtrieren, waschen, den Niederschlag mit Acetatlösung erwärmen, vom Schwefel filtrieren und im Filtrat mit Salzsäure das **Phenylthioglykol-o-carbonsäure-C-phenylthiazol** fällen. Sch.-P. 250°. 17,3 T. des Produktes mit 50 T. Essigsäureanhydrid und 1 T. wasserfreiem Acetat 2—3 St. auf 60° erwärmen, mit Wasser aufkochen, alkalisieren, filtrieren und im Filtrat das **Thionaphthen-Thiazolderivat** fällen oder zum Farbstoff oxydieren.

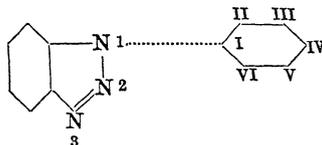
2246 **DRP. 81 711**
—
DRP. 72 173

Nitroprimulin $C_{21}H_{14}N_4O_2S_2 = 418.$

Wie [2240] aus 37,1 T. Primulinbase $C_{21}H_{15}S_2N_3$. — Brauner, amorpher Körper, der nur spurenweise löslich ist.

2247	DRP. 61 204	Chrominbasen $C_{28}H_{18}N_4S_3 = 507$.
	Ber. 22, 970 DRP. 47 102	100 T. Dehydrothiotoluidin mit 27 T. Schwefel 8 St. auf 220°, schließlich auf 250° erhitzen. Nach 20 St. die harte Schmelze pulvern, mit Nitrobenzol auskochen, in dem die Base unlöslich ist. In Spirit ist sie spurenweise mit grünlicher Fluorescenz, in Schwefelsäure (66°) braungelb löslich, zersetzt sich bei 230°—250°. — Durch Alkylierung erhält man die Alkylchrominbasen . Z. B.: 1 T. des geschwefelten Produktes mit 2 T. Methylalkohol und 1/4 T. Salzsäure (21°) 10 St. auf 210°—220° erhitzen, den Methylalkohol abdestillieren, Rückstand mit Wasser auskochen, Methyldehydrothiotoluidin filtrieren, trocknen.
2248	DRP. 294 084	Methylen-2-sulfuryl-1-iminobenzol
	Ber. 49, 614; 1408	 $= C_7H_7NO_2S = 169$.
		20 T. Sulfazon [2031] mit 20—30 T. Ammoniak (20%) 4—5 St. im Autoklaven auf 160° erhitzen, das unter der Ammoniakflüssigkeit liegende Öl, wenn es zum Krystallkuchen erstarrt ist, ausgießen, zerrieben kurze Zeit mit verdünntem Ammoniak erwärmen und bis zum Erkalten rühren. Das unter Abspaltung von Ameisensäure entstehende Sulfurylindoxyl bildet farblose Krystalle vom Sch.-P. 86°.

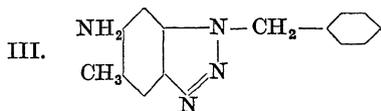
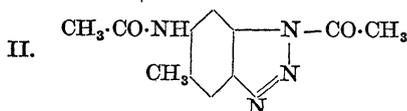
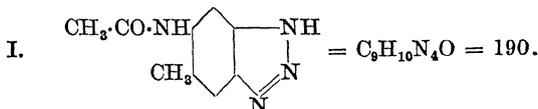
11. Aziminobenzol



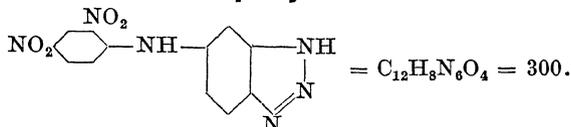
5 CH ₃ —6 NH·COCH ₃	2249	1 C ₆ H ₇ ·NH·COCH ₃ —5 NO ₂	2252
5 CH ₃ —6 NH ₂ (NH·COCH ₃)—1 COCH ₃	2249	1 C ₆ H ₄ ·NH ₂ —5 NH ₂	2253—2255
6 NH ₂ ·C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂	2250	1 C ₆ H ₃ (CH ₃)(NO ₂)—5 NO ₂	2256
1 C ₆ H ₄ ·OR	1651	1 C ₆ H ₃ (CH ₃)(NH ₂)—5 NH ₂	2257
1 C ₆ H ₅ —5 NO ₂	2251	1 C ₆ H ₂ (COOH)(OH)(SO ₃ H)—5 NO ₂ (NH ₂)	2256
1 C ₆ H ₄ ·CH ₃ —5 NO ₂	2251	1 CH ₂ ·C ₆ H ₅ —5 CH ₃ —6 NH ₂ (NH·COCH ₃)	2249
1 C ₆ H ₄ ·NO ₂ —NO ₂	2251	1 SO ₂ ·C ₆ H ₄ ·CH ₃ —2 H—3 C ₆ H ₅ —5 SO ₃ H	2258
1 C ₆ H ₄ ·NH ₂ —5 NO ₂	2252	Benzidintriazin	1213

2249 **DRP. 234 966**

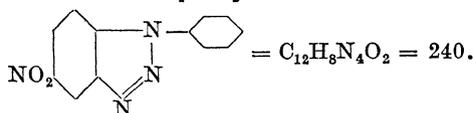
Ber. 30, 986

5-Methyl-6-acetylimino-aziminobenzol

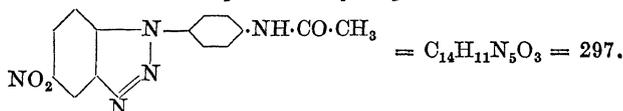
100 T. 2, 4-Diacetyldiamino-5-nitrotoluol [Ber. 3, 9 u. 219] in wässriger Suspension mit 150 T. Eisen und 10 T. Eisessig reduzieren, den Eisenschlamm wiederholt mit Wasser auskochen, die Filtrate mit 50 T. gewöhnlicher Salzsäure versetzen, bei 0°—5° diazotieren, das abgesetzene **Acetylaziminoacetyl-o-toluidin** (II) (Sch.-P. 222°—224°) filtrieren, neutral waschen, die Paste in 102 T. kalter Natronlauge (30%) lösen, wobei die Aziminoacetylgruppe abgespalten wird. Mit Salzsäure das **4, 5-Azimino-2-acetylamino-1-methylbenzol** (I) fällen (Sch.-P. 235°—237°). Seine Na-Verbindung gibt in wässriger Lösung mit wenig überschüssigem Benzylchlorid bei 40°—50° gerührt **Benzylaziminoacetyl-o-toluidin**. Zur Verseifung mit gewöhnlicher Schwefelsäure kochen, vom Harz filtrieren und die Lösung mit Natronlauge fällen. Aus Xylol erhält man das **Benzylazimino-o-toluidin** als krystallinisches Pulver vom Sch.-P. 160°—163° (III). In essigsaurer oder schwach kongosaurer Lösung mit Nitrit behandelt entsteht ein roter Körper. Diazotierung findet nur in stark mineralaurer Lösung statt.

2250 **DRP. 121 156****II, IV-Dinitro-6-phenylimino-aziminobenzol**

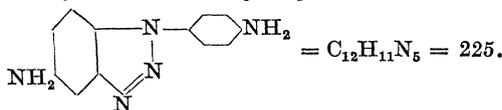
Azimidonitrobenzol reduzieren, mit Dinitrochlorbenzol kondensieren. Gelbes, in Aceton und Eisessig leicht lösliches Pulver; Eisessiglösung bis zur Trübung mit Wasser versetzen und kalt die Krystalle filtrieren. Schmilzt unter Zersetzung bei 248°—249°. Aus alkalischen Lösungen aussalzbar.

2251 **DRP. 85 388**E. P. 17 639/95
F. P. 250 460**5-Nitro-1-phenylaziminobenzol**

115 T. [1632] mit 500 T. Wasser zur feinen Paste rühren, eine Lösung von 35 T. Nitrit in 200 T. Wasser zugeben, unter guter Kühlung in 2500 T. Wasser + 250 T. Schwefelsäure (66°) einlaufen lassen. Filtrieren, neutralisieren, waschen, pressen. Aus Eisessig grünlichgelbe Nadeln, Sch.-P. 167°. Nicht identisch mit dem Produkte Ber. 21, 1636, das bei 275° schmilzt. — Ebenso **5-Nitro-II-methyl-1-phenylaziminobenzol** aus Dinitrophenyltolylamin Ber. 15, 1236. Aus Sprit oder 50-prozentiger Essigsäure gelbbraune Schüppchen vom Sch.-P. 115°. — Ferner **Dinitro-1-phenylaziminobenzol** aus 120 T. trockenem, gesiebtem Nitrophenylaziminobenzol. Bei 15°—20° in 1000 T. Schwefelsäure (66°) lösen, bei 6° langsam mit 120 T. Nitriersäure (26% Salpetersäure) nitrieren, Temperatur schließlich auf 10° steigern, auf Eis gießen, bis auf einen Gehalt von 1—2% Säure waschen. Aus Eisessig, Sch.-P. 190°.

2252 **DRP. 87 337**Zusatz zu
DRP. 85 388**5-Nitro-IV-acetylimino-1-phenylaziminobenzol**

Wie [2251] aus 286 T. Nitro-amino-acetyliminodi-phenylamin mit 70 T. Nitrit in 400 T. Wasser. Dieses Gemenge bei 20°—25° einfließen lassen in 2000 T. Wasser + 300 T. Schwefelsäure (66°). Die rote Flüssigkeit wird gelb; das Azimid filtrieren, waschen. Aus Eisessig blaßgelbes Pulver, Sch.-P. über 250°. Gibt verseift **5-Nitro-IV-amino-1-phenylaziminobenzol** (kochen mit 3000 T. 20% Salzsäure, filtrieren, mit Soda neutralisieren, rotgelbe Flocken filtrieren, waschen). Aus Sprit oder Eisessig braunrote, glänzende Blätter vom Sch.-P. 212—213°.

2253 **DRP. 85 388**E. P. 17 639/95
F. P. 250 460**5, IV-Diamino-1-phenylaziminobenzol**

Rohprodukt [2250] in kochende Mischung von 280 T. Wasser und 280 T. Eisen eintragen, 6 St. rühren, mit Kalkmilch neutralisieren, Eisen- und Gipsrückstand mit Wasser auskochen, filtrieren, aus dem kalten Filtrat kristallisiert die Base aus. Aus Wasser weiße Nadeln, Sch.-P. 153°. In Benzol sehr schwer löslich.

2254 **DRP. 86 450**

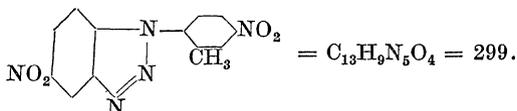
Nitroaminodiphenylamin vom Sch.-P. 116° (erhaltbar aus unsym. Dinitrodiphenylamin durch alkalische Reduktion der der NH-Gruppe benachbarten NO₂-Gruppe nach Ber. 3, 128 und 9, 977) in Salzform mit salpetriger Säure behandeln. Das erhaltene Nitrophenylaziminobenzol vom Sch.-P. 167° in Schwefelsäure lösen, nitrieren, beide NO₂-Gruppen reduzieren, Diaminoaziminobase abscheiden, Sch.-P. 153°.

2255 **DRP. 87 337**Zusatz zu
DRP. 85 388

Reduktion von [2252]. 300 T. Nitrok. mit 750 T. Zinnchlorür gelöst in 1000 T. Salzsäure; wenn die lebhafte Reaktion vorüber ist, einige Zeit erwärmen, kalt das ausfallende Zinndoppelsalz filtrieren, gelöst entzinnen, Lösung eindampfen. Das erhaltene Chlorhydrat schmilzt bei 153°.

2256 **DRP. 85 388**
E. P. 17 639/95
F. P. 250 460

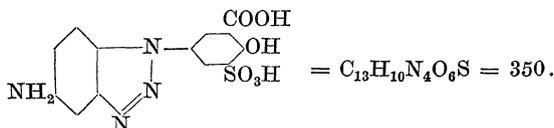
5, IV-Dinitro-II-methyl-1-phenylaziminobenzol



Wie [2250] aus Nitrotolylaziminobenzol [2251]. Aus Eisessig reinweiße Krystalle, $C_{13}H_9N_3(NO_2)_2$, Sch.-P. 201°. Gibt reduziert **5, IV-Diamino-II-methyl-1-phenylaziminobenzol**. Bildet aus Benzol weiße, harte Prismen vom Sch.-P. 155°.

2257 **DRP. 272 437**
DRP. 214 658

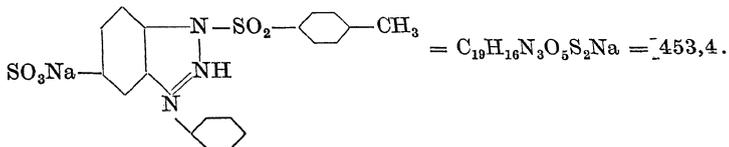
5-Amino-IV-oxy-1-phenylaziminobenzol-III-carbon-V-sulfosäure



2, 4-Dinitrophenyl-p-aminosulfosalicylsäure partiell reduzieren, mit salpetriger Säure in die Nitroaziminoverbindung überführen, diese reduzieren.

2258 **DRP. 229 247**

IV-Methyl-1-phenylsulfuryl-3-phenylhydraziminobenzol-5-sulfosaures Natrium



Einfließenlassen einer Lösung von Basen- (Anilin, Nitroanilin, Dianisidin) -Diazoverbindung in die neutrale oder schwach alkalische Lösung von p-Toluolsulfaminobenzol-p-sulfosäure (erhalten z. B. aus 19 T. p-Toluolsulfochlorid und 17 T. Sulfanilsäure) in 4000 T. Wasser. Das Produkt absaugen, waschen und trocknen. (Entwickler.)

Naphthalin.

I. Ein Naphthalinkern im Molekül.

1. Naphthalin mit einem Substituenten.

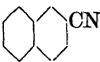
<p>1 (2) J 2259 2 CN 2260 1 CHO 2260 CH₂-COOH 2260 2 COOH 2260 1 NO₂ 2261 1 (2) NH₂ 2262, 2263 NH-Metall 86, 87 2 NH₂.CH₂.CN 114 1 (2) NH₂.CH₂.COOR 107, 2264 NH₂.CH₂.SO₃H 114 1 NH₂.CH(CH₃)(CN) 2265 1 NHOH 2266</p>	<p>1 N(NO)(OH) 139 1 N(NO)(ONH₄) 2267 1 Isatinderivate 2268 1 Bromisatinderivate 2268 1 OH 142—144, 2269—2271 1 (2) OMe 2272 2 OR 2273 2 O·CH₂·CH:CH₂ 2302 2 O·CH₂·NR₂ 148 1 (2) SH 2274—2276 1 (2) S·CH₂·COOH 2277 1 SO₂H 162 1 (2) SO₃H 2278—2282</p>
---	---

2259 **DRP. 123 746**

Jodnaphthalin  = C₁₀H₇J = 254.

Wie [3] mit 20 T. Naphthalin, 80 T. Benzin, 40 T. Jodschwefel, 201 T. Salpetersäure, 8—10 St. im Wasserbade erwärmen, Benzin abdampfen und das rötliche Öl mit Dampf übertreiben. Es entstehen neben etwas 1-Nitronaphthalin vorwiegend 1-Jodnaphthalin und etwas 2-Verbindung.

2260 **DRP. 259 363**

2-Naphthonitril  = C₁₁H₇N = 153.

Lit. wie [59]

Wie [59] aus 2-Dinaphthylthioharnstoff. Ausbeute 75%, gibt verseift 2-Naphthoesäure vom Sch.-P. 182°. — Über Naphthalin-1-aldehyd und Naphthylessig-(fett)-säuren siehe J. pr. Chem. 1917, 55.

2261 **DRP. 194 883**

Nitronaphthalin  = C₁₀H₇NO₂ = 173.

Lit. wie [1120]

Wie [1120] neben 12% Nitronaphtholen. Reines 1-Nitronaphthalin aus dem Rohprodukt nach Z. angew. Chem. 1895, 146 durch Scheidung mit Solventnaphtha.

2262 **DRP. 205 076**
 E. P. 16 446/07
 F. P. 379 985

1-Naphthylamin, reinigen  = C₁₀H₉N = 143.

100 T. rohes 1-Naphthylamin mit 10 T. Xylol erwärmen, kalt zerkleinern, schleudern. Der Rückstand besteht aus reiner 1-Verbindung, 2-Naphthylamin aus der abgeschleuderten Lösung mit Salzsäure extrahieren, als Sulfat fällen. Naphthalinreinigung: **DRP. 317 634.**

2263 **DRP. 117 471**
DRP. 121 683

Man erhält die Naphthylamine auch aus den Naphtholen durch Bildung der Naphtholester mit Sulfiten entsprechend den Gleichungen:

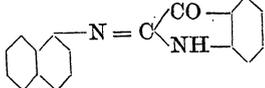
$$R\cdot OH + (NH_4)_2SO_3 = ROSO_2(NH_4) + NH_3 + H_2O;$$

$$R\cdot OH + MeSO_3H = ROSO_2Me + H_2O$$

und folgende Zerlegung der Phenolester durch Ammoniak in Amine und Sulfit im Sinne der Gleichung:

$$ROSO_2(NH_4) + 2 NH_3 = RNH_2 + (NH_4)_2SO_3.$$

Es läßt sich so eine ganze Zahl Naphtholmono- und -disulfosäuren, auch Dioxynaphthaline und deren Sulfosäuren in die betreffenden Aminoderivate umwandeln. Man erhitzt z. B. 144 T. 2-Naphthol, 116 T. Ammonsulfit, 500 T. Wasser und 120 T. Ammoniak (20%) auf 100°—150° und filtriert kalt das ausgeschiedene 2-Naphthylamin ab. Nach dem Zus.-Pat. ersetzt man das Ammoniak durch Mono- und Dialkylamine und erhält so z. B. **Monomethylnaphthionsäure**, bzw. in der Benzolreihe **Dimethyl-m-aminophenol** aus Resorcin, Dimethylaminsulfatlösung und Dimethylaminlösung.

2264	DRP. 79 861 DRP. 69 636	1- und 2-Naphthylglycin  · NH·CH ₂ ·COOH = C ₁₂ H ₁₁ NO ₂ = 201.
75 T. Monochloressigsäure in 150 T. Wasser lösen, kochend eine Lösung von 90 T. 1- bzw. 2-Naphthylamin in Essigsäure (50%) zugeben, eindampfen bis die Abscheidung beginnt (etwa 30 Min.), mit Natronlauge neutralisieren, stark verdünnen und kochen. Naphthylglycin geht in Lösung; vom Naphthylamin filtrieren (dieses wiedergewinnen), Filtrat mit konz. Salzsäure schwach ansäuern und das ausgefallene Glycin filtrieren und waschen. — Den 1-Naphthylglycinester erhält man nach Ber. 25, 2290.		
2265	DRP. 144 536 Ber. 35, 3333	Methylacetonitril-1-naphthylamin  = C ₁₃ H ₁₂ N ₂ = 196.
2 T. 1-Naphthylamin + 1 T. Aldehydcyanhydrin + etwas abs. Sprit im geschlossenen Gefäß 4—5 St. im Wasserbade erwärmen. Aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 104°—105°.		
2266	DRP. 84 138	1-Naphthylhydroxylamin  = C ₁₀ H ₉ NO = 159.
Wie [124]. Undeutliche, unbeständige Krystalle mit 1 aq. Vgl. die einfache Darstellungsweise nach Ber. 37, 3055.		
2267	DRP. 227 659	1-Nitrosonaphthylhydroxylamin-Ammonsalz  = C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₂ = 205.
Wie [139] aus Sulfomonopersäurelösung, Amylnitrit und 1-Naphthylamin.		
2268	DRP. 242 614 DRP. 113 980 DRP. 113 981	Isatin-1-naphthalide  = C ₁₈ H ₁₂ N ₂ O = 272.
Eine Benzollösung von 15 T. Isatinmethyläther [Ber. 15, 2093] und eine kalt gesättigte Benzollösung von 1-Naphthylamin vereinigen, das abgeschiedene Naphthalid nach 12 St. filtrieren. Orangegelbe Krystalle der α, α-Verbindung vom Sch.-P. 246°. — Ebenso erhält man das α- Isatin-β-naphthalid in scharlachroten Krystallen vom Sch.-P. 208°. — Analog aus Dibromisatinäthyläther [Ber. 15, 2099] das α- Dibromisatin-α- bzw. - β-naphthalid , braunviolette, bzw. schwarzblaue Krystalle vom Sch.-P. 223° bzw. 226°. Die Körper sind in Wasser und in Sprit gelb bis braun löslich. Spritlösung + Alkali = blau bis blaugrün. Kochende verdünnte Mineralsäuren verseifen; mit Schwefeldioxyd entstehen aus den α-Isatinnaphthaliden krystallinische Verbindungen.		
2269	DRP. 76 595 und DRP. 74 879	1-Naphthol  = C ₁₀ H ₈ O = 144.
40 T. phosphorsaures 1-Naphthylamin mit 100—200 T. Wasser oder 150 T. Zinkchloridlösung (20%) oder der Lösung von 55 T. saurem Natriumsulfat in 150 T. Wasser 1—4 St. im Autoklaven auf 200° erhitzen.		
2270	Anm. M. 46 173, Meyer u. Bergius Kl. 12 q Lit. wie [143]	Wie [143] aus 1-Chlornaphthalin mit Natronlauge (10%) in 6 St. bei 280°—300°. Ansäuern und umkrystallisieren. Ausbeute 50—60%. Näheres Ber. 47, 3160.

2271	DRP. 281 175	85 T. 1-Chlornaphthalin, 60 T. festes Ätzkali, 160 T. Methylalkohol 40 St. auf 210° erhitzen. Ausbeute 70%.
2272	DRP. 216 596 Ber. 33, 1386; 33, 1389; 39, 14 Ann. 152, 286	1- und 2-Naphtholnatrium = $C_{10}H_7ONa$ = 166. 150 T. 2-Naphthol in die fast kochende Lösung von 144 T. Natronlauge (30%) in 450 T. Wasser einrühren, 145 T. Kochsalz zugeben und die kalte Masse absaugen. In der Mutterlauge sind 6 T. Naphthol und Kochsalz, der Rückstand gibt im Vakuum entwässert neben 2—3% Salz reines 2-Naphtholnatrium. Zieht offen Wasser an und wird schmierig, daher gleich weiter auf Carbonsäure verarbeiten. — Ebenso 1-Naphtholnatrium.
2273	Anm. K. 2842, Kl. 22. 3. 4. 84 Kalle	2-Naphtholäthyläther  = $C_{12}H_{12}O$ = 172. Aus 2-Naphthol, Sprit und Schwefelsäure. (Vgl. J.-Ber. 1870, 752.)
2274	DRP. 35 788 Ber. 21, 260 Ann. 132, 91 J. pr. 41, 220; 93, 277	Thio-1 (2)-naphthol(-sulfosäuren) $(SO_3H) \left\{ \begin{array}{l} \text{1-Naphthol} \\ \text{2-Naphthol} \end{array} \right. SH = C_{10}H_8S = 160.$ 100 T. 1- oder 2-Naphthol mit 22 T. Schwefel in 10—12 St. bei 170°—180° verschmelzen, bis Schwefelwasserstoffentwicklung beendet (bei Zusatz von 79 T. Bleiglätte schon in 4—5 St. bei 165°—175°). Oder durch Kochen einer alkalischen 2-Naphthollösung mit Schwefel. In heißer verdünnter Natronlauge lösen, filtrieren, mit Salzsäure fällen. Thio-1-naphthol aus Eisessig amorph, weiß, in Natronlauge gelb löslich, Lösung wird beim Stehen grün. Thio-2-naphthol aus Sprit, Prismen, Sch.-P. 214°. Löslichkeit wie bei der 1-Verbindung.
2275	DRP. 50 077	A.: 9 T. Schwefel in 7 T. Natronlauge + 40 T. Wasser lösen. Lösung im Autoklaven mit 36 T. saurem Natronsalz der Schäffer-Säure (2-Naphtholmonosulfosäure) 12 St. auf 200° erhitzen. Masse in 500 T. Wasser lösen, ansäuern, filtrieren, Filtrat aussalzen: Ockergelbe Krystalle des Natronsalzes. Aus Sprit rotgelbes, amorphes Pulver. — B.: 5,5 T. Schäffer-Salz (saurer) in 15 T. Wasser und 4,8 T. Natronlauge (40°) lösen, kochen, 3,4 T. Schwefelblüte zugeben, einige Zeit sieden, verdünnen, kalt filtrieren, Filtrat aussalzen, krystallinisches Natronsalz durch Umlösen aus Wasser reinigen. — C.: Nach
2276	Zus. DRP. 50 613	wie B. aus 5,5 T. Natronsalz der Naphthionsäure (1-Naphtholsulfosäure) mit 2,5 T. Schwefel. Freie Säure nicht erhaltbar. Charakteristisches Barytsalz aus dünner, schwach saurer Natronsalzlösung durch Fällung mit Bariumsalz. Es ist trocken in Wasser völlig unlöslich. Mit Alkali gekocht oder unter Druck erhitzt erfolgt bei den Salzen der Thionaphtholsulfosäuren Abspaltung der Sulfo-Gruppe unter Bildung von Thio-1-naphthol.
2277	DRP. 194 040	1- (2-) Naphthylthioglykolsäure  = $C_{12}H_{10}O_2S$ = 218. Wie [155] aus der Diazolösung von 14,3 T. 1- bzw. 2-Naphthylamin und 10 T. Thio-glykolsäure. Weiße Nadeln.
2278	DRP. 71 556	1-Naphthalinsulfosäure  = $C_{10}H_8O_3S$ = 208. Wie [163]. Umsetzung nicht vollständig. — 2-Naphthalinsulfosäure nach Ber. 48, 743: In 250 T. geschmolzenes Naphthalin bei 160° 400 T. nicht vorgewärmte Schwefelsäure (93,7%) langsam einfließen lassen, Sulfierung in 2000 T. Wasser gießen, auf 925 T. eindampfen; der kalt abgepreßte Krystallkuchen enthält 85% 2- und 15% 1-Naphthalinsulfosäure. 600 T. des Gemenges in 300 T. Wasser lösen, filtrieren, bei 70° 100 T. Salzsäure (1,19) zugeben, Krystallmasse abgepreßt im Vakuum über Ätznatron trocknen. (O. N. Witt.)

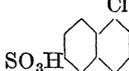
2279	DRP. 50 411	Feinstgiesiebtes Naphthalin in die doppelte Menge 40° warme Schwefelsäure (66°) verrühren, so viel Oleum zufügen, daß auf 128 T. Naphthalin 80 T. Anhydrid kommen, bei 70° rühren.
2280	DRP. 113 784	100 T. Naphthalin und 150 T. Polysulfat ($\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2$) [165] 8—10 St. im Wasserbad erwärmen, in Wasser gießen, vom Naphthalin filtrieren. Filtrat wie [165] auf das Na-Salz verarbeiten. — Ebenso die 2-Naphthalinsulfosäure aus 100 T. Naphthalin und 120 T. Polysulfat bei 180°. Über 200° oder mit mehr Polysulfat entstehen Gemenge.
2281	DRP. 255 724 A. P. 1 055 103 E. P. 28 173/11 F. P. 438 737 Ber. 26, 3028	Durch Abspaltung von Sulfogruppen aus Naphthalinpolysulfosäuren mittels elektrolytisch erzeugtem Amalgam in besonderer Apparatur. — Ebenso Benzolsulfosäuren . — Ferner durch Ersatz von SO_3H -Gruppen gegen Wasserstoff beim Kochen von Naphthalinsulfosäuren mit Zinkstaub in wässriger Lösung nach [2591].

2. Naphthalin mit zwei Substituenten.

a) Hal.—(C, N, O, S).

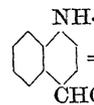
Cl—Cl	2282, 2283	4 Cl—1 (2) OH	2288—2291
Cl—NO ₂	2284—2286	Cl—SO ₃ H	2292, 2293
4 Cl—1 N(NO)(OH)	139, 2287		

2282	DRP. 234 912 Eingehende Literaturangaben im Original	Dichlornaphthaline  $\left. \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right\} = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2 = 197.$ Chlorierung bei minus 10°—0° bei Gegenwart eines Überträgers. — Z. B.: 3840 T. Naphthalin, 80 T. sublimiertes Eisenchlorid, 6000 T. Tetrachlorkohlenstoff und 4250 T. Chlor. Vom Überträger filtrieren, im Vakuum fraktioniert destillieren und die Fraktion 170°—190° (40 mm) fraktioniert kristallisieren.
2283	DRP. 286 489	1, 4-Dichlornaphthalin: 6 T. Naphthalin mit 13 T. Sulfurylchlorid 8—10 St. auf 140°—160° erhitzen, mit Wasser zersetzen, Produkt mit überhitztem Dampf übertreiben. Aus Sprit Kristalle, Ausbeute 70%.
2284	DRP. 99 758	1, 8-Chlornitronaphthalin  $= \text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2\text{Cl} = 207.$ 100 T. 1-Nitronaphthalin im Gemenge mit 2 T. Eisenchlorid bei 40°—60° bis zur Gewichtszunahme von 22 T. mit Chlor behandeln, das Gemenge des 1, 8- und 1, 5-Derivates auf Grund der verschiedenen Erstarrungspunkte, bzw. der verschiedenen Löslichkeit der Produkte trennen. So kristallisiert z. B. mit Xylol oder Alkohol nur die 1, 8-Verbindung aus, während 1, 5-Chlornitronaphthalin in der Mutterlauge bleibt.
2285	DRP. 120 585	1, 5-Chlornitronaphthalin: 10 T. 1-Chlornaphthalin mit 15 T. Mischsäure bei 30°—35° nitrieren, Produkt abschleudern, waschen, in 78 T. Alkohol lösen und mit 42 T. Ammoniak (33%) 8 St. auf 170°—180° erhitzen. Das beim Verdünnen mit Wasser ausfallende Krystallgemisch, bestehend aus 1, 4-Nitronaphthylamin, 1, 5- und 1, 8-Chlornitronaphthalin mit Tetrachlorkohlenstoff oder Ligroin digerieren, wobei 1, 5- und die geringen Mengen 1, 8-Chlornitronaphthalin in Lösung gehen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisiert man zur Gewinnung des reinen 1, 5-Derivates aus Sprit um. — Siehe auch DRP. 317 755 .
2286	DRP. 147 852	1, 8-Chlornaphthylamin: Das Azimid aus 10 T. 1, 8-Naphthylendiamin feucht mit 40 T. Salzsäure (1,16) zum Brei verrühren, bis zur Sättigung Chlorwasserstoffgas einleiten und bei 30° allmählich eine Kupferpaste (25% Kupfer enthaltend) zurühren. Wenn die Gasentwicklung beendet ist, kalt absaugen, in kochendem Wasser lösen, mit Schwefelwasserstoff das Kupfer entfernen, Filtrat zur Krystallisation eindampfen; aus heißem Ligroin Nadeln vom Sch.-P. 98°.

2287	DRP. 227 659	<p style="text-align: center;">3-Chlor-1-nitrosonaphthylhydroxylamin</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{10}H_7N_2O_2Cl = 222.$ </div> <p>Wie [139] aus 8-Chlor-1-naphthylamin.</p>
2288	DRP. 167 458 A. P. 778 477 Ann. 247, 366; 275, 255 Ber. 15, 312; 16, 749; 21, 891 Zus. DRP. 168 824	<p style="text-align: center;">Monochlor-1-naphthol</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{10}H_7OCl = 178.$ </div> <p>144 T. 1-Naphthol + 120 T. Natronlauge (40°) in 1—1½ T. Wasser lösen, bei 0° 1000 T. Hypochloritlösung (7,5%) und überschüssige Natronlauge zugeben, rühren, nach kurzer Zeit ansäuern, das ausgefallene Öl nach dem Erstarren filtrieren, im Vakuum oder mit überhitztem Dampf destillieren. Aus Ligroin weiße Nadeln, Sch.-P. 64°—65°, stechender Geruch, sehr leicht löslich, gibt mit p-Diaminen zusammenoxydiert Indophenole. Nach ist das Verfahren auch auf 2-Naphthol anwendbar.</p>
2289	DRP. 240 038 DRP. 80 888 Ber. 27, 3459; 28, 3049; 21, 3385; 30, 2377	<p>30,8 T. 1-p-Toluolsulfoxynaphthalin (Kochen von p-Toluolsulfochlorid und 1-Naphtholnatrium in Spritlösung; aus Sprit farblose Nadeln vom Sch.-P. 83°—84°) in 150—200 T. Tetrachlorkohlenstoff lösen, einen Halogenüberträger zusetzen, berechnete Chlormenge einleiten, Lösungsmittel abdestillieren, Rückstand mit verdünntem Sprit und der berechneten Menge Natronlauge kochen, Sprit abdampfen, verdünnen und filtrieren. Sch.-P. des 4-Chlor-1-oxynaphthalins 116°. Nach</p>
2290	Anm. F. 29 600, Kl. 12q. 9. 2. 11 Höchst	behandelt man zu demselben Zwecke 1-Naphthol mit Sulfurylchlorid in molekularen Mengen, nach
2291	Anm. K. 45 914, Kl. 12q. 2. 2. 11 Kalle	chloriert man 1-Oxynaphthalin-2-carbonsäure in Eisessig- oder Methylalkohollösung und spaltet aus der erhaltenen 4-Chlor-1-oxynaphthalin-2-carbonsäure die Carboxylgruppe durch Kochen mit Anilin ab.
2292	DRP. 76 396	<p style="text-align: center;">1, 6- und 1, 7-Chlornaphthalinsulfosäure</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{10}H_7ClO_3S = 242.$ </div> <p>Gleiche Teile 1-Chlornaphthalin und Schwefelsäure (66°) mehrere Stunden auf 160° bis 170° erwärmen. Aus dem Gemenge die Alkalisalze der beiden Sulfosäuren durch fraktionierte Krystallisation trennen.</p>
2293	DRP. 101 349 DRP. 103 983	<p>Chlornaphthalinsulfosäure: Man erhält ein Gemenge von 1-Chlor-6- und 7-naphthalinsulfosäure durch Mischen der Lösung von 36 T. β-naphthalinsulfosaurem Natrium in 400 T. Wasser mit 15 T. der Lösung von unterchlorigsaurem Natrium (7,5%) und 66 T. Salzsäure (1,085) nach mehrstündigem Stehen. Das Gemenge der Natriumsalze wird ausgesalzen. — Ebenso auch 1-Chlornaphthalin-5-sulfosäure, die ein bei 226° schmelzendes krystallisierendes Sulfamid liefert.</p>

b) C—(C, N, O, S).

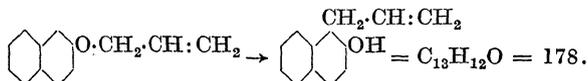
2 CH ₃ —6 (7) CH ₃	2294	1 (2) CHO—2 (1) OH	312, 2304, 2305
1 COOH—8 COOH	2960	1 CN—2 S·CH ₂ ·COOH	2972
1 CH ₂ ·SO ₃ H—2 NH ₂	2295	COCH ₃ —1 OH	2306
1 CHO—4 NH ₂	2297	3 CONH ₂ —2 OH	2307
1 CHO—4 NH ₂ R	2298	CONR ₂ —2 OH	2312
CN—NH ₂	2296	COOH—2 (1) OH(OR).	2308—2310
COCH ₃ —1 (2) NH ₂	2299	3 COOR—2 O·CH ₂ ·COOR	2311
2 COOH—3 NH ₂	1604, 2300	1 COOH—2 (8) SH	507
4 C ₂ H ₅ —1 OH	454	2 COOH—1 S·CH ₂ ·COOH	2313, 2970
1 CH ₃ —2 OH	2301	2 COOH—1 S·CH:C:Cl ₂	523
1 CH ₂ ·CH ₂ ·CH(CH ₃) ₂ —4 OH	454	2 COO(CN)—3 SO ₂ Cl	2972
1 CH ₂ ·CH:CH ₂ —2 OH	2302	1 CN—2 SO ₃ H	2972
1 (2) CH ₂ ·SO ₃ H—2 (1) OH	2295, 2303		

2294	DRP. 301 079 Ann. 211, 365 Ber. 32, 2429	Dimethylnaphthaline  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} = \text{C}_{12}\text{H}_{12} = 156.$ Gewinnung des 1, 6-, 2, 6- und 2, 7-Dimethylnaphthalins aus der zwischen 262°—268° siedenden Teerölfraction mit Schwefelsäure.
2295	DRP. 132 431	Aminonaphthylmethansulfosäure  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ $\text{NH}_2 = \text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3 = 205.$ Die [2303] aus 2-Naphthol durch Einwirkung von neutralem Natriumsulfit und Formaldehyd gewonnene 2-Oxy-1-naphthylmethansulfosäure [2263] in wässriger Lösung mit 90% des Ausgangsmateriales Ammoniak (20%) versetzen, bis zur Neutralisation schweflige Säure einleiten, weiter 70% Ammoniak hinzufügen, 8 St. unter Druck auf 150°—160° erhitzen, den etwas verdünnten Brei nach Verjagen des Ammoniaks heiß filtrieren, mit Salzsäure fällen. Zur Reinigung in alkalischem Wasser lösen und abermals ausfällen.
2296	DRP. 92 995	Aminonaphthonitrile und Aminonaphthoesäuren  $\left. \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CN} \end{array} \right\} = \text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2 = 169.$ Man erhält die 1, 5-, 1, 6-, 1, 7- und 2, 7-Derivate aus den betreffenden naphthylaminsulfosauren Salzen durch Destillation mit Cyankalium. Die Nitrile gehen als gelbe, leicht erstarrende Öle über und werden durch Umkrystallisieren aus Sprit gereinigt.
2297	DRP. 103 578 F. P. 280 514 und Zus.	1-Amino-4-naphthaldehyd  $= \text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO} = 171.$ Gemenge von 600 T. Lösung Sulfo-p-toluyhydroxylamin [323] + 22,5 T. Formaldehyd (40%) einfließen lassen in eine lauwarme Lösung von 40 T. 1-Naphthylamin in 2000 T. Wasser + 50 T. Salzsäure. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der sich innerhalb 24 St. rotbraun färbt. Filtrieren, waschen und nach [323] zerlegen. Der Aldehyd in polymerer Form ist ein in Wasser unlösliches, amorphes, bräunlichgelbes Pulver, das in Sprit schwer, in Benzol oder Äther leicht löslich ist.
2298	DRP. 103 578 F. P. 280 514 und Zus.	1-Äthyl-(Phenyl)-amino-4-naphthaldehyd  $= \text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO} = 199.$ Wie [328]. Braunes bzw. hellgelbes, amorphes Pulver, das in Sprit und Äther wenig, in Benzol besser löslich ist.
2299	DRP. 56 971	1- und 2-Naphthylaminketon  $= \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO} = 185.$ Wie [347] aus 8 T. Acetyl-2-naphthylamin, 10 T. Eisessig und 8 T. sirupöser Phosphorsäure. 38 St. unter Rückfluß erhitzen. Produkt 20 Min. mit Salzsäure kochen, die Base mit Alkali fällen.
2300	Anm. M. 10 390 Kl. 22. 2. 1. 94 Möhlau Ber. 26, 3067; 28, 3101	2-Aminonaphthalin-3-carbonsäure  $= \text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2 = 187.$ 2, 3-Oxynaphthoesäure mit wässrigem Ammoniak unter Druck auf 260°—280° erhitzen. Aus wässrigem Sprit gelbe Krystalle vom Sch.-P. 211°—212°, in Alkohol und Äther gelb mit grüner Fluorescenz löslich.
2301	DRP. 161 450 Ann. 318, 253	1-Methyl-2-naphthol  $= \text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O} = 158.$ 2 T. Dinaphtholmethan (aus 2-Naphthol und Formaldehyd) in 40 T. Natronlauge (5%) lösen, mit 2 1/2 T. Zinkstaub 8 St. kochen, die Lösung (Gemenge von 2-Naphthol

und Methylnaphthol) mit Formaldehyd einige Stunden stehen lassen, wobei das Naphthol zu Dinaphtholmethan regeneriert wird, das Filtrat mit Salzsäure fällen, den Niederschlag mit Wasser auskochen und filtrieren. Aus dem Filtrat kristallisiert kalt Methylnaphthol vom Sch.-P. 112° aus, das aus ihm mit Benzoylchlorid erhaltene **Benzoylmethylnaphthol** kristallisiert aus Sprit, Sch.-P. 117°, der Äthyläther schmilzt bei 52°. — Die Regeneration und das Kochen mit Zinkstaub viermal wiederholt gibt 90% Ausbeute an Methylnaphthol.

2302 **DRP. 268 099**

Lit. wie [865]

1-Allyl-2-naphthol

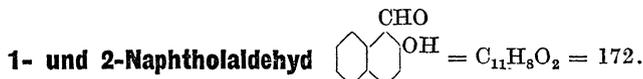
o- und p-freie Oxyallylphenole auf höhere Temperaturen erhitzen. So gibt z. B. **2-Naphtholallyläther** (erhalten aus Naphtholkali und Allylbromid in Acetonlösung), auf 210° erhitzt, bis eine Probe in verdünnter Lauge klar löslich ist, 1, 2-Allylnaphthol, das bei 55° schmilzt (aus Benzin) und unter 12 mm Druck bei 177°—178° siedet. — Ebenso entsteht aus Guajacolallyläther bei 230° **o-Eugenol**. Ähnlich wie die Allylgruppe verhalten sich der Vinyl- und Diallylcarbinolrest.

2303 **DRP. 87 335**DRP. 92 309
DRP. 150 313
DRP. 257 835

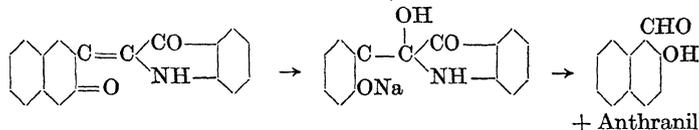
72 T. 2-Naphthol (1/2 Mol.) in 500 T. Wasser spuspendieren, + konz. wässrige Lösung von 125 T. (1/2 Mol.) Na-Sulfit, weiter + 38 T. (1/2 Mol.) Formaldehyd (40%). Die sofort entstandene Lösung 6—7 St. auf dem Wasserbade erwärmen, mit Essigsäure die Sulfosäure zum Teil ausfällen, Rest aussalzen. Aus kochendem Wasser umkristallisieren, mit Sprit auskochen: Weiße Krystallblätter, in Sprit fast unlöslich, das Ba-Salz ist leicht in Wasser löslich. Na-Salz + Eisenchlorid zeigt tiefgrünblaue Färbung. Derselbe Ansatz mit 1-Naphthol, jedoch 8—10 St. im Autoklaven auf 100° erwärmen, kalt filtrieren, + Schwefelsäure, bis SO₂-Geruch auftritt, mit Kaliumchlorid sättigen, feine Nadelchen der 1-Oxy-naphthylmethylsulfosäure filtrieren. Gibt kein Ba-Salz. Mit Eisenchlorid grüne Färbung.

2304 **DRP. 105 798**

F. P. 283 920



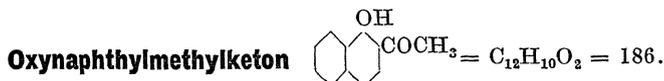
Wie [463]: Nitrobenzol sulfieren, in 250 T. Wasser eintragen, 8 T. Formaldehyd (38%), dann eine Lösung von 14 T. 1- bzw. 2-Naphthol in 1000 T. Wasser + 13 T. Natronlauge (40°) und 25 T. Gußeisenspäne zugeben. Wenn die tiefgelbe Lösung nach etwa 4—5 St. nicht mehr kongosauer ist, Acetat zugeben und filtrieren, das Filtrat sofort stark verdünnen und mit Salzsäure fällen. Über die Bisulfitverbindung reinigen. Sch.-P. 150° bis 151°.

2305 **DRP. 209 910**Ber. 41, 1035
M. f. Ch. 1908, 123
1909, 49Durch alkalische Spaltung der indigoiden Farbstoffe aus Naphtholen oder Resorcin und α -Isatinanilid.

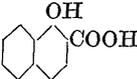
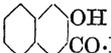
Z. B.: 1 T. Farbstoff aus 1-Naphthol und α -Isatinanilid mit 10 T. Natronlauge (10%) erwärmen, bis die Lösung hellgelb ist. Kalt kristallisiert aus der konz. Lösung 1-Oxy-2-naphthaldehyd aus. Zur Isolierung ansäuern und mit Dampf die anderen Stoffe über-treiben, oder aus der alkalischen Lösung mit Kochsalz das Aldehyd-Na-Salz aussalzen. Aus Sprit umkristallisieren, Sch.-P. 60°. — Ebenso **1-Oxy-4-methoxy-2-naphthaldehyd** (gelbe Nadeln vom Sch.-P. 100°) und **1-Oxy-2-chlor-4-naphthaldehyd** (Sch.-P. 210° unter Zersetzung), ersterer aus 4-Methoxy-1-naphthol, letzterer aus 2-Chlor-1-naphthol.

2306 **DRP. 70 718**

Ber. 25, 3531

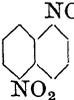
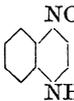


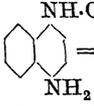
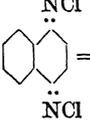
Wie [470, 635] durch Verseifung des Acetyl-1-naphtholäthyläthers mit Aluminiumchlorid. Aus Ligroin hellgelbe Nadeln, Sch.-P. 98°.

2307	DRP. 31 240 und	 $= C_{11}H_8O_3 = 188.$
2308	Zus. DRP. 38 052 A. P. 350 468 F. P. 176 861 Ber. 20, 1274; 20, 2701 DRP. 22 707	
		<p>2-Naphthol bei etwa 130° mit Kohlensäure behandeln. Die 2-Oxynaphthalin-1-carbonsäure ist sehr zersetzlich, schmilzt langsam erhitzt unter Kohlensäureentwicklung bei 126°, rasch erhitzt bei 157°. Die wässrige Lösung der Säure wird mit Eisenchlorid tiefschwarzviolett. Identisch mit jener, die aus 2-Oxynaphthaldehyd bei vorsichtigem Verschmelzen mit wenig Ätzkali entsteht. — Ebenso erhält man nach der Salicylsäuresynthese auch 1-Oxynaphthalin-2-carbonsäure. Sie bildet farblose, in Wasser unlösliche Nadeln vom Sch.-P. 185°—188°, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid intensiv blau wird. Ebenso reagiert die 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure, die man nach</p>
2309	DRP. 50 341 A. P. 410 295 F. P. 198 811	ebenfalls aus 2-Naphthol und Kohlensäure bei 200° erhält. Sie bildet aus Wasser umkrystallisiert gelbe Blättchen vom Sch.-P. 216°.
2310	DRP. 87 900	2-Naphthol-3-carbonsäure (Sch.-P. 216°) oder 2-Naphthol-6- bzw. -7-carbonsäure entstehen aus den entsprechenden Naphthylaminsulfosäuren durch Überführung in die Cyannaphthalinsulfosäuren, Verseifen und Verschmelzen der erhaltenen Naphthalinsulfocarbonsäuren mit Alkalien.
2311	DRP. 105 200 Lit. wie [2147]	<p>2-Naphthoxylessigsäure-3-carbonsäurediäthylester</p>  $= C_{17}H_{18}O_5 = 302.$ <p>Durch Umsetzung der Natriumverbindung des 2-Oxynaphthoesäureesters mit Chloroessigester. Farblose Nadeln, Sch.-P. 70°.</p>
2312	DRP. 295 183 C.B.I.1909,II,1239	<p>2, 3-Oxynaphthoesäureamidderivate</p>  $= C_{13}H_{17}NO_2 = 219.$ <p>229 T. Acetyl-2, 3-oxynaphthoesäure auf 200°—220° erhitzen, nach Beendigung der Essigsäureabspaltung und der erzielten Gewichtsabnahme von 60 T. die glasige Masse (Anhydrid) in überschüssigem Ammoniak bzw. 5 T. Anilin lösen, das überschüssige Anilin mit verdünnter Salzsäure entfernen und das erhaltene 2, 3-Oxynaphthoesäureanilid vom unveränderten Ausgangsmaterial trennen. — Ebenso erhält man aus dem Anhydrid und Diäthylamin bei gewöhnlicher Temperatur in 24 St. das 2, 3-Oxynaphthoesäurediäthylamin vom Sch.-P. 180°. Statt von der Acetylverbindung kann man zur Gewinnung des 2, 3-Oxynaphthoesäureanhydrides auch von der Benzoyl-2, 3-oxynaphthoesäure ausgehen und diese im Vakuum auf 230° erhitzen, solange Benzoesäure entweicht.</p>
2313	DRP. 240 118 Ann. 288, 1	<p>Naphthyl-2-thioglykol-3-carbonsäure</p>  $= C_{13}H_{10}O_4S = 256.$ <p>Wie [2453] aus 2-Amino-3-naphthoesäure [521] durch Diazotieren, Umkochen mit Polysulfid, Behandlung mit Chloressigsäure. Aus Methylalkohol hellgelbes Pulver vom Sch.-P. 275°—276°.</p>

e) N—N.

1 NO—2 NH ₂	2479	4 NH ₂ —1 NH.R	2325
(1 NO—4 NHOH)	2267	4 NH ₂ —1 N(R) ₂	2325
NO—N(R) ₂	2314	4 (2) NH ₂ —1 NH.COCH ₃	2326
NO ₂ —NO ₂	2315	NH ₂ —2 N(CH ₃) ₃ .Cl	564
1 NO ₂ —6 NH ₂	1115, 2315	1 N.Pyrazol.—5 N.Pyrazol.	2327
NO ₂ —1 NH.CO.CO ₂ H	2316	1:NCl—4:NCl	2368
NH ₂ —NH ₂	1611, 2318—2325		

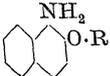
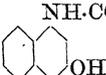
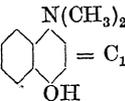
2314	DRP. 50 822 — DRP. 62 179	Nitrosodimethyl- und -diäthyl-1-naphthylamin  $= C_{12}H_{12}N_2O = 200.$
Durch Nitrosierung des Dimethylnaphthylamins mit Nitrit in salzsaurer Lösung nach Ber. 21, 3123.		
2315	DRP. 96 227	Dinitronaphthalin  $= C_{10}H_6N_2O_4 = 218.$
52 T. 1-Nitronaphthalin in 600 T. Schwefelsäure gelöst unter 0° mit 75 T. Nitriersäure (25,5%) nitrieren, nach einigen Stunden in Wasser gießen, Produkt durch Umkrystallisieren aus 70° warmem Sprit von zugleich gebildetem 1, 3-Dinitronaphthalin befreien.		
2316	DRP. 57 491 DRP. 53 227	Nitro-1 (2-)naphthylamine  $= C_{10}H_8N_2O_2 = 188.$
10 T. β -Naphthylaminnitrat allmählich in 40 T. auf 0° abgekühltes Monohydrat eintragen, das abgespaltene Wasser fortschreitend mit zusammen 20 T. Oleum (20%) binden, die Sulfurierung stark verdünnt heiß vom Harz filtrieren, das kalt auskrystallisierende Nitro-2-naphthylamin vom Sch.-P. 143° filtrieren, Lösung mit Kalkmilch neutralisieren, vom Gips filtrieren, mit Natronlauge die freie Base vom Sch.-P. 105° fällen. — 1-Nitro-1-naphthylamin erhält man durch Nitrieren von 1-Naphthyloxaminsäure mit der sechsfachen Menge konz. Salpetersäure (1,36) bei 30°—40°. Verdünnen, die Nitro-1-naphthyloxaminsäure filtrieren und verseifen.		
2317	DRP. 117 006	1-Nitro-4-äthylaminonaphthalin  $= C_{12}H_{12}N_2O_2 = 216.$
10 T. 1, 4-Chlornitronaphthalin in 50 T. Alkohol gelöst mit 25 T. Äthylaminlösung (33%) unter Druck 6—8 St. auf 180° erhitzen. Dunkelrote, blau fluoreszierende Nadeln vom Sch.-P. 176°—177°.		
2318	DRP. 89 061	Diaminonaphthaline  $= C_{10}H_{10}N_2 = 158.$
1, 3-Diaminonaphthalin: 155 T. 1-Aminonaphthalin-3-sulfosäure oder 1-Oxynaphthalin-3-sulfosäure mit 20 T. Natronlauge (40° Bé), 75 T. Salmiak und 200 T. Ammoniak (22%) unter Druck 8—20 St. auf 160°—180° erhitzen. Weiße Blättchen vom Sch.-P. 96°. Wässrige Lösung der Base wird mit Eisenchlorid dunkelbraun. Ferner erhaltbar nach Ber. 20, 973 und 23, 1953.		
2319	DRP. 74 177 — Ann. D. 6503 Kl. 12. 1. 9. 94 Dahl	1, 4-Diaminonaphthalin: Erhaltbar durch Abspaltung der Sulfo- gruppe aus der 1, 4-Diaminonaphthalin-6-sulfosäure oder nach durch Reduktion des Nitroacet-1-naphthylamins (Ber. 6, 947) mit Zinn und Salzsäure. Weiße, luftempfindliche, brennend schmeckende Nadeln vom Sch.-P. 120°. Im Wasserstoffstrom destillierbar.
2320	DRP. 45 549 — Ann. 247, 360 Ch.Ztg.1912, 1021	1, 5-Diaminonaphthalin: 1, 5-Dioxynaphthalin mit wässrigem Ammoniak unter Druck auf 300° erhitzen. Weiße bis rötliche Nadeln vom Sch.-P. 190°. Die wässrige Lösung der Base wird mit Eisen- chlorid zunächst stark blauviolett, dann erfolgt Fällung.
2321	DRP. 45 788	1, 6-Diaminonaphthalin: Nach Ann. 247, 263 aus 1, 6-Dioxy- naphthalin mit Ammoniak unter Druck. Oder nach Ber. 25, 2080 durch Reduktion des 1-Nitro-6-aminonaphthalins , das selbst als Hauptprodukt bei der Nitrie- rung von 2-Naphthylamin in Schwefelsäure (66°) entsteht. Weiße Nadeln, Sch.-P. 77,5°. Die wässrige Lösung fluoresciert blau, Eisenchlorid oder Chlorkalk erzeugen dunkelviolett- braune Färbungen. — 1, 7-Diaminonaphthalin gewinnt man nach Ber. 25, 2082, vgl. Ber. 23, 2546; 1, 8-Diaminonaphthalin nach Ann. 247, 263 aus 1, 8-Dioxynaphthalin und Ammoniak unter Druck.

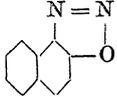
2322	DRP. 73 076 Ber. 27, 764	2, 3-Diaminonaphthalin: 2, 3-Dioxynaphthalin mit Ammoniak unter Druck auf hohe Temperaturen erhitzten. Grauweiße Blättchen vom Sch.-P. 191°. Oxydationsmittel erzeugen in der wässrigen Lösung der Base braune Niederschläge. — Liefert nach Ber. 38, 266 mit 2 Mol. Benzaldehyd
		$C_{10}H_6 \begin{cases} NH \cdot N = CH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot N = CH \cdot C_6H_5 \end{cases}$
		mit einem 3. Mol. Glyoxalinderivate der Zusammensetzung
		$C_{10}H_6 \begin{cases} N-N:CH \cdot C_6H_5 \\ CH \cdot C_6H_5 \\ N-N:CH \cdot C_6H_5 \end{cases}$
2323	DRP. 57 023	2, 6-Diaminonaphthalin: 2-Aminonaphthalin-8-sulfosäure in schwefelsaurer Lösung nitrieren, die erhaltene Nitroaminosulfosäure reduzieren und die Sulfogruppe abspalten. Oder nach
2324	DRP. 45 788 Ber. 26, 3033	aus 2, 6-Dioxynaphthalin mit Ammoniak unter Druck. Krystallisiert aus Wasser in farblosen Blättchen vom Sch.-P. 216°—218°. Eisenchlorid färbt in der Kälte grün, beim Erwärmen blau.
2325	DRP. 45 788	2, 7-Diaminonaphthalin: Aus 2, 7-Dioxynaphthalin mit Ammoniak unter Druck, oder mit Chlorcalciumammoniak nach Ber. 22, 1384 bei 260°—270°. — Die Alkyldiaminonaphthylamine: Äthyl-1, 4-diaminonaphthalin erhält man nach Ann. 243, 312 durch Reduktion des 4-Nitroso-1-äthyl-naphthylamins. — 4-Amino-1-dimethylnaphthylamin gewinnt man nach Ber. 21, 3124 durch Reduktion des Nitrosodimethyl-1-naphthylamins. Vgl. Ber. 24, 2470.
2326	Anm. D. 6503 Kl. 12; 26. 11. 94 Dahl	2-(4-) Amino-1-acetylaminonaphthalin  = C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O = 200. 1-Acetylaminonaphthalin mit der 3-fachen erforderlichen Menge Salpetersäure (30 bis 60%) unter 10° nitrieren, das Gemisch der zwei isomeren Nitroderivate reduzieren und mit 1/2 Mol. Schwefelsäure das 4-Amino-1-acetylaminonaphthalin oder mit 1 Mol. Salzsäure das 2-Amino-1-acetylaminonaphthalin fällen.
2327	DRP. 289 290	1, 5-Diaminonaphthalin-Pyrazolonderivate  Wie [1212] aus diazotiertem 1, 5-Diaminonaphthalin über das Hydrazin. Das erhaltene Dipyrazolon schmilzt unter Zersetzung bei 268°.
2328	DRP. 74 391 E. P. 11 046/91	1-Naphthochinondichloridiimid  = C ₁₀ H ₆ N ₂ Cl ₂ = 225. 0° kalte Lösungen von 230 T. 1, 4-Naphthylendiaminchlorhydrat in 6000 T. Wasser und von unterchlorigsaurem Salz (220 T. wirksames Chlor) vereinigen, den weißen Niederschlag filtrieren, waschen, trocknen. Aus Benzol lange, blaßgelbe Nadeln, Sch.-P. 142° bis 143°. In konz. Schwefelsäure rotbraun löslich, mit Wasser unverändert fällbar. In Wasser unlöslich. Vgl.
2329	DRP. 84 504	Oxydation des 1, 4-Naphthylendiamins mit Chlorkalk.

d) N—O.

1 NO—2 OH	2330	5 NH·COCH ₃ —2 OH	2343
1 NO ₂ —2 OH	2331, 2332	5 N(COCH ₃)(COCH ₃)—2 OH	2343
1 NO ₂ —4 (2) OR	2332, 2333	1 N(R) ₂ —OH	2349, 2350
NH ₂ —OH	551, 2334—2344	N(R) ₂ —OR	2349
1 NH ₂ —2 (4) OR	2345	2 N(CH ₃) ₃ ·Cl—7 OH	2350
1 NH ₂ —2 O·CH ₂ ·COOH	2346	1 [N ₂ Cl—2 OH] Anhydr.	2351
1 NH·COCH ₃ —3 (4) OH	2347, 2348		

2330	DRP. 25 469 Ber. 8, 1023; 18, 704; 21, 391	1-Nitroso-2-naphthol  = C ₁₀ H ₇ NO ₂ = 173. Wie [573] aus 20 T. Zinksulfat, 4,8 T. Na-Nitrit, 200 T. Wasser und 10 T. feinverteiltem 2-Naphthol bei 60°—70°.
2331	DRP. 116 790	1-Nitro-2-naphthol  = C ₁₀ H ₇ NO ₃ = 189. Wie [577] aus 1-Nitronaphthalin.
2332	DRP. 117 731	1, 4-Nitronaphthol: 10 T. Chlornitronaphthalin mit 10 T. Soda, 50 T. Alkohol und 150 T. Wasser 20 St. unter Druck auf 150°—155° erhitzen, vom Harz filtrieren, Filtrat mit Säure fällen. — 1, 4-Nitronaphtholäthyläther: Die konzentrierte wässrige Lösung von 1,9 T. Ätznatron in die kochende Lösung von 1, 4-Chlornitronaphthalin in 50 T. Alkohol eintropfen lassen, 1/2 St. kochen, Sprit abdestillieren und das Produkt aus Alkohol umkrystallisieren. — Ebenso 1, 4-Nitronaphtholmethyläther vom Sch.-P. 85°—86°.
2333	Anm. C. 2883, Kl. 22. 26. 3. 89 Cassella A. P. 421 640 F. P. 198 074/75	Nitro-1- und 2-naphtholäthyläther  = C ₁₂ H ₁₁ NO ₃ = 215. 17,2 T. 1- bzw. 2-Naphtholäthyläther bei 30°—40° in 50 T. Salpetersäure (40°) eintragen, filtrieren, waschen. Man erhält das Gemenge zweier Isomeren: Eine größere Menge vom Sch.-P. 105° und eine kleinere Menge vom Sch.-P. 80°. Eine Trennung ist nicht immer nötig. — Ebenso: Nitro-2-naphtholmethyläther , Sch.-P. 127°, Nitro-2-naphtholamyläther , Sch.-P. 58°, und Nitro-2-naphtholbenzyläther , Sch.-P. 141°.
2334	DRP. 30 889 und DRP. 55 059 Ber. 25, 2079 28, 1952	Aminooxynaphthaline  } = C ₁₀ H ₉ NO = 159. 1-Amino-3-oxynaphthalin: 1-Aminonaphthalin-3-sulfosäure bei 250°—260° mit Ätzalkali verschmelzen. Sch.-P. 185° unter Schwarzfärbung. Die wässrigen Salzlösungen werden mit Eisenchlorid braun gefärbt. Die alkalischen Lösungen sind luftempfindlich.
2335	DRP. 49 448	1-Amino-5-oxynaphthalin: 1-Aminonaphthalin-5-sulfosäure mit Ätznatron bei 250° verschmelzen. Die Lösung des salzsauren Salzes gibt mit Chromat einen braunschwarzen Niederschlag.
2336	DRP. 69 458 Ber. 25, 2082	1-Amino-6-oxynaphthalin: 1-Aminonaphthalin-7-sulfosäure mit Ätzalkalien bei 250° verschmelzen. Farblose Krystalle vom Sch.-P. 206°, sublimierbar, die wässrigen Lösungen der Salze fluorescieren violett.
2337	DRP. 55 404 DRP. 54 662 DRP. 62 289 DRP. 73 381	1-Amino-8-oxynaphthalin: 1-Aminonaphthalin-8-sulfosäure bei 230° mit Ätznatron verschmelzen oder 1, 8-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure mit verdünnten Mineralsäuren unter Druck auf 140° erhitzen. Sch.-P. 95°—97°. Eisenchlorid gibt in der Lösung einen dunkelgrünen, Chromsäure einen braunen Niederschlag. Die hellgrüne ammoniakalische Lösung oxydiert schnell an der Luft.
2338	DRP. 73 076	2-Amino-3-oxynaphthalin: 2, 3-Dioxynaphthalin mit Ammoniak unter Druck auf 140° erhitzen. Sch.-P. 234°. Vgl. Ber. 27, 763.
2339	Anm. F. 7372 16. 2. 94 Elberfeld	2-Amino-5-oxynaphthalin: 2-Aminonaphthalin-5-sulfosäure mit Ätznatron bei 260°—270° verschmelzen (Ber. 26, 3034).
2340	DRP. 47 816	2-Amino-7-oxynaphthalin: 2-Aminonaphthalin-7-sulfosäure mit Ätzalkali bei 260°—300° verschmelzen oder nach
2341	DRP. 55 059	aus 2, 7-Dioxynaphthalin mit Ammoniak unter Druck. Aus Sprit weiße Krystalle, die bei 200° sintern und unter Zersetzung sublimieren [2439].

2342	Anm. F. 7335 2. 2. 94 Elberfeld	2-Amino-8-oxynaphthalin: 2-Aminonaphthalin-8-sulfosäure bei 260°—270° mit Ätzalkali verschmelzen. Sch.-P. 158°.
2343	DRP. 173 522 E. P. 22 412/04 F. P. 359 064 — Ber. 19, 902	Gut trockenes 2, 7-naphtholsulfosaures Natrium mit 1 1/3—2 T. Natriumamid und Naphthalin verrieben in ein 200°—300° heißes Gefäß eintragen, Temperatur 1—2 St. halten, Naphthalin abtreiben, neutralisieren und das in Wasser schwer lösliche 2, 7-Aminonaphthol abscheiden. (Dibenzoyl-2, 7-aminonaphthol schmilzt bei 187°). — Ebenso: 1, 5- und 1, 8-Aminonaphthol (Dibenzoyl-1, 5-aminonaphthol , Sch.-P. 273°). — 5, 2-Aminonaphthol (Sch.-P. 185°) entsteht beim Verschmelzen von 2, 6- oder 2, 8-Naphtholsulfosäure mit Natriumamid ebenfalls unter Eliminierung der Sulfogruppe unter gleichzeitiger Umlagerung. Monoacetyl-5, 2-aminonaphthol , Sch.-P. 218°; Diacetyl-5, 2-aminonaphthol , Sch.-P. 186°; Monobenzoyl-5, 2-aminonaphthol , Sch.-P. 153°; Dibenzoyl-5, 2-aminonaphthol , Sch.-P. 223°. Nach
2344	Zus. DRP. 181 333 F. P. 359 064 Zus.	wird nach derselben Methode die Aminogruppe in nichtsulfiertes 1- oder 2-Naphthol eingeführt, und es resultieren so 1, 5- bzw. 1, 6-Aminonaphthol . Um Natriumamid zu sparen, geht man vom Naphtholnatrium der Naphthalinsulfosäureschmelze aus. — Statt Naphthalin auch Chinolin, Paraffin oder kein Verdünnungsmittel verwendbar, in letzterem Falle bei 200°—210° verschmelzen.
2345	Anm. C. 2883, Kl. 22 26. 3. 89 Cassella A. P. 421 640 F. P. 198 074—75	1-Amino-2-naphtholäthyläther  = C ₁₂ H ₁₃ NO = 187. 108 T. [2333] in 300 T. Sprit lösen, + 180 T. Eisenpulver, allmählich + 350 T. Salzsäure (20°). Wenn reduziert, den Sprit abdunsten, Rückstand mit 2000 T. Wasser kochen, heiß filtrieren; kalt kristallisiert das salzsaure Salz der Base in farblosen Nadeln aus. Sulfat auch schwer löslich. Sch.-P. 50°. Destilliert unzersetzt bei 300°. In Sprit oder Äther leicht mit violetter Fluoreszenz löslich. — 1-Amino-4-äthoxynaphthalin schmilzt bei 96°.
2346	DRP. 58 614	1-Amino-2-oxyeisigsäurenaphthalin  = C ₁₂ H ₁₁ NO ₃ = 217. 2-Naphthoxylessigsäure nitrieren, die Nitroverbindung reduzieren und das erhaltene Anhydrid der Aminonaphthoxylessigsäure mit Natronlauge kochen. Die Säure bildet bräunliche Krystalle und geht leicht in das weiße Anhydrid über, das bei 200°—205° schmilzt.
2347	DRP. 77 802	1-Acetylamino-3-naphthol  = C ₁₂ H ₁₁ NO ₂ = 201. 1 T. Aminonaphthol, suspendiert in 3 T. Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid versetzen, die Krystalle absaugen und mit verdünnter Essigsäure waschen.
2348	DRP. 90 596	1-Acetylamino-4-naphthol: 10 T. trockenes salzsaures 1-Amino-4-naphthol mit 5 T. entwässertem Acetat, 5 T. Essigsäureanhydrid und 10 T. Eisessig übergießen, nach Beendigung der unter starker Erwärmung verlaufenden Reaktion die Flüssigkeiten im Vakuum abdestillieren, das rückständige Naphthaacetol mit Wasser waschen, aus Wasser umkrystallisieren, Sch.-P. 187°.
2349	DRP. 50 142 Zusatz zu DRP. 47 816	Dimethyl-1-aminonaphthol  = C ₁₂ H ₁₃ NO = 187. 10 T. Dimethyl-1-naphthylaminmonosulfosäure oder ihr Na-Salz mit 20 T. Ätznatron und 10 T. Wasser etwa 1/2 St. auf 280°—290° erhitzen, bis Probe mit Salzsäure keine unveränderte Sulfosäure mehr ausscheidet. In 60 T. Wasser lösen, mit Salzsäure teilweise neutralisieren, filtrieren, Filtrat schwach ansäuern, mit Soda fällen, filtrieren, trocknen. Aus Schwefelkohlenstoff allein oder mit Ligroin Tafelchen, aus Chloroform Nadeln. Sch.-P. 112°. Das salzsaure Salz kristallisiert aus der alkalischen, konz. wässerigen Lösung beim Füllen mit Salzsäure.

2350	DRP. 90 310	<p style="text-align: center;">2-Trimethylammonium-7-naphthol</p> <p style="text-align: center;"> $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl} = \text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NOCl} = 288.$</p> <p>2, 7-Aminonaphthol in alkalischer Spritlösung mit Chlormethyl im Autoklaven auf 110° erhitzen. Sprit abdestillieren, Rückstand verdünnen, filtrieren, Filtrat direkt zur Farbstoffbildung verwenden, oder einengen, bis große farblose Blätter auskrystallisieren. — Oder: 2-Naphtholsulfosäure F [2434] mit wässrigem Dimethylamin im Autoklaven auf 220° erhitzt gibt Dimethyl-2-naphthylamin-7-sulfosäure, die mit Alkali verschmolzen 2-Dimethylamino-7-naphthol gibt, an die man Jod- oder Chlormethyl anlagert.</p>
2351	<p>DRP. 172 446 Zusatz zu DRP. 171 024</p> <p>Lit. wie [2565]</p>	<p style="text-align: center;">Diazonaphtholanhydrid</p> <p style="text-align: center;"> $= \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O} = 170.$</p> <p>Wie [2559]. — Z. B.: 20 T. salzsaures 2-Amino-1-naphthol in 1500 T. Wasser lösen, langsam eine Lösung von 8 T. Nitrit und 5 T. Kupfervitriol in 500 T. Wasser zufließen lassen. Wenn die vorübergehend erscheinende dunkle Fällung verschwunden ist, krystallisiert der Diazokörper in gelbgrauen Krystallen aus (bzw. wird ausgesalzen). Auf 80° erwärmen, die erhaltene Lösung filtrieren, das Filtrat abkühlen, die gelben Krystalle des Naphthalin-2, 1-diazoxydes filtrieren und mit Salzwasser waschen. — Sehr lichtempfindlich. Trocken explosiv.</p>

e) N—S.

1 NH ₂ —4 SO ₂ H	158	1 NH ₂ —4 SO ₂ H	2387
1 NH ₂ —SO ₃ H	2352—2366	2 NH ₂ —COCH ₃ —SO ₂ Cl	2388
2 NH ₂ —SO ₃ H	2367—2383	1 N(R) ₂ —3 (4) SO ₃ H	623, 2389
NH ₂ R—SO ₃ H	623, 2263, 2384, 2385	2 NR ₂ —7 SO ₃ H	2350
NH ₂ ·COCH ₃ —SO ₃ H	2386		

2352	<p>DRP. 56 563</p> <p>Ann. 275, 225</p>	<p style="text-align: center;">1-Aminonaphthalinsulfosäuren</p> <p style="text-align: center;"> $\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_3\text{S} = 223.$</p> <p>1-Aminonaphthalin-2-sulfosäure (γ-Säure): Man erhitzt naphthionsaure Salze (nach DRP. 72 833) zweckmäßig unter Zusatz eines Verdünnungsmittels, z. B. Naphthalin auf 200°—250° oder nach</p>
2353	DRP. 75 319 u. DRP. 77 118	1-Naphthylamin mit aromatischen Aminosulfosäuren auf 150°—230° oder nach
2354	DRP. 79 132	1-naphthylsulfaminsaure Salze auf 170°—240°. Die Lösung der Säure gibt mit Eisenchlorid einen moosgrünen Niederschlag. Oder nach
2355	DRP. 72 833	20 T. scharf getrocknetes naphthionsaures Natrium mit 40—60 T. Naphthalin 2—3 St. sieden, kalt verdünnen, das Naphthalin mit Dampf abtreiben, den Rückstand auf 150—200 T. verdünnt neutralisieren, aufkochen, filtrieren und die Aminonaphthalinsulfosäure aussalzen.
2356	DRP. 64 979	1-Aminonaphthalin-3-sulfosäure: Abspaltung einer Sulfogruppe aus Aminonaphthalin-3, 8-disulfosäure mittels 75-prozentiger Schwefelsäure. Vgl. Ber. 19, 2179 und 26, 3032. — Oder nach
2357	DRP. 248 527	aus 1-Naphthylamin-3, 8-disulfosäure in alkalischer Lösung durch Elektrolyse mit einer amalgamierten Blei- oder nach
2358	Zus. DRP. 251 099	einer Zink- oder sonstigen amalgamierten Metallkathode und einer Eisenanode. — Ebenso auch andere Naphthylaminsulfosäuren aus den Di- oder Trisulfosäuren [2591].
2359	DRP. 72 336	1-Aminonaphthalin-4-sulfosäure (Naphthionsäure): 1-Chlor-naphthalin-4-sulfosäure mit Ammoniak unter Druck auf 200°—210° erhitzen. Die Lösungen der Säure und ihrer Salze fluorescieren blau, die letzteren werden mit Eisenchlorid lehmfarbig gefällt, der Niederschlag löst sich beim Kochen dunkel auf [2591].

2360	DRP. 40 571 Ber. 20, 3162	1-Aminonaphthalin-5-sulfosäure (Laurentsche Säure): 1-Naphthalinsulfosäure nitrieren, das Gemenge der erhaltenen beiden Nitrosulfosäuren reduzieren und die Na-Salze der entstandenen beiden Aminosulfosäuren trennen; das schwerer Lösliche ist das Salz der 1, 8-Sulfosäure, das leichter Lösliche jenes der vorliegenden. Oder nach
2361	DRP. 42 874 Ber. 20, 2940	1-Acetonaphthalid in der Kälte mit Oleum (20%) sulfieren (wobei relativ viel 1, 4-Säure entsteht). Oder nach
2362	DRP. 72 336 Anm. C. 3311 27. 5. 90 Grünau	1-Chlornaphthalin-5-sulfosäure mit Ammoniak unter Druck auf 200° bis 210° erhitzen oder schließlich nach aus der 1-Aminonaphthalin-2, 5-disulfosäure mittels 60—70-prozentiger Schwefelsäure bei 100° eine Sulfogruppe abspalten. Die Lösungen der Säure fluorescieren grün.
2363	Anm. H. 7291 19. 8. 87 Hirsch	1-Aminonaphthalin-6-sulfosäure: Naphthionsäure mit Schwefelsäure (66°) auf 120°—130° erhitzen. Die Lösung der Säure wird mit wenig Eisenchlorid intensiv blau.
2364	DRP. 62 634 Ber. 21, 3260	1-Aminonaphthalin-7-sulfosäure: 1-Aminonaphthalin-2, 7-disulfosäure mit Wasser auf 230° erhitzen. Die Lösung der Säure wird mit Eisenchlorid blau, bei Essigsäurezusatz rot.
2365	DRP. 40 571 Ber. 20, 3162 Ann. 275, 274	1-Aminonaphthalin-8-sulfosäure (Schöllkopfsche Säure): Die durch Nitrieren von 1-Naphthalinsulfosäure erhaltenen beiden Nitrosulfosäuren reduzieren und das Gemenge der Aminosulfosäuren über die Na-Salze trennen. Das schwerer lösliche ist jenes der 1, 8-Säure. Mit wenig Eisenchlorid wird die kaltgesättigte Lösung der Säure violett, im Überschuß des Oxydationsmittels mißfarbig.
2366	DRP. 287 756	1 T. Naphthalin-2-sulfosäure, 4 T. Schwefelsäure (66°), 1 T. Ferrosulfat und 0,5 T. Hydroxylaminsulfat langsam auf 120° erwärmen, einige Zeit stehenlassen, auf 150° erhitzen, nach Beendigung der heftigen Reaktion kalt verdünnen, auskalken, mit Soda umsetzen und die Lösung der Natriumsalze der isomeren Aminonaphthalinsulfosäuren auskristallisieren lassen.
2367	DRP. 74 688 und DRP. 78 603	2-Aminonaphthalinsulfosäuren  } SO ₃ H. 2-Aminonaphthalin-1-sulfosäure: 2-Oxynaphthalin-1-sulfosäure mit starkem Ammoniak unter Druck auf 220°—230° erhitzen. Die Lösung des reinen Salzes fluoresciert nicht, zum Unterschied von der Lösung des 2-aminonaphthalin-4-sulfosäuren Natrons, die violett fluoresciert.
2368	DRP. 29 084 Ber. 22, 721	2-Aminonaphthalin-5-sulfosäure: 1 T. 2-Naphthylamin und 3 T. Oleum (20%) kurze Zeit auf 85° erwärmen, das erhaltene Gemenge von 70% 2-Aminonaphthalin-5-sulfosäure und 30% 2-Aminonaphthalin-8-sulfosäure als Na-Salze mit Sprit auskochen, den spritlöslichen Teil in die Ba-Salze verwandeln und die 2, 5-Säure aus dem leichter löslichen Teil dieser Ba-Salze abscheiden. Ähnlich trennt man das nach
2369	DRP. 32 276	durch mehrtägiges Behandeln von 1 T. schwefelsaurem Naphthalin und 3 T. Schwefelsäure (66°) bei 15°—20° erhaltene Gemenge der beiden Säuren, wobei es genügt, dem Säuregemenge mit Sprit das leichtlösliche Na-Salz der 2, 5-Säure zu entziehen. Oder nach
2370	DRP. 20 760 und DRP. 29 084 Anm. K. 5732 29. 8. 87 Kinzelberger	durch 6-stündiges Erhitzen von 1 T. 2-Naphthylamin und 3 T. Schwefelsäure (66°) auf 100°. Es entsteht ein Gemenge von 40% 2, 5-, 50% 2, 8- und etwa 10% 2, 6- und 2, 7-Säure. Schließlich kann man die 2, 5-Säure auch erhalten nach durch mehrtägige Behandlung von Acet-2-aminonaphthalin mit der 5-fachen Menge Schwefelsäure (66°) bei 20°—30°. Vgl. auch DRP. 64 859. Die Lösungen der Salze fluorescieren rotblau. — 2-Aminonaphthalin-4-sulfosäure siehe [2591].

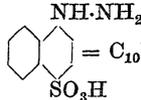
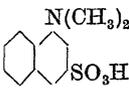
2371	DRP. 22 547 — Ber. 20, 1427 Anm. L. 3205 19. 6. 85 Liebmann	2-Aminonaphthalin-6-sulfosäure (Brönnersche Säure): Schäfers 2-Naphtholsulfosäure längere Zeit mit wässrigem Ammoniak im Autoklaven auf 180° erhitzen (vgl. DRP. 27 378) oder nach molekulare Mengen 2-Naphthylamin und Schwefelsäure auf 200°—210° erhitzen oder nach
2372	DRP. 39 925 und DRP. 41 505	2-Naphthylamin mit Schwefelsäure (66°) auf 150° und mehr erhitzen und das Gemenge der 2-Aminonaphthalin-6- und -7-sulfosäure aus lauwarmem Wasser umkrystallisieren, wobei erstere schwerer löslich zurückbleibt. Vgl. Ber. 20, 1428. — Dasselbe Gemenge der beiden Säuren erhält man nach
2373	DRP. 42 272 und	durch Erhitzen von 2-Aminonaphthalin-5- und -8-sulfosäure mit Schwefelsäure (66°) auf 160°. Vgl. Ber. 20, 3354. — Schließlich gewinnt man die 2, 6-Säure nach
2374	DRP. 42 273	
2375	DRP. 20 760 und	durch Erhitzen von 2-Naphthylamin mit Schwefelsäure (66°) auf mehr als 100°, da bei 100° vorliegende Säure neben gleichzeitig gebildeter 2-Aminonaphthalin-8-, -5- und wenig -7-sulfosäure nur in geringer Menge entsteht. Die Lösung der Säure fluoresciert blau. Vgl. Ber. 22, 721.
2376	DRP. 29 084	Vgl. die Trennung nach [2376].
2377	DRP. 43 740	2-Aminonaphthalin-7-sulfosäure: 2-Oxynaphthalin-7-sulfosäure mit Ammoniak (20%) und Naphthalin-2, 7-disulfosäure mit Natronlauge und Ammoniak unter Druck auf 250° erhitzen. Vgl. Ber. 20, 1432 und 2907.
2378	DRP. 39 925 und DRP. 41 505	2-Naphthylamin mit Schwefelsäure (66°) auf mehr als 150° erhitzen, wobei ein Gemenge von 2, 6- und 2, 7-Säure entsteht, das durch Umkrystallisieren aus lauwarmem Wasser getrennt wird. Die 2-Aminonaphthalin-6-sulfosäure ist schwerer löslich. Oder nach
2379	DRP. 42 272 und DRP. 42 273 Anm. K. 5732 29. 8. 87 Kinzelberger	durch Erhitzen von 2-Aminonaphthalin-5- und -8-sulfosäure mit Schwefelsäure (66°) auf 160°, wobei ebenfalls ein Gemenge von 2, 6- und 2, 7-Sulfosäure entsteht. Nach erhält man die 2, 7-Sulfosäure auch durch Eintragen von Acet-2-naphthylamin in 140° heißer Schwefelsäure (66°) und Weitererhitzen auf 150°—160°. Die Lösungen der Salze fluorescieren rotviolett.
2380	DRP. 20 760 von 2-Aminonaphthalin-8-sulfosäure (50%), 2, 5-Sulfosäure (40%), 2, 6-Sulfosäure (10%) und sehr wenig 2, 7-Sulfosäure, wobei mit Steigerung der Temperatur die Menge der 2, 8-Säure zunimmt. Man trennt das erhaltene Gemenge nach DRP. 29 084 oder nach	2-Aminonaphthalin-8-sulfosäure: Durch Erhitzen von 2-Naphthylamin mit Schwefelsäure (66°) auf 100° erhält man ein Gemenge
2381	DRP. 32 271	über die Ca-Salze, wobei die ersten Krystallisationen die 2, 8-Säure verunreinigt mit 2, 6-Säure enthalten. Gemenge der 2, 5- und 2, 8-Säure von verschiedenem Gehalt erhält man auch nach
2382	DRP. 32 276 und DRP. 29 084	durch verschieden lange Einwirkung von Schwefelsäure (66°) oder Oleum (20%) auf 2-Naphthylamin. Die Lösungen der Säure fluorescieren blau [2591].
2383	DRP. 64 859	Ein Gemenge von 2-Naphthylamin und 2-Naphtholsulfosäure erhält man durch vierstündiges Erhitzen einer Lösung von 1 T. Dinaphthylamin und 4 T. Schwefelsäure (66°) auf 100°—105°. Die mit der dreifachen Menge gesättigter Kochsalzlösung gefällte rohe 2-Dinaphthylamindisulfosäure wird dann mit verdünnten Mineralsäuren in jenes Gemenge gespalten.

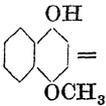
2384

DRP. 41 506

Alkylaminonaphthalinsulfosäuren  $\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S} = 251.$

Durch Behandeln von 2-aminonaphthalinsulfosäuren Salzen mit Alkylhalogeniden oder nach

2385	DRP. 70 349 DRP. 71 158 DRP. 71 168 DRP. 45 940 DRP. 53 649 DRP. 57 370 DRP. 38 424	durch Erhitzen von Oxy- oder Aminonaphthalinsulfosäuren mit aromatischen Aminen und deren salzsauren Salzen auf etwa 200°, bzw. durch Sulfierung von Phenyl-, Toly- usw. -aminonaphthalinen mit konz. Schwefelsäure. Nur die Salze der 1, 3-, 1, 7- und 1, 8-Säure sind leichtlöslich. Z. B.: 100 T. 2-naphthylamin- δ -sulfosaures Natrium in 800 T. Wasser lösen, mit 24 T. Chlor- oder 40 T. Brom- oder 54 T. Jodäthyl oder äthylschwefelsaurem Natron im verbleiten Autoklaven einige Stunden auf 100°–110° erhitzen. Freie äthylierte δ -Säure (leicht in heißem Wasser löslich) filtrieren. — Ebenso Methyl-2-naphthylamin-δ-sulfosaure .												
2386	DRP. 129 000	Acetylnaphthylaminsulfosäuren: Z. B. 15 T. naphthionsaures Natron in wässriger Lösung bei 60°–70° mit 7 T. Essigsäureanhydrid versetzen, kalt aussalzen, mit Salzsäure die Acetylnaphthionsäure in Freiheit setzen. — Ebenso die Acetylderivate anderer Naphthylaminmono- und -disulfosäuren.												
2387	DRP. 40 745 F. P. 183 805	1-Hydrazinnaphthalin-4-sulfosäure  = $C_{10}H_{10}N_2O_3S = 238$. Wie [629] aus Naphthionsäure.												
2388	DRP. 292 357	Acetnaphthylaminsulfochlorid  = $C_{12}H_{10}O_3NSCl = 184$. Acet-2-naphthalid unter Eiskühlung in die 10-fache Menge Chlorsulfonsäure einrühren, nach 2–3 St. auf Eis gießen, Produkt absaugen, waschen und bei mäßiger Temperatur trocknen. Aus Benzol weißes Pulver vom Sch.-P. 192°.												
2389	DRP. 50 142 Ber. 21, 3128	1-Dimethylaminonaphthalin-3- oder -4-sulfosäure  = $C_{12}H_{13}NO_3S = 251$. Dimethyl-1-naphthylamin mit Schwefelsäure (66°) oder schwachem Oleum auf 150° erhitzen. Die alkoholische Lösung der Sulfosäure fluoresciert grün.												
f) 0–0.														
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tbody> <tr> <td style="width: 50%;">OH–OH</td> <td style="width: 20%;">2390–2401</td> <td style="width: 30%;">2 OH–7 O·CH₂·COOH</td> <td style="width: 10%;">2407</td> </tr> <tr> <td>OH–O·R</td> <td>2402–2406</td> <td>7 OH–2 O·CH₂·NR₂</td> <td>148</td> </tr> <tr> <td>OR–OR</td> <td>2404</td> <td>1:O–2:O (Derivate)</td> <td>23, 648, 2408</td> </tr> </tbody> </table>			OH–OH	2390–2401	2 OH–7 O·CH ₂ ·COOH	2407	OH–O·R	2402–2406	7 OH–2 O·CH ₂ ·NR ₂	148	OR–OR	2404	1:O–2:O (Derivate)	23, 648, 2408
OH–OH	2390–2401	2 OH–7 O·CH ₂ ·COOH	2407											
OH–O·R	2402–2406	7 OH–2 O·CH ₂ ·NR ₂	148											
OR–OR	2404	1:O–2:O (Derivate)	23, 648, 2408											
2390	DRP. 87 429 Über Dioxynaphthalinderivate siehe die wichtige Arbeit in J.pr.Chem.1916,1	Dioxynaphthaline  } $\frac{OH}{OH} = C_{10}H_8O_2 = 160$. 1, 3-Dioxynaphthalin: 2-Amino-4-oxynaphthalin-8- oder -1, 3-dioxynaphthalin-5-monosulfosäure mit verdünnten Mineralsäuren unter Druck auf 225° erhitzen. Sehr leicht löslich, Sch.-P. 124°. — Nach												
2391	DRP. 90 096	erhitzt man die Gelbsäure (DRP. 79 054) oder deren durch Erhitzen mit verdünnten Säuren auf 210° erhaltene Monosulfosäure mit 5 T. Schwefelsäure (5%) 6 St. auf 235°, verdünnt, filtriert und äthert die kalte Lösung zur Gewinnung des Naphthoresoreins aus. — 1, 4-Dioxynaphthalin: Nach Ann. 167, 359; Ber. 17, 3025 durch Reduktion von 1-Naphthochinon, Sch.-P. 176°.												
2392	DRP. 41 934	1, 5-Dioxynaphthalin: Naphthalin-1, 5-disulfosäure mit Ätzalkali verschmelzen. Sublimierbare, in Wasser schwerlösliche Verbindung, Sch.-P. 250°–260°. — Vgl. J. pr. Chem. 1916, 1; 1918, 261.												
2393	DRP. 45 229 J. pr. 39, 316 Ber. 26, 3034	1, 6-Dioxynaphthalin: 2-Naphthalinmonosulfosäure bei niedriger Temperatur mit Oleum sulfieren und die erhaltene Naphthalindisulfosäure mit Ätzalkalien verschmelzen. Schwerlösliche Krystalle; aus Benzol, Sch.-P. 135°.												

2394	DRP. 53 915 — DRP. 55 414 Ann. 241, 372	1, 7-Dioxynaphthalin: 2-Oxynaphthalin-8-sulfosäure mit Alkalien verschmelzen. Seine Lösung färbt sich an der Luft braun, mit Eisenchlorid entsteht ein dunkelblauer Niederschlag.
2395	DRP. 67 829	1, 8-Dioxynaphthalin: 1, 8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure mit verdünnten Mineralsäuren unter Druck erhitzen (vgl. Ber. 27, 2143 und Anm. A. 4028 vom 1. 9. 94, Berlin) oder nach
2396	Anm. F. 7311 18. 9. 92 Höchst	durch Erhitzen von 1-Aminonaphthalin-8-sulfosäure mit wässrigen Alkalien unter Druck (vgl. Ann. 247, 356) oder nach
2397	DRP. 80 668 Sch.-P. 140°, gibt Niederschlag.	durch Erhitzen der 1-Amino-8-oxynaphthalin-4, 5 (?)-disulfosäure mit Schwefelsäure (20%) unter Druck auf 200°. Schwerlösliche Nadeln, mit Eisenchlorid in saurer Lösung einen weißen, bald grün werdenden Niederschlag.
2398	DRP. 57 525	2, 3-Dioxynaphthalin: 2, 3-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure zur Abspaltung der Sulfogruppe mit Alkalien bei 320° verschmelzen oder mit verdünnten Mineralsäuren unter Druck erhitzen. Nach
2399	DRP. 73 076 Ber. 27, 762	ebenso durch Erhitzen von 2-Amino-3-oxynaphthalin-6-sulfosäure mit verdünnter Mineralsäure auf 180°—200°. Farblose, schwerlösliche Krystalle vom Sch.-P. 160°. Eisenchlorid gibt Blaufärbung bzw. einen blauen Niederschlag. — 2, 5-Dioxynaphthalin siehe [2506].
2400	DRP. 72 222 Ann. 241, 369	2, 6-Dioxynaphthalin: 2, 6-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure mit verdünnter Mineralsäure kochen. Schwerlösliche Blätter vom Sch.-P. 215° bis 216°, die alkalische Lösung bräunt sich an der Luft, mit Eisenchlorid entsteht ein gelblichweißer Niederschlag.
2401	Anm. F. 7243 16. 12. 93 Elberfeld	2, 7-Dioxynaphthalin: 2, 7-Dioxynaphthalin-3, 6-disulfosäure mit Schwefelsäure (20%) unter Druck auf 200° erhitzen. Sch.-P. 186°, zum Teil unter Zersetzung sublimierbar.
2402	DRP. 91 234	Monalkyldioxynaphthaline  = C ₁₁ H ₁₀ O ₂ = 174. Wie [2407] aus Dioxynaphthalin, Alkali und Halogenalkyl. Krystallinisch erstarrende Öle.
2403	DRP. 103 146	Wie [864] aus Aminonaphtholäthern.
2404	DRP. 133 459 M. f. Ch. 1902, 513	80 T. 2, 3-Dioxynaphthalin in 300 T. Sprit lösen, mit 65 T. Dimethylsulfat und einer höchst konz. wässrigen Lösung von 20 T. Ätznatron 2—3 St. unter Rückfluß kochen, kalt mit Wasser verdünnen, mit Natronlauge stärker alkalisch machen, Sprit zum größten Teil abgedestillieren, den abgeschiedenen 2, 3-Dioxynaphthalindimethyläther absaugen, seine Reste aus der alkalischen Flüssigkeit ausäthern, die zurückbleibende wässrige Lösung ansäuern und mit Dampf den Monomethyläther übertreiben. Weiße Nadeln vom Sch.-P. 108°.
2405	DRP. 173 730 E. P. 7287/06 F. P. 364 585 DRP. 176 640 Ann. 244, 72; 257, 42 Ber. 15, 1427	50 T. 1, 4-Dioxynaphthalin in 250 T. methylalkoholischer Salzsäure (18 g HCl in 100 ccm) kalt lösen, 15 St. stehenlassen, den Äther mit Wasser fällen; aus Ligroin oder Benzol farblose Nadeln, Sch.-P. 131°. — Mit 150 T. äthylalkoholischer Salzsäure (3 g HCl in 100 ccm) unter Rückfluß gekocht, erhält man ebenso den Äthyläther, farblose Nadeln, Sch.-P. 104°—105°. — 1, 4-Dioxynaphthalinmonoisomyläther schmilzt bei 98°.
2406	DRP. 234 411	200 T. salzsaures 1-Amino-4-oxynaphthalin (aus 1-Naphtholorange durch Reduktion) mit 2000 T. Methylalkohol im Autoklaven 9—12 St. auf 170°—180° erhitzen, Alkohol abdestillieren, den Rückstand in Natronlauge (10%) warm lösen und in kalte Salzsäure einfiltrieren. — 1, 4-Dioxynaphthalinmonomethyläther krystallisiert aus Ligroin in rötlichweißen Krystallen vom Sch.-P. 131°. Identisch mit [2405] (J. pr. 62, 50). — Ebenso die anderen Äther. Evtl. wird dem Alkylierungsgemisch Salzsäure zugesetzt.

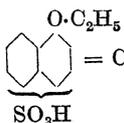
2407	DRP. 91 234	<p style="text-align: center;">2, 7-Oxynaphthoxylessigsäure</p> <p style="text-align: center;">  $\text{O-CH}_2\text{-COOH} = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4 = 218.$ </p> <p>2, 7-Dioxynaphthalin, monochloressigsäures Natrium und Alkali (molekulare Mengen) in wässriger Lösung im Wasserbade erwärmen, filtrieren und das Filtrat mit Mineralsäure fällen.</p>
2408	DRP. 87 900	<p style="text-align: center;">1,2-Naphthochinon-u.-hydrochinon-,sulfo-,oxy-,carboxylderivate</p> <p style="text-align: center;">  $\text{:O} = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2 = 158.$ </p> <p>Reduktion der Nitroverbindungen oder Azofarbstoffe von Dioxynaphthalinen, Dioxynaphthalinsulfo- oder -carbonsäuren, Aminonaphtholen, Naphtholcarbonsäuren und folgende Oxydation der Reduktionsprodukte. Diese Substitutionsprodukte geben reduziert die Hydrochinonderivate. — Di-α-naphthochinon-2-anilido-o-(m,p) carbonsäure-Additionsverbindungen sind in J. pr. Chem. 1914, 447 beschrieben.</p>

g) O—S.

1 OH—SO ₃ H	2409—2426
2 OH—SO ₃ H	2427—2439
OR—SO ₃ H	2440

2409	DRP. 26 012 DRP. 32 964	<p style="text-align: center;">1-Oxynaphthalinsulfosäuren  } SO₃H = C₁₀H₈O₄S = 224.</p>
		<p>1-Oxynaphthalin-2-sulfosäure: 1-Naphthol mit schwachem Oleum in der Kälte sulfieren, das entstandene Gemenge von 1, 2- und 1, 4-Säure durch Auskochen der Na-Salze mit Sprit, in dem nur jenes der 1, 2-Säure ungelöst bleibt, trennen oder nach</p>
2410	Anm. B. 4197 30. 6. 83 Baum	1-Naphthol in Eisessig lösen, mit starkem Oleum unter 75° sulfieren und das Gemenge der Sulfosäuren trennen. Kleine Krystalle vom Sch.-P. über 250°. Die Lösung wird mit Eisenchlorid tiefblau bis rotviolett. Vgl. Ber. 18, 2924; 24, 3476; 25, 1403; Ann. 152, 293; 273, 109.
2411	DRP. 93 305	Zur Herstellung der 2-naphthol-1-sulfosauren Salze des Tetrazodiansidins verfährt man wie in DRP. 92 169 angegeben.
2412	DRP. 57 910	1-Oxynaphthalin-3-sulfosäure: Naphthalin-1, 3-disulfosäure oder 2-Aminonaphthalin-6, 8-disulfosäure mit Ätznatron verschmelzen und im letzteren Falle die Aminogruppe eliminieren oder nach
2413	DRP. 64 979	1-Aminonaphthalin-3, 8-disulfosäure mit Wasser oder verdünnten Säuren unter Druck auf 150°—250° erhitzen bzw. die Aminogruppe auf dieselbe Weise oder über die Diazoverbindung aus der 1-Aminonaphthalin-3-sulfosäure eliminieren. Entsteht ferner nach
2414	DRP. 237 396 E. P. 2355/11 F. P. 429 999	Das Na-Salz der 1-Oxynaphthalin-4-mono- bzw. -2, 4-disulfosäure mit 200 T. Naphthalin 3—4 St. auf 160°—170° erhitzen, Naphthalin mit Dampf abblasen und die Lösung einengen. Das Na-Salz der 1-Oxynaphthalin-2-sulfosäure krystallisiert in beiden Fällen aus. Ausbeute 70 bzw. 79%. — Vgl. Ann. 273, 3 und 107; Ber. 30, 1457.
2415	DRP. 26 012 Anm. D. 1486 9. 3. 83	1-Oxynaphthalin-4-sulfosäure (Neville-Winthersche Säure): Diazonaphthionsäure mit verdünnter Salzsäure verkochen oder nach 1-Naphthol kalt mit schwachem Oleum sulfieren und die gleichzeitig gebildete, in Sprit unlösliche 1, 2-Säure abtrennen oder nach
2416	DRP. 46 307	gleiche Teile naphthionsaures Na und Natronlauge (50%) unter Druck auf 240°—250° erhitzen oder nach

2417	Anm. B. 4197 30. 6. 83 Baum	1-Naphthol in Eisessig lösen, mit starkem Oleum unter 75° sulfieren, wobei zugleich die 1, 4-Mono- und die 1, 2, 4-Disulfosäure entstehen. Mit Schwefelsäure (66°) statt Oleum erhält man bei 50° nur die 2- und 4-Monosulfosäure. Oder nach
2418	DRP. 77 446	1-Chlornaphthalin-4-sulfosäure mit Natronlauge (25%) unter Druck auf 200°—220° erhitzen oder nach
2419	DRP. 80 889	1-Naphtholcarbonat mit Schwefelsäure (66°) bei gewöhnlicher Temperatur sulfieren und die gebildete Carbonatdisulfosäure durch Erwärmen mit Wasser auf 60°—70° verseifen. Leichtlösliche Krystalle, die bei 120° dunkel werden, schnell erhitzt unter Zersetzung bei 170° schmelzen. Eisenchlorid färbt die Lösungen blau, die Färbung wird beim Erhitzen rot. — Vgl. Ind. Ges. Mülhausen 73, 326.
2420	DRP. 88 843	100 T. der 1-Naphtholäthyläthermonosulfosäure mit 120 T. Natronlauge (50%) 8—10 St. unter Druck auf 240° erhitzen. Die Schmelze in heißem Wasser lösen, mit Salzsäure eben ansäuern.
2421	DRP. 109 102	Auch erhaltbar aus den mit schwefliger Säure und 1-Naphthylamin erhaltbaren Verbindungen bei Behandlung mit Alkalien. 32 T. Na-Salz der 1-Naphthylamin-4-sulfosäure mit 20 T. Wasser und 75 T. Bisulfidlösung (40°) 24 St. offen auf 90° erhitzen, die unveränderte Naphthionsäure mit Salzsäure entfernen, das alkalisch gestellte Filtrat bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung kochen, ansäuern und die schweflige Säure wegkochen. — Ebenso 1-Naphthol-6-sulfosäure und 1, 3-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure .
2422	DRP. 41 934	1-Oxynaphthalin-5-sulfosäure: Naphthalin-1, 5-disulfosäure bei 180° mit Ätznatron verschmelzen oder nach
2423	DRP. 77 446	1-Chlornaphthalin-5-sulfosäure mit Natronlauge (8%) auf 240°—250° erhitzen oder nach
2424	Anm. G. 2393 17. 3. 83 Gaess	Diazo-1-aminonaphthalin-5-sulfosäure mit verdünnter Schwefelsäure verkochen. Zerfließliche krystallinische Masse, die bei 110°—120° flüssig wird. Die Alkalilösungen der Säure werden in starker Verdünnung mit Eisenchlorid rotviolett.
2425	Anm. L. 4327 6. 6. 87 Liebmann u. Studer	1-Oxynaphthalin-7-sulfosäure: 1-Naphthol mit Schwefelsäure (66°) bei 130° sulfieren, Ba-Salze der entstandenen Sulfosäuren bilden und diese durch Kochen mit starker Salzsäure unter Rückfluß zersetzen.
2426	DRP. 74 644 Ann. 247, 343	1-Oxynaphthalin-8-sulfosäure: 1-Aminonaphthalin-8-sulfosäure mit Wasser unter Druck auf 200° erhitzen. Leichtlösliche, spröde krystallinische Masse, deren wässrige Lösung mit wenig Eisenchlorid dunkelgrün, weiter gelb, dann rot wird. Sch.-P. 106°—107° ohne Anhydridbildung.
2427	DRP. 74 688 Ber. 15, 202, 305	2-Oxynaphthalinsulfosäuren  } SO ₃ H. 2-Oxynaphthalin-1-sulfosäure: 2-Naphthol feinst gepulvert bei 40° kurze Zeit mit 2—3 T. Schwefelsäure (66°) behandeln. Die neutrale Salzlösung wird mit Eisenchlorid indigoblau. — Entsteht ferner nach [163, 615, 783, 1226] neben der Disulfosäure.
2428	DRP. 78 603	2-Oxynaphthalin-4-sulfosäure: 2-Aminonaphthalin-4, 8-disulfosäure mit Wasser oder verdünnten Säuren unter Druck auf 180° erhitzen. Die Na-Salzlösung fluoresciert blauviolett.
2429	DRP. 29 084	2-Oxynaphthalin-5-sulfosäure: Diazo-2-aminonaphthalin-5-sulfosäure mit verdünnten Säuren zersetzen. Die grünblau fluorescierende Na-Salzlösung wird mit Eisenchlorid schwach violettrot.
2430	DRP. 26 938	2-Oxynaphthalin-6-sulfosäure (Schäffersche Säure): durch Erwärmen von 2-Dinaphthyläther mit Schwefelsäure (66°) auf 90°—100° bis zur klaren Wasserlöslichkeit oder nach den bekannten Methoden (Ann. 152, 296; Sulfieren von 2-Naphthol mit der doppelten Menge Schwefelsäure im Wasserbade und Trennung des entstandenen Gemenges nach [2435, 2409] oder DRP. 26 673 und 32 964). Ferner nach

2481	DRP. 45 221	durch Verschmelzen von Naphthalin-2, 6-disulfosäure mit Ätzkali. Farblose, beständige Krystalle vom Sch.-P. 125°, deren Lösung mit Eisenchlorid schwach grün wird.
2482	DRP. 126 136	2-Oxynaphthalin-6-sulfosäure bzw. ihr Schwefligsäureester wird auch durch Erhitzen von 2, 6-Naphthylaminsulfosäure mit Bisulfit unter Rückfluß erhalten [2439].
2483	DRP. 278 091 Zusatz zu DRP. 276 331	2-Oxynaphthalin-1-carbonsäure-6-sulfochlorid und dessen Kondensationsprodukte mit Ammoniak, Aminen, Phenolen, Aminophenolen usw.
2484	DRP. 42 112 Ber. 20, 1431; 20, 2907	2-Oxynaphthalin-7-sulfosäure: Naphthalin-2, 7-disulfosäure bei 200°—250° mit Ätzalkali verschmelzen. Aus starker Salzsäure wasserhaltige Krystalle vom Sch.-P. 89°, bei 150° erfolgt Zersetzung. Die alkalischen Lösungen fluorescieren blau, die neutrale Salzlösung wird mit Eisenchlorid dunkelblau.
2485	DRP. 18 027	2-Oxynaphthalin-8-sulfosäure: 2-Naphthol mit der doppelten Menge Schwefelsäure (66°) bei 50°—60° schnell verrühren, Sulfierung sofort nach erfolgter Lösung in Wasser gießen. Auch wenn man mit schwachem Oleum sulfiert, entsteht daneben nur wenig 2, 6-Säure. Oder nach
2486	DRP. 33 857	2-Naphthol mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelsäure (66°) rühren und das erhaltene Gemenge von viel 2, 8- neben wenig 2, 6-Säure nach DRP. 18 027 oder 26 231 oder 26 673 oder 30 077 oder 32 964 trennen. Fast rein erhält man die 2, 8-Säure nach
2487	Anm. B. 13 709 13. 11. 92 Bang u. Russin	durch mehrstündige Behandlung von 2-Naphthol mit Schwefelsäure (66°) unter 0°. Oder nach
2488	DRP. 20 760	durch Verkochen der Diazo-2-aminonaphthalin-8-sulfosäure. Ferner erhalten nach
2489	DRP. 134 401	Über den Schwefligsäureester der 2, 8-Naphtholsulfosäure, erhalten durch Verkochen von 222 T. 2, 8-Naphthylaminsulfosäure mit 1200 T. Bisulfit, durch Behandlung mit Alkali, folgendes Ansäuern und Wegkochen der schwefligen Säure. — Ebenso werden in anderen Naphthylaminderivaten die Aminogruppen durch Hydroxylgruppen ersetzt. Man erhält so 2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure, 2, 7-Aminonaphthol, 2, 6-Naphtholsulfosäure, 2, 5, 7-Dioxynaphthalinsulfosäure u. 2, 5, 7-Naphtholdisulfosäure.
2440	Anm. C. 2883, Kl. 22 26. 3. 89 Cassella A. P. 421 640 F. P. 198 074—75	<p style="text-align: center;">  </p> <p style="text-align: center;">Alkyloxynaphthalinsulfosäure = $C_{12}H_{12}O_4S$ = 252.</p> <p style="text-align: center;">Durch Ätherifizierung der Naphtholsulfosäuren oder durch Sulfieren der Naphtholäther.</p>

h) S—S.

SH—SO ₃ H	2276
1 SO ₃ H—4 SO ₃ H	4441
SO ₃ H—SO ₃ H	2442, 2443

2441 **DRP. 95 830**

Wie [158]. Wenn die Reaktion beendet ist, sodaalkalisch stellen, filtrieren, Filtrat aussalzen. Das Na-Salz krystallisiert aus konz. Lösungen in Blättchen. Leicht aussalzbar. K-Salz ebenfalls leicht, Ba-Salz sehr schwer löslich.

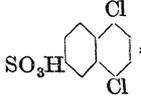
2442	DRP. 61 730	2, 7-Naphthalindisulfosäure  = C ₁₀ H ₈ O ₆ S = 256.
<p>230 T. 2-naphthalinsulfosaures Natrium mit 500 T. Monohydrat oder 600 T. Schwefelsäure (66°) 6—8 St. auf 180° erhitzen, die Schmelze kalkan und bis zum Gehalt von 30% Kalk eindampfen, kalt das Kalksalz der Naphthalin-2, 6-disulfosäure filtrieren, die Natronsalzlösung zur Trockne dampfen, mit der doppelten Menge warmem Wasser verrühren, bei 20° filtrieren und aus der Lösung 200 T. der 2, 7-Säure abscheiden. Im Rückstand bleiben 80 T. eines Gemenges von 2, 6- und 2, 7-Säure, die einer folgenden Operation zugesetzt werden; an 2, 6-disulfosaurem Kalksalz gewinnt man 52 T.</p>		
2443	DRP. 70 296	Naphthalinpolysulfosäuren: Oxydation von Sulfiden oder anderen Schwefelverbindungen der Naphthalinmono-, -di- bzw. -trisulfosäuren
<p>führt zu den entsprechenden Naphthalindi-, -tri- und -tetrasulfosäuren. 50 T. Naphthalin-sulfonsäuredisulfid (aus diazotierter Naphthionsäure und äthylxanthogensaurem Kali und folgendes Verseifen der 1-Xanthogennaphthalinsulfosäure) mit Soda in 600 T. Wasser stark alkalisch lösen, mit der Lösung von 50 T. Permanganat in 1000 T. Wasser oxydieren, aufkochen, filtrieren, Filtrat neutralisieren und das Kochsalz oder Barytsalz darstellen.</p>		

3. Naphthalin mit drei Substituenten.

a) Hal. — (C, N, O, S) — (C, N, O, S).

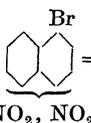
5 Cl—8 Cl—1 NO ₂ (NH ₂)	2444	Cl—1 NO ₂ —8 NO ₂	2447
1 Cl—4 (5) Cl—6 (3) SO ₃ H	2445	Br—NO ₂ —NO ₂	2448
2 Cl—4 CHO—1 OH	2305	Cl—NO ₂ (NH ₂)—SO ₃ H	2449, 2450, 2559
4 Cl—2 COOH—1 OH	2291	6 (7) Cl—1 OH—3 SO ₃ H	2451
1 Cl—2 NO ₂ —4 NO ₂	2446		

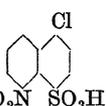
2444	DRP. 293 318	5, 8-Dichlor-1-nitronaphthalin  = C ₁₀ H ₅ NO ₂ Cl ₂ = 241.
<p>Über 500 T. geschmolzenes 1-Nitronaphthalin im Gemenge mit 10 T. wasserfreiem Eisenchlorid bei 60°—80° bis zur Gewichtserhöhung auf 205 T. trockenes Chlor leiten. Technisch rein zur Darstellung von 5, 8-Dichlornaphthylamin. Aus Sprit Nadeln vom Sch.-P. 94°.</p>		

2445	DRP. 229 912	1, 4-(1, 5)-Dichlornaphthalin-6-(3)-sulfosäure
Proc. Chem. Soc. 1890, 81		 = C ₁₀ H ₆ O ₃ SCl ₂ = 277.
<p>Ein Gemenge von 1, 4- und 1, 5-Dichlornaphthalin in die 12-fache Menge Monohydrat eintragen, rühren, bis eine Probe wasserlöslich ist, mit Wasser fällen und die Sulfosäuren als Na-Salze aussalzen oder die Erdalkali- oder Magnesiumsalze bilden. Stets sind die Salze der 1, 4, 6-Säure viel schwerer löslich als jene der 1, 5, 3-Säure und dadurch trennbar.</p>		

2446	DRP. 199 318	1-Chlor-2, 4-dinitronaphthalin  = C ₁₀ H ₅ N ₂ O ₄ Cl = 253.
Lit. wie [1028]		
<p>242 T. Dimethylanilin + 234 T. 2, 4-Dinitro-1-naphthol + 190 T. p-Toluolsulfochlorid 3—4 St. auf 80°—85° erwärmen, kalt die braunrote Schmelze mit Sprit verreiben und die gelben Krystalle vom Sch.-P. 142° filtrieren. Gibt mit Anilin 2, 4-Dinitro-1-naphthylphenylamin vom Sch.-P. 182°.</p>		

2447	DRP. 134 306	Monochlor-1, 8-dinitronaphthalin: Ein Gemenge von 50 T. trockenem 1, 8-Dinitronaphthalin und 4—5 T. Eisenspänen geschmolzen, so daß die Masse eben dünnflüssig bleibt, bis zur Gewichtszunahme von 8,2 T. chlorieren, die Masse in Benzol lösen, filtrieren, Benzol abdestillieren, den Rückstand mit Essigsäure (80—90%) heiß aufnehmen und krystallisieren lassen. Es scheidet sich zunächst ein schwerlösliches und nach längerem Stehen ein leichtlösliches Chlordinitronaphthalin aus. Durch Weiterchlorierung gelangt man zu zwei Dichlordinitronaphthalinen , die ebenfalls mittels 80—100-prozentiger Essigsäure getrennt werden.
------	--------------	---

2448	DRP. 14 954 A. P. 244 757 E. P. 5327/80 F. P. 140 221	Bromdinitronaphthalin  = C ₁₀ H ₅ N ₂ O ₄ Br = 297. NO ₂ , NO ₂
¹⁾ Ber. 15, 2708		3 T. α -Bromnaphthalin ¹⁾ vorsichtig in 12 T. rauchende Salpetersäure eintragen, nach längerem Stehen mit Wasser verdünnen, Niedererschlag trocknen, mit Ligroin oder Benzol waschen. Weiter nitriert entstehen Tetranitroverbindungen, die mit Alkalien unter Austausch von Br gegen ONa Farbstoffe liefern (Sonnengelb, Heliochrysin).

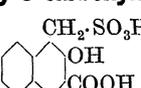
2449	DRP. 103 980	1, 5-Chlornitronaphthalin-4-sulfosäure
		 = C ₁₀ H ₆ NO ₅ SO ₃ H = 287.
100 T. des nach [2284] erhaltenen Gemenges von 1, 5- und 1, 8-Chlornitronaphthalin mit 300 T. Monohydrat 12 St. auf 80° erhitzen, in Eiswasser gießen, die abgeschiedene Säure von der Mutterlauge trennen, in der 1, 8-Chlornitronaphthalin-5-sulfosäure enthalten ist.		

2450	DRP. 147 852	1, 8-Chlornaphthylamin-4-sulfosäure: 1, 8-Naphthylendiamin-4-sulfosäure zur Überführung in das Azimid in natronalkalischer Lösung mit Nitrit bei 0° mit Salzsäure umsetzen, Produkt mit konz. Salzsäure angeschlämmt wie [2286] mit 25 T. Kupferpaste (50%) bei 30—50° verrühren. Nach 3 St. absaugen, in Natriumacetat heiß lösen, mit Salzsäure fällen. Gibt mit Ätzalkali verschmolzen 1, 8, 5-Aminonaphtholsulfosäure .
------	---------------------	---

2451	DRP. 96 768	Chlornaphtholsulfosäuren  = C ₁₀ H ₇ O ₃ SO ₃ H = 243.
Z. B.: 6-Chlor-1-naphthol-3-monosulfosäure, 7-Chlor-1-naphthol-3-monosulfosäure, 6-Chlor-1-naphthol-3, 5-disulfosäure, 8-Chlor-1-naphthol-3, 6-disulfosäure aus den betreffenden Aminonaphtholmono- und -disulfosäuren durch Behandeln ihrer Diazoverbindungen mit Kupferchlorür.		

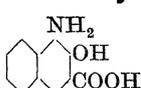
b) C—C—O.

1 CH ₂ .SO ₃ H—3 COOH—2 OH	2452
1 CHO—3 COOH—2 OH	2463

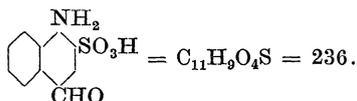
2452	DRP. 87 335	2-Oxy-3-carboxynaphthylmethylsulfosäure
		 = C ₁₂ H ₁₀ O ₆ S = 282.
Wie [2303] mit 2-Oxy-3-naphthoesäure. — Das Na-Salz bildet aus Wasser glasglänzende Krystalle. Mit Eisenchlorid braune Färbung.		

c) C—N—O.

COOH—1 NH ₂ —2 OH	2453
--	------

2458	DRP. 77 998	1-Amino-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure
		 = C ₁₁ H ₉ NO ₃ = 203.
1-Nitroso-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure reduzieren oder die Azofarbstoffe der 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure reduktiv spalten. Die Aminogruppe wird beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren durch Hydroxyl ersetzt. — 2-Amino-3-naphthoesäure: Ber. 28, 3101.		

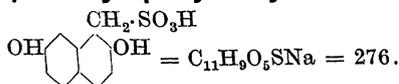
d) C-N-S.

4 CHO-1 NH₂-2 SO₃H 24542454 **DRP. 103 578**
F. P. 280 514
und Zus.**4-Aldehydo-1-naphthylamin-2-sulfosäure**

Wie [323] nach. Das bräunlichrote Phenylhydrazon ist krystallinisch. Mit p-Phenylendiamin entsteht ein braunroter Niederschlag. Das graue Na-Salz ist in Wasser bräunlich löslich.

e) C-O-O.

1 CH₂·SO₃H-2 OH-7 OH 2455
2 CHO-1 OH-4 OH(R) 2305
COOH-OH-OH 2456-2460

2455 **DRP. 87 335****2, 7-Dioxynaphthylmethylsulfosäure**

Wie [2303] aus 80 T. 2, 7-Dioxynaphthol. Mit Eisenchlorid blaugrüne Färbung.

2456 **DRP. 77 998**
Ber. 26, 3066**Dioxynaphthalincarbonsäuren** $\left. \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{COOH} \end{array} \right\} = \text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2 = 172.$

1, 2-Dioxynaphthalin-3-carbonsäure: 1-Amino-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure mit verdünnten Mineralsäuren kochen. Gelbes Pulver vom Sch.-P. 220°, dessen Spritlösung mit Eisenchlorid grün, dann rötlich gefärbt wird, während sich die wässrige Lösung direkt rötet.

2457 **DRP. 69 357**
Ber. 26, 672;
26, 1116

1, 7-Dioxynaphthalin-6-carbonsäure (S): 2-Oxynaphthalin-3-carbon-8-sulfosäure bei 180°-220° mit Alkalien verschmelzen. Aus Sprit gelbe Nadeln vom Sch.-P. 265°-267°. Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure blau, gibt später einen mißfarbigen Niederschlag, Chlorkalklösung färbt vorübergehend grün.

2458 **DRP. 55 414**
F. P. 205 833

1, 7-Dioxynaphthalin-2-carbonsäure: Durch Behandlung von 1, 7-Dioxynaphthalin mit Kohlensäure. Sch.-P. 190°-195°. — Ebenso entsteht eine **1, 3-Dioxynaphthalincarbonsäure** vom Sch.-P. 170°-173°. Vgl. [2307, 2308]. — Ferner erhaltbar nach

2459 **DRP. 89 539**

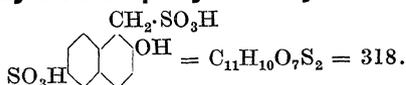
Die durch Verschmelzen der Oxynaphthoedisulfosäure mit Ätzalkali bei 250°-290° erhaltene **Dioxynaphthoemonosulfosäure** mit der fünffachen Menge Salzsäure (15-20%) 10-20 St. unter Rückfluß kochen, filtrieren, Rückstand mit kochendem Wasser von unveränderter Sulfosäure befreien und aus Eisessig umkrystallisieren.

2460 **DRP. 69 357**
Ber. 26, 1117

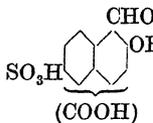
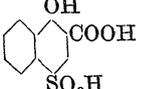
2, 6-Dioxynaphthalin-3-carbonsäure (L): 2-Oxynaphthalin-3-carbon-6-sulfosäure mit Alkalien bei 280°-290° verschmelzen. Sch.-P. 225° bis 227°; die wässrige Lösung der Säure wird mit Eisenchlorid blau, mit Chlorkalk vorübergehend grün gefärbt.

f) C-O-S.

1 CH₂·SO₃H-2 OH-6 SO₃H 2461 | COOH-OH-SO₃H 2464-2468
1 (2) CHO-2 (1) OH-4 (6) (7) SO₃H 2462 | 2 (3) COOH-1 (2) OH-4 (1) SO₂Cl 2469-2471
1 COOH-2 OH-6 SO₂Cl 1799

2461 **DRP. 87 335****2-Oxy-6-sulfonaphthyl-1-methylsulfosäure**

Wie [2303] mit 2-naphthol-6-sulfosäurem Natrium. Na-Salz krystallisiert in feinen Nadeln, sehr leicht löslich. — Ebenso das Ba-Salz. Mit Eisenchlorid grünblaue Färbung.

2462	DRP. 97 934 E. P. 19 498/97 F. P. 269 911 Ber. 15, 804	Oxynaphthaldehydsulfo-, -carbon- und -sulfocarbonsäuren <div style="text-align: center;">  $= C_{11}H_8O_5S = 252.$ <p>(COOH)</p> </div> <p>17,5 T. Na-Salz der Schäfferschen 2-Naphtholmonosulfosäure⁻ (70%) in 150 T. kochendem Wasser lösen und so viel Bariumchlorid zugeben, daß alle noch vorhandene Schwefelsäure gebunden wird. Vom Ba-Sulfat filtrieren, die abgekühlte Lösung mit 25 T. Natronlauge (45°) und 8 T. Chloroform unter Rückfluß zur Emulsion rühren, nach 1 1/2—2 St. zum Kochen erhitzen, heiß mit schwefelsäurefreier Salzsäure neutralisieren, 8 T. Bariumchlorid zusetzen und schließlich mit Ammoniak übersättigen. Den gelblichen Niederschlag des Ba-Salzes der 2-Oxy-1-naphthaldehyd-6-sulfosäure heiß filtrieren. Analoge Aldehydsulfosäuren entstehen mit 20 T. 2-Naphtholsulfosäure R (87%), 37 T. 2-Naphthol-3, 6, 8-trisulfosäure (61%), 12 T. Naphtholmonosulfosäure von Neville-Winther usw. Alle diese Aldehyde geben charakteristische gelbe bis blaurote Benzylidenverbindungen, schwerlösliche Hydrazone und mit alkylierten Aminen grüne Farbstoffe. Dargestellt wurden die 2-Oxy-1-naphthaldehyd-6- und -7-mone-, die -3, 6- und -6, 8-di- und die -3, 6, 8-trisulfosäure, ferner die 1-Oxy-2-naphthaldehyd-4-monosulfosäure. Nach</p>
2463	Zus. DRP. 98 466 sulfosäure aus:	2-Oxy-3-naphthoesäure und 2-Oxy-6-sulfo-3-naphthoesäure , ferner aus 1-Naphthol-2-sulfosäure , 1, 8-Naphsulton-4-sulfosäure , 1-Naphthol-4, 7-disulfosäure und 2-Naphthol-3, 7-disulfosäure . ferner: 2-Oxy-1-naphthaldehyd-3-carbon- und die -6-sulfo-3-carbonsäure , 1-Oxy-4- bzw. -2-naphthaldehyd-2-mono- bzw. -4, 8- und -4, 7-disulfosäure , schließlich 2-Oxy-1-naphthaldehyd-3, 7-di-
2464	DRP. 51 715 F. P. 195 801 Ber. 22, 787; 23, 806	Naphtholsulfocarbonsäuren <div style="text-align: center;">  $= C_{11}H_8O_6S = 268.$ </div> <p>1-Oxynaphthalin-2-carbon-4-sulfosäure: 10 T. 1-Oxynaphthoesäure (2308) in 50 T. Schwefelsäure (66°) einrühren, etwa 1 St. auf 60°—70° erwärmen, bis filtrierte Probe in Wasser leicht löslich ist. Masse in die 10-fache Menge Eiswasser gießen, filtrieren (die freie Säure ist in verdünnter Schwefelsäure schwer löslich), Rückstand kalken, neutrale Lösung vom Gips filtrieren, Filtrat enthält das Calciumsalz; mit Diazobenzol titrieren, direkt verwendbar. Das Na-Salz (aus Sprit prismatische Krystalle) spaltet in verdünnter saurer Lösung gekocht die SO₃H- und COOH-Gruppe ab, ebenso auch Kohlensäure bei der Azofarbstoffbildung, die Verwendung der Säure bietet daher gegenüber 1, 4-Naphtholsulfosäure keine Vorteile. Durch Nitrierung der Sulfo-1-oxynaphthoesäure erhält man Dinitro-1-naphthol.</p>
2465	DRP. 53 343 DRP. 38 802	2-Oxynaphthalin-1-carbon-6-sulfosäure: 10 T. feingepulverte 2-Naphtholcarbonsäure (2309) unter guter Kühlung bei höchstens 20°—25° in 50 T. Oleum (20%) einrühren, kurze Zeit auf 40° erwärmen, kalt in 400 T. kaltes Wasser gießen, filtrieren, Krystalle in kaltem Wasser lösen, filtrieren, im Filtrat mit konz. Salzsäure wieder ausfällen. In wässriger Lösung auf 60° erhitzt, bildet sie unter Kohlensäureabspaltung 2-Oxynaphthalin-6-sulfosäure . — Ebenso verhalten sich die Salze der freien Carbonsulfosäure.
2466	DRP. 69 357 Ber. 26, 1115, 1117	2-Oxynaphthalin-3-carbon-6-sulfosäure: 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure bei 60° mit Schwefelsäure (66°) sulfieren, Sulfierung auskalken, vom Gips filtrieren und diese leichtlösliche β-Oxynaphthoesäure L abscheiden, nachdem von dem schwerlöslichen Ca-Salz der 2-Oxynaphthalin-3-carbon-8-sulfosäure S filtriert wurde. Leichtlösliche, weiße Nadeln, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid violettblau wird.
2467	DRP. 22 707	Eine 2-Oxynaphthalincarbonsulfosäure wird nach durch Sulfieren der 2-Oxynaphthalincarbonsäure bei 150° erhalten.
2468	DRP. 69 357	2-Oxynaphthalin-3-carbon-8-sulfosäure S: 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure bei 60° mit Schwefelsäure (66°) sulfieren.

2469	DRP. 264 786 Lit. wie [896]	1- und 2-Oxynaphthalin-2- bzw. -3-carbonsäuresulfochlorid  $\text{I. } \text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_5\text{SO}_2\text{Cl} = 287.$
Wie [896] aus den beiden Naphthalincarbonsäuren mit Schwefelsäurechlorhydrin. I. kristallisiert aus Eisessig, Sch.-P. 200°, II. aus Aceton in gelben Nadeln vom Sch.-P. 219°. — Reagiert nach		
2470	DRP. 276 331	leicht mit Aminen, Aminophenolen, Aminoxy-naphthalinen und ihren Derivaten (auch mit Ammoniak). Besonders umsetzungsfähig ist nach
2471	Zus. DRP. 278 091	das 2-Oxynaphthalin-1-carboxyl-6-sulfochlorid, das überdies die Carboxylgruppe leicht, schon beim Kuppeln in saurer Lösung, abspaltet.

g) N—N—N.

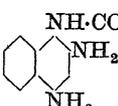
1 NO ₂ —8 NO ₂ —4 NH ₂ 2472	NH ₂ —NH ₂ —NH ₂ 2474—2475
4 NO ₂ —3 NO ₂ —8 NO ₂ 2472	2 NO ₂ —4 NO ₂ —1 NH·COCH ₃ 2476
1 NO ₂ —6 (7) NO ₂ —2 NH ₂ 2475	2 NH ₂ —4 NH ₂ —1 NH·COCH ₃ 2476
4 NO ₂ —5 NO ₂ —1 NH ₂ 2473	

2472	DRP. 117 368	1, 3, 8-Trinitronaphthalin  = C ₁₀ H ₅ N ₃ O ₆ = 263 entsteht neben 1, 5-Dinitronaphthalin vom Sch.-P. 210° durch Weiternitrierung des Mononitronaphthalins.
------	---------------------	---

2473	DRP. 145 191	4, 5-Dinitro-1-naphthylamin: 23 T. 5-Nitro-1-acetnaphthalid (hellgelbe Krystalle vom Sch.-P. 220° aus 1, 5-Nitronaphthalin, Eisessig und Essigsäureanhydrid bei mäßiger Temperatur) in 138 T. Monohydrat gelöst bei 0° mit 18,4 T. Nitriersäure nitrieren, auf Eis gießen, Produkt aus Eisessig umkristallisieren, Sch.-P. 244°. Zur Verseifung mit Schwefelsäure im Wasserbade erwärmen. Man erhält die Dinitrobase aus Eisessig in bräunlichen Krystallen vom Sch.-P. 236°.
------	---------------------	--

2474	DRP. 89 061 A. P. 587 757 E. P. 9103/95 F. P. 247 626	Triaminonaphthaline  } NH ₂ NH ₂ = C ₁₀ H ₁₁ N ₃ = 173. 1, 3, 6-Triaminonaphthalin: 1, 6-Dioxy-naphthalin-3-sulfosäure mit Ammoniak unter Druck auf 160°—180° erhitzen. In saurer Lösung entsteht mit salpetriger Säure eine tiefbraune Färbung.
------	---	--

2475	DRP. 90 905	1, 3, 7-Triaminonaphthalin: 2, 6, 8- oder 2, 8, 6-Aminonaphthol-sulfosäure oder Dioxy-naphthalindisulfosäure G mit Ammoniak unter Druck auf 160°—180° erhitzen. Eisenchlorid färbt violettblau, Chlorkalk oder Bichromat violettrot. — 1, 2, 6 (7)-Triaminonaphthalin gewinnt man nach Ber. 23, 2544 aus Dinitro-β-naphtholäther mit Ammoniak unter Druck; das erhaltene Dinitro-2-naphthylamin reduzieren. Vgl. Ann. 183, 274 und Ber. 19, 2683.
------	--------------------	---

2476	DRP. 151 768	1-Monoacet-2, 4-triaminonaphthalin  = C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O = 203.
------	---------------------	--

1-Acetamino-2, 4-dinitronaphthalin [Ann. 183, 274; Ber. 19, 2683] mit Eisen und Essigsäure reduzieren, sodaalkalisch filtrieren und die schwach bräunlichen Krystalle vom Sch.-P. 189° sammeln. Sehr leicht in Eisessig oder Spirit, schwer in Ligroin oder Benzol löslich. — Über Bildung des **1-Acetamino-2, 4-dinitronaphthalins** siehe Ber. 19, 2683 und Ann. 183, 274.

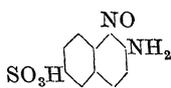
h) N—N—O.

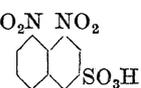
1 NH₂—2 (7) NH₂—8 (2) OH 2477, 2478

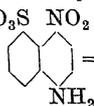
2477	DRP. 90 212	 1, 2-Diamino-8-naphthol	$\text{NH}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} = 174.$
<p>Reduktionsprodukt von Sulfanil-azo-2-amino-8-naphthol, das durch Kombination von Diazosulfanilsäure und 2-Amino-8-naphthol erhalten wird. Wegen Unbeständigkeit des isolierten Diaminonaphthols wird die Reduktionslauge direkt verwendet.</p>			
2478	DRP. 117 298	1, 7-Diamino-2-naphthol: Reduktion des Azofarbstoffes aus 2, 7-Aminonaphthol und Diazobenzol mit Eisenfeile und Salzsäure. Die abgeschiedene Base schmilzt aus Wasser umkristallisiert unter Zersetzung bei 220°.	

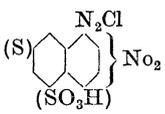
i) N—N—S.

1 NO—2 NH ₂ —6 SO ₃ H	2479	1 NH ₂ —4 NH·COCH ₃ —7 SO ₃ H	2486, 2490
1 NO ₂ —8 NO ₂ —3 SO ₃ H	2480	4 NH ₂ —1 NH·CHO—6 (7) SO ₃ H	2500
1 NO ₂ —4 NH ₂ —8 SO ₃ H	2481	1 NH·CS·NH ₂ —3 NH·CS·NH ₂	2501
NH ₂ —NH ₂ —SO ₃ H	2483—2499	—6 SO ₃ H	

2479	DRP. 60 120	Nitroso-2-naphthylamin-sulfosäure
Ber. 17, 391; 18, 699; 18, 2728; 19, 343 DRP. 58 851		 $\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{S} = 268.$
<p>1 T. Mononatriumsalz der Nitroso-2-naphtholsulfosäure (Ber. 13, 1994) + 1 T. Ammoniak (25%) 3 St. unter Druck auf 60° erwärmen, die abgeschiedenen grünen Blättchen filtrieren. In Wasser gelbgrün löslich, bei Natronlaugezusatz gelbrot (basisches Salz). Auch aus verdünnten Lösungen fällt Salzsäure die gelben Nadeln der freien Säure. — Ebenso 1-Nitroso-2-naphthylamin aus Nitroso-2-naphthol.</p>		

2480	DRP. 117 268	1, 8-Dinitronaphthalin-3-sulfosäure
		 $\text{O}_2\text{N NO}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_7\text{S} = 298.$
<p>40 T. rohes Dinitronaphthalin in 240 T. Monohydrat gelöst bei 100°—110° mit 80 T. Oleum (20%) sulfieren, Sulfurierung in dünne Kochsalzlösung einrühren. Aus kochendem Wasser farblose Nadeln, deren wässrige Lösung durch Schwefelnatrium zuerst tiefgelb und dann reinblau gefärbt wird.</p>		

2481	DRP. 133 951 DRP. 57 023	1-Nitro-4-naphthylamin-8-sulfosäure
		 $\text{HO}_2\text{S NO}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5\text{S} = 268.$
<p>22,3 T. 1, 5-Naphthylaminmonosulfosäure in Lösung mit 450 T. Schwefelsäure (66°) auf 0° abkühlen, bei 0°—10° mit 8 T. Salpetersäure (45°) nitrieren, auf Eis gießen, über das Na-Salz reinigen. Wollfarbstoff.</p>		

2482	DRP. 224 387 DRP. 164 665; 176 619	Nitronaphthalindiazoverbindungen.
		
<p>Aromatische Amine in hochprozentiger Schwefelsäure diazotieren und in derselben Lösung bei niedriger Temperatur nitrieren. Man löst z. B. 1-Aminonaphthalin-5-sulfosäure in konz. Schwefelsäure, fügt bei 10° eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in konz. Schwefelsäure zu, trägt dann die berechnete Menge Kaliumnitrat ein, verrührt die goldbraune Nitrierung nach einigen Stunden mit etwas Eis und filtriert die ausgeschiedenen orangefelben Krystalle. — Ebenso reagieren andere Aminonaphthalinsulfosäuren, auch Naphthylamin und Benzolderivate, z. B. p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure, auch bei der Nitrosierung mittels Nitrits und beim Nitrieren auf üblichem Wege mit Nitriersäure.</p>		

2483	DRP. 89 061 A. P. 587 757 E. P. 9103/95 F. P. 247 626	 $\left. \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\} = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3\text{S} = 238.$ <p>Diaminonaphthalinsulfosäuren</p> <p>1, 3-Diaminonaphthalin-6-sulfosäure: Ebenso wie die 1, 3-Diaminonaphthalin-7- und -8-sulfosäure durch Erhitzen der 1-Amino-(Oxy-)naphthalin-3, 6- bzw. 3, 7 (8)-disulfosäure mit Ammoniak unter Druck bei 160° bis 180°. Die wässrige Lösung der 7-Sulfosäure wird mit Eisenchlorid rotbraun.</p>
2484	DRP. 73 502	<p>1, 4-Diaminonaphthalin-7-sulfosäure: 22,3 T. 1, 7-Naphthylaminsulfosäure in 50 T. Monohydrat gelöst bei höchstens 10° nitrieren, auf Eis gießen, die Nitrosäure aus heißem Wasser umkrystallisieren. — Ebenso auch die 1, 4-Diaminonaphthalin-6-sulfosäure.</p>
2485	DRP. 94 075 Zusatz zu DRP. 90 906 und 90 905	<p>1, 3-Diaminonaphthalin-5-sulfosäure: 220 T. naphthalin-1, 3, 5-trisulfosaures Natron mit 200 T. Ätznatron 6—8 St. unter Druck auf 140°—150° erhitzen, kalt 500 T. Ammoniak und 130 T. Salmiak zugeben, 15—20 St. auf 175° erhitzen, Ammoniak abtreiben, ansäuern.</p>
2486	DRP. 74 177 E. P. 15 444/93 F. P. 232 299	<p>1, 4-Diaminonaphthalin-6 (7) -sulfosäure: 1-Aminonaphthalin-6- oder -7-sulfosäure als trockenes Na-Salz acetylieren, die Acetylverbindung nitrieren und die Nitroacetverbindung reduzieren. — Die 1-Amino-4-acetnaphthalid-7-sulfosäure erhält man auch nach</p>
2487	DRP. 66 354 — J. pr. 48, 286	<p>durch Sulfieren von schwefelsaurem 1-Amido-4-acetnaphthalid mit Oleum (20%) bei 25°—50°. Mit kochender verdünnter Schwefelsäure wird die Acetylgruppe abgespalten.</p>
2488	DRP. 70 890	<p>1, 5-Diaminonaphthalin-2-sulfosäure: 1, 2-Naphthylaminsulfosäure in schwefelsaurer Lösung nitrieren, die 1, 2-Nitronaphthylaminsulfosäure reduzieren. Die Nitrosäure läßt sich auf Wolle mit rotgelber Farbe fixieren.</p>
2489	DRP. 109 609	<p>1, 4-Diaminonaphthalin-6 (7) -sulfosäureacetylderivat: Acetylierung der 1, 4-Naphthylendiamin-6 (7) -sulfosäure als Na-Salz mit Essigsäureanhydrid bei 40°—50°.</p>
2490	DRP. 116 922	<p>Monoacet-1, 4-naphthylendiamin-6-sulfosäure: 1, 4-Naphthylendiamin-sulfosäure mit Essigsäure (70%) und Acetat 20 St. unter Rückfluß kochen, bis eine Probe wasserlöslich und ohne Stickstoffentwicklung diazotierbar ist. Längeres Erhitzen oder konzentriertere Essigsäure führen zur Diacetylverbindung.</p>
2491	DRP. 85 058	<p>1, 5-Diaminonaphthalin-3-sulfosäure: 1-Nitronaphthalin-7-sulfosäure nitrieren und die erhaltene Dinitrosulfosäure reduzieren. — Die 1, 5-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure wird nach Ber. 22, 451 ebenso durch Nitrierung (folgende Verseifung und Reduktion) der acetylierten Naphthionsäure erhalten.</p>
2492	DRP. 65 834	<p>1, 6-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure: 1-Amino-6-oxynaphthalin-4-sulfosäure mit Ammoniak unter Druck erhitzen.</p>
2493	DRP. 71 157	<p>1, 7-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure: 100 T. 1-Amino-6-naphthol-4-sulfosäure mit 80 T. Ammoniak (0,91) 12—15 St. unter Druck auf 170°—180° erhitzen.</p>
2494	DRP. 67 017	<p>1, 8-Diaminonaphthalin-2- oder -3-sulfosäure: Naphthalin-2-sulfosäure bei niedriger Temperatur in konz. Schwefelsäure dinitrieren und die Dinitrosulfosäure reduzieren. Da die Verbindung ein Azimid bildet, ist die Konstitution 1, 8, 3 wahrscheinlicher.</p>
2495	DRP. 70 019	<p>1, 8-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure: 1, 5-Nitronaphthalinsulfosäure nitrieren, die Dinitrosulfosäure reduzieren. Oder nach</p>
2496	DRP. 216 075 A. P. 953 049 E. P. 6831/09 F. P. 407 602	<p>158 T. 1, 8-Diaminonaphthalin mit 255 T. Schwefelsäure (96%) und 110 T. Wasser verrühren, die schließlich bröcklige Masse im Vakuum 10 St. bei 135° backen, in Soda lösen, filtrieren und das Filtrat ansäuern. Glänzende, sehr reine Blätter. Gute Ausbeute.</p>

2497	Ann. A. 3676 20. 11. 93 Berlin	2, 3-Diaminonaphthalin-6-sulfosäure: 2, 3-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure R oder die aus ihr erhaltbare Aminoxy-naphthalinsulfosäure mit Ammoniak unter Druck erhitzen. Die schwach essigsäure Lösung der Säure gibt mit Oxydationsmitteln gelbe Färbungen, mit salpetriger Säure entsteht ein Azimid.
2498	DRP. 72 222	2, 6-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure: 2, 6-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure mit Ammoniak unter Druck erhitzen, oder nach Ber. 26, 3033 die nach DRP. 57 023 erhaltene Nitro-2-aminonaphthalin-3-sulfosäure reduzieren. Die Alkalisalze fluorescieren stark blau, Oxydationsmittel erzeugen Färbungen oder Fällungen.
2499	DRP. 84 627	2, 7-Diaminonaphthalinsulfosäure: 2, 7-Dioxynaphthalindisulfosäure [2779, 2780] mit Ammoniak unter Druck erhitzen.
2500	DRP. 138 030 und Zus. DRP. 138 031	Formyl-1, 4-naphthylendiamin-6-(7)-sulfosäure $\text{SO}_3\text{H} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}\cdot\text{CHO} \end{array} = \text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S} = 266.$ <p>10 T. 1, 4-Naphthylendiamin-6- bzw. -7-sulfosäure, feinst gemahlen mit 25 T. Ameisensäure (50%), auf 90°—95° erwärmen, nach 3—4 St. die Ameisensäure abdestillieren und den Rückstand waschen. Farblose, später rötliche Nadelchen. Das Ba-Salz ist zur Reindarstellung geeignet. Salzlösungen fluorescieren.</p>
2501	DRP. 139 429 E. P. 16 932/02 F. P. 323 490	1, 3-Naphthylendiamin-6-sulfosäuredithioharnstoff $\text{SO}_3\text{H} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2 \end{array} = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_3 = 354.$ <p>23,8 T. 1, 3-Naphthylendiamin-6-sulfosäure mit 350 T. heißem Wasser und 24 T. Salzsäure (19°) anteigen, mit 15,6 T. Rhodan ammonium kochen, die Lösung zur Trockne dampfen, den Rückstand 3 St. auf 130° erhitzen, in Wasser lösen, filtrieren und das Na-Salz aussalzen. Gelbe Krystalle. Die freie Säure ist in Wasser unlöslich.</p>

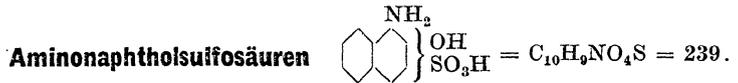
k) N—0—0.

NO—OH—OH. 2502—2506

2502	DRP. 51 478 Ann. 247, 358	Nitrosodioxynaphthaline  } NO } $\text{OH} = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3 = 189.$ } OH Nitroso-1, 8-dioxynaphthalin: Aus 1, 8-Dioxynaphthalin in salzsaurer Lösung mit Na-nitrit. Flockiger, gelber Niederschlag, in Alkali intensiv orange-farbig löslich.
2503	DRP. 55 126	1-Nitroso-2, 6-dioxynaphthalin: Aus 2, 6-Dioxynaphthalin in alkalischer Lösung mit der berechneten Menge Nitrit. Aussalzen. Oder nach
2504	DRP. 59 268	1 T. 2, 6-Dioxynaphthalin in Natronlauge gelöst, auf 30 T. verdünnt, wässrige Lösung von 0,45 T. Nitrit, dann bei 0° Essig- oder verdünnte Mineralsäure zusetzen, 24 St. stehenlassen, aussalzen. (Farbstoff.)
2505	DRP. 55 204 E. P. 17 223/89 F. P. 20 197 Ber. 23, 517	1-Nitroso-2, 7-dioxynaphthalin: Wie [2506] mit 2, 7-Dioxynaphthalin (Sch.-P. 186°), das man aus Naphthalindisulfosäure oder 2-Naphtholsulfosäure F durch Schmelzen mit Kali erhält. Braunrotes Pulver, in Alkali rot, in konz. Schwefelsäure grün löslich.
2506	DRP. 53 915 E. P. 14 230/89 F. P. 200 785	1-Nitroso-2, 5-dioxynaphthalin: 2,5 T. Dioxynaphthalin (nach [2430, 2435] durch Verschmelzen von 2-Naphthol-1-monosulfosäure mit Alkali) in Natronlauge kalt lösen, 1,2 T. Nitrit zugeben, mit Essigsäure schwach ansäuern. Rötlicher Niederschlag. In konz. Schwefelsäure rotviolett, in Alkali rot löslich.

1) N—O—S.

1 NO ₂ —2 O·R—6 (7) SO ₃ H	2547, 2548	2 NH·COOC ₂ H ₅ —5 OH—7 SO ₃ H	2554
1 NH ₂ —OH—SO ₃ H	2507—2532	1 NH·NH ₂ —2 OH—4 SO ₃ H	1104, 2555
2 NH ₂ —OH—SO ₃ H	2533—2546	2 N:CH ₂ —8 OH—6 SO ₃ H	2556
1 [NH ₂ —2 O·CH ₂ ·COOH] (Anhydr.)		2 (N·Azimid. 4 NH ₂)—5 OH—7 SO ₃ H	2868
—6 SO ₃ H	2549	2 N·Pyrazolon—5 OH—7 SO ₃ H (Derivate)	2557, 2558
2 NH·R(NR ₂)—8 OH—6 (5) SO ₃ H	2550, 2551, 2736	1 (2) [N ₂ Cl—2 (1) OH] Anhydr.—SO ₃ H	2559—2569, 2739
2 NH·R—5 OH—7 SO ₃ H	2552		
2 NH·CH ₂ ·COOR—OH—SO ₃ H	2553		

2507 **DRP. 82 097**

1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure: Bisulfitverbindung des Nitroso-2-naphthols bei Gegenwart von Na-Bisulfit in wässriger Lösung mit Salzsäure stehenlassen (Ber. 27, 23).

2508 **DRP. 82 676**

1-Amino-3-oxynaphthalin-6-sulfosäure: 1-Aminonaphthalin-3, 6-disulfosäure bei 200° mit Alkalien verschmelzen und die neben einer isomeren erhaltene obige Säure durch Aussalzen mit 10% Kochsalz abscheiden.

2509 **DRP. 94 079**
Zusatz zu
DRP. 90 905

Oder man erhitzt 34,8 T. 1-naphthol-3, 6-disulfosaures Natron mit 150 T. konz. Ammoniak, 12 T. 40 grädiger Natronlauge und 6 T. Salmiak im Autoklaven 10—12 St. auf 180°. Ammoniak abdestillieren, ansäuern, die entstandene Naphthylendiaminsulfosäure abscheiden, das Filtrat aussalzen.

2510 **DRP. 57 007**
—
DRP. 58 352

1-Amino-3- od. -7-oxynaphthalin-7- od. -3-sulfosäure: 1-Aminonaphthalin-3, 7-disulfosäure unter Druck bei 200° mit Alkalien verschmelzen und durch Auslaugen mit Wasser von der gleichzeitig gebildeten schwerlöslichen isomeren Sulfosäure trennen.

2511 Anm. C. 4479
27. 2. 92
Grünau

1-Amino-5-oxynaphthalin-2-sulfosäure: 1-Aminonaphthalin-2, 5-disulfosäure unter Druck mit 50-prozentiger Alkalilauge auf 250° erhitzen. Aus heißem Wasser glänzende Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich.

2512 **DRP. 73 276**

1-Amino-5-oxynaphthalin-3- oder -7-sulfosäure: 1-Aminonaphthalin-3, 5- oder -5, 7-disulfosäure mit Alkalien bei 170° behandeln oder nach

2513 **DRP. 85 058**

1, 5-Diaminonaphthalin-7-sulfosäure mit Wasser unter Druck auf 160° erhitzen. Die Lösung der Säure wird mit Eisenchlorid braunschwarz. Die Diazoverbindung krystallisiert in tieforangefelben Nadelchen. Oder die 7-Sulfosäure nach

2514 **DRP. 183 505**

22,3 T. 1, 5-Naphthylaminsulfosäure in 75 T. Monohydrat lösen, bei 20° 80 T. Oleum (63%) eintragen, 8 St. bei 90°, dann 30 St. bei 120° sulfieren, auf Eis gießen und **1-Naphthylamin-2, 5, 7-trisulfosäure** als Bi-Na-Salz aussalzen. — 43,7 T. dieses Salzes bei 120° in 65 T. Ätznatron eintragen, Temperaturerhöhung auf 165°, Weitererhitzen auf 175°, bis eine Probe rein blauviolett (nicht mehr grün) fluoresciert, verdünnen, ansäuern: die Säure fällt als Mono-Na-Salz aus. Aus 81,2 T. dieses 1, 5-aminonaphthol-7-sulfosauren Natriums und 550 T. Schwefelsäure (10%), 7 St. im Autoklaven auf 130°—135° erhitzt, erhält man die 1, 5-Aminonaphthol-7-sulfosäure.

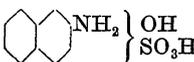
2515 **DRP. 68 564**

1-Amino-5-oxynaphthalin-6-sulfosäure: 1-Amino-5-oxynaphthalin mit Schwefelsäure (66°) bei gewöhnlicher Temperatur sulfieren. Die Lösung der Säure wird mit Eisenchlorid blau, in der Wärme mißfarbig rot. Chloralkali färbt die Lösung braun.

2516 **DRP. 82 676**

1-Amino-6-oxynaphthalin-3-sulfosäure: 1-Aminonaphthalin-3, 6-disulfosäure bei 200° mit Alkalien verschmelzen und die erhaltene Sulfosäure von einer gleichzeitig entstandenen Isomeren durch Aussalzen der letzteren aus der wässrigen Lösung der Natriumsalze mit 10% Kochsalz trennen. Oder nach

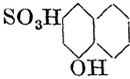
2517	Anm. C. 5163 27. 6. 94 Cassella	die vorliegende Monosulfosäure sulfieren und die erhaltene 1-Amino-6-oxynaphthalin-3, 5-disulfosäure mit verdünnten Mineralsäuren kochen.
2518	DRP. 68 232	1-Amino-6-oxynaphthalin-4-sulfosäure: 1-Aminonaphthalin-4, 6-disulfosäure bei 180°—200° mit Alkalien verschmelzen. Die Lösung der Salze fluoresciert blauviolett, jene der Säure wird mit Eisenchlorid bräunlich.
2519	DRP. 62 964	1, 7, 3- oder 2, 8, 6-Amino-oxynaphthalinsulfosäure: 1, 7, 3-Dioxy-naphthalinmonosulfosäure [2616] mit Ammoniak unter Druck auf 140° erhitzen. Die leichtlöslichen Salze bräunen sich an der Luft, ihre Lösung wird mit Chlorkalk braunrot, mit Eisenchlorid schwarzblau und mit Chromsäure schwarz.
2520	DRP. 75 066	1-Amino-7-oxynaphthalin-4-sulfosäure: 1-Amino-7-oxynaphthalin unter 30° mit Schwefelsäure (66°) sulfieren. Die Alkalisalze fluorescieren in Lösung blau.
2521	DRP. 75 710	1-Amino-8-oxynaphthalin-2-sulfosäure: 1-Aminonaphthalin-2, 8-disulfosäure mit Alkalien bei 200° verschmelzen oder aus der 1-Amino-8-oxynaphthalin-2, 4-disulfosäure durch Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure über 100° eine Sulfogruppe abspalten.
2522	Anm. F. 4723 18. 4. 90 Elberfeld E. P. 13 443/90 F. P. 210 033	1-Amino-8-oxynaphthalin-3-sulfosäure: 1-Aminonaphthalin-3, 8-disulfosäure unterhalb 210° mit Alkalien verschmelzen. Die neutrale Salzlösung wird mit Eisenchlorid schwarzviolett, mit wenig Chlorkalk rot gefärbt, die rote Färbung verschwindet im Überschuß des Chlorkalkes.
2523	DRP. 70 780	1-Amino-8-oxynaphthalin-3- oder -6-sulfosäure (H): 1, 8-Diaminonaphthalinmonosulfosäure mit verdünnten Mineralsäuren auf 120° erhitzen [2591].
2524	DRP. 63 074 DRP. 75 317	1-Amino-8-oxynaphthalin-4-sulfosäure: 1-Aminonaphthalin-4, 8-disulfosäure nicht viel über 200° mit Alkalien verschmelzen. Die Lösung der Salze wird mit Eisenchlorid vorübergehend smaragdgrün, mit Chlorkalk entsteht eine schmutziggelbe Färbung, die im Überschuß verschwindet. Die Säure reduziert ammoniakalische Silberlösung.
2525	DRP. 73 607	1-Amino-8-oxynaphthalin-4- oder -5-sulfosäure: 1, 8-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure mit verdünnten Mineralsäuren kochen. Die Lösung der Alkalisalze fluoresciert violett.
2526	DRP. 120 016	1-Amino-8-oxynaphthalin-4-sulfosäure: 1, 8-Naphthylendiamin-4-sulfosäure in alkalischer Lösung mit überschüssiger Bisulfidlösung unter Zusatz von Aceton auf 60°—65° erwärmen, weiter nach Bildung eines gelbbraunen Kondensationsproduktes auf 95°—100° erhitzen, bis eine Probe salzsäurelöslich ist, nach 48—60 St., (so lange dauert diese zweite Umsetzung), ansäuern, die schweflige Säure wegkochen und den Schwefligsäureester der 1, 8-Aminonaphthalin-4-sulfosäure mit Alkalien spalten.
2527	DRP. 75 055	1-Amino-8-oxynaphthalin-5-sulfosäure: 1-Aminonaphthalin-5, 8-disulfosäure bei 150°—160° mit Alkalien verschmelzen oder nach
2528	DRP. 54 662 DRP. 62 289 DRP. 77 937	1-Amino-8-oxynaphthalin mit konz. Schwefelsäure bei 15°—20° sulfieren und die rohe Sulfosäure über das leichtlösliche saure Ca-Salz von geringen Mengen gleichzeitig entstandener 1, 8, 7-Säure trennen. Lösung der sehr schwer löslichen Säure wird mit Eisenchlorid grün, mit Chlorkalk entsteht eine rotbraune Färbung, die zunächst verschwindet und im Chlorkalküberschuß wieder erscheint [2450].
2529	DRP. 80 853	1-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure: 1-Aminonaphthalin-6, 8-disulfosäure mit Alkalien bei 200° verschmelzen. Die blauviolett fluorescierende alkalische Lösung der Säure wird mit Chlorkalk rotbraun, mit Eisenchlorid grün, später mißfarbig.
2530	DRP. 112 778	1-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure: 1-Amino-8-chlornaphthalin-6-sulfosäure mit gleichen Teilen Ätznatron und Wasser unter Druck auf 190°—195° erhitzen, Schmelze sauer stellen und die Aminonaphtholsulfosäure wie üblich abscheiden.

2531	DRP. 82 900	1-Amino-3-oxynaphthalin-7-sulfosäure: 1-Amino-8-oxynaphthalin mit Schwefelsäure (75%) bei 130°—160° sulfieren oder nach
2532	Zus. DRP. 84 951	mit Schwefelsäure (66°) bei 15°—20° sulfieren und die 7-Sulfosäure von der gleichzeitig in vorwiegender Menge gebildeten 1-Amino-8-oxynaphthalin-5-sulfosäure über die sauren Ca-Salze trennen. Jenes der 7-Sulfosäure ist schwer, das der 5-Sulfosäure leicht löslich.
2533	DRP. 69 223 Ber. 26, 1280	 2-Amino-1-oxynaphthalin-4- oder -5-sulfosäure: 2-Amino-1-oxynaphthalin mit Oleum (10%) bei gewöhnlicher Temperatur sulfieren.
2534	DRP. 53 076 Ber. 27, 763	2-Amino-3-oxynaphthalin-6-sulfosäure R: 2-Aminonaphthalin-3, 6-disulfosäure mit Alkalien bei 240° verschmelzen. Die violett fluorescierenden Lösungen der neutralen Salze werden mit Eisenchlorid dunkelblau, dann mißfarbig, mit Chlorkalk gelbbraun, im Überschuß verschwindend.
2535	DRP. 62 964	2-Amino-3-oxynaphthalin-6- oder -7-sulfosäure: 2, 3-Dioxy-naphthalin-6-sulfosäure mit Ammoniak unter Druck auf 150°—160° erhitzen. Die Lösung der Säure wird mit Chlorkalk dunkelbraun, mit Chromsäure mißfarbig braun.
2536	DRP. 63 956	2-Amino-3- oder -7-oxo-6- bzw. -7-sulfosäure: Dioxynaphthalinsulfosäure (2, 3, 6 oder 2, 7, 3) mit Ammoniak unter Druck auf 120° bis 150° erhitzen. Die Lösung der Alkalisalze wird mit Chlorkalk gelb, beim Kochen braun, mit Eisenchlorid dunkelschwarzgrün, mit Chromsäure dunkelbraun.
2537	Anm. F. 7978 15. 12. 94 Elberfeld	2-Amino-4-oxynaphthalin-7-sulfosäure: 2-Aminonaphthalin-4, 7-disulfosäure zwischen 130° und 200° mit Alkalien verschmelzen.
2538	DRP. 85 241 und Anm. F. 8070 9. 2. 95 Elberfeld	2-Amino-4-oxynaphthalin-8-sulfosäure: 2-Aminonaphthalin-4, 8-disulfosäure bei 215° mit Alkalien verschmelzen.
2539	DRP. 233 105 A. P. 1 022 019 E. P. 9743/10 F. P. 416 963 DRP. 80 878 DRP. 145 906 DRP. 160 536 DRP. 162 009	2-Amino-5-oxynaphthalin-1-sulfosäure: 400 T. Preßkuchen (50 bis 60%) des Na-Salzes von 2-Aminonaphthalin-1, 5-disulfosäure (aus 2-Aminonaphthalin-1-sulfosäure durch Weitersulfieren) in 150° heißes Ätzkali (800 T.) eintragen, auf 210°—230° erhitzen, nach 1/2 St. die dünnflüssige, dunkelgelbe Schmelze wie üblich aufarbeiten. Die Säure fluoresciert in alkalischen Lösungen grünlich, scheidet sich aus Lösungen häufig zuerst gallertig aus. Oder nach
2540	DRP. 242 052	2, 1, 5-Naphthylamindisulfosäure verschmelzen. Liefert mit Phosgen in sodaalkalischer Lösung eine gegen Natriumnitrit in saurer Lösung sehr reaktionsfähige Harnstoffverbindung.
2541	Anm. F. 7372 16. 2. 94 Elberfeld	2-Amino-5-oxynaphthalin-6-sulfosäure: Entsteht als leichtlösliche Säure neben der schwerlöslichen 8-Sulfosäure beim Sulfieren von 2-Amino-5-oxynaphthalin mit Schwefelsäure (66°) bei 20°—30°. Die Lösung der leichtlöslichen Säure fluoresciert violett, gibt mit Eisenchlorid einen graublauen Niederschlag, wird mit Chlorkalk braun, dann gefällt. Jene der schwerlöslichen Säure fluoresciert rotviolett, wird mit Eisenchlorid sofort mißfarbig niedergeschlagen und reagiert mit Chlorkalk wie die leichtlösliche Säure.
2542	Anm. B. 14 154 2. 1. 93 Badische	2-Amino-5- od. -7-oxynaphthalin-7- od. -5-sulfosäure: 2-Aminonaphthalin-5, 7-sulfosäure bei 180° mit Alkalien verschmelzen. Die blau fluorescierende Lösung der Alkalisalze wird mit Eisenchlorid braunschwarz gefällt [2439].

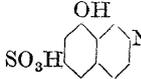
2543	DRP. 70 285	2-Amino-5-oxynaphthalin-3-sulfosäure: 1, 6-Dioxy-naphthalin-4-sulfosäure mit Ammoniak unter Druck auf 160° erhitzen. Die Lösung der Säure wird mit Eisenchlorid braun, nach einiger Zeit erfolgt Fällung.
2544	DRP. 131 526	50 T. 2, 7-Aminonaphthol in 500 T. Schwefelsäure (66°) einrühren, 12 St. bei 30° stehen lassen, die erhaltene 2, 7-Aminonaphthol-disulfosäure in wässriger Lösung 24 St. auf 100° erwärmen, stark verdünnen, die ausgeschiedene Säure filtrieren, waschen, zur Gewinnung des Monosulfosäurenatronsalzes in Sodalösung lösen, auskristallisieren lassen.
2545	Anm. F. 5335 2. 2. 94 Elberfeld	2-Amino-8-oxynaphthalin-5- oder -7-sulfosäure (Sch): Entsteht als leichtlösliche Säure neben der schwerlöslichen Säure V beim Sulfieren von 2-Amino-8-oxynaphthalin mit Schwefelsäure (66°) bei 20° bis 30°. Die Lösung der gelben Diazoverbindung der schwerlöslichen Säure läuft auf Fießpapier rot aus, jene der schwerlöslichen braun.
2546	DRP. 53 076	2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure (G): 2-Aminonaphthalin-6, 8-disulfosäure mit Alkalien bei 230°—280° verschmelzen. Die Lösung der Säure wird mit Eisenchlorid mißfarbig bordeauxrot, mit Chlorkalk dunkelrotbraun, im Überschuß verschwindend. S. a. Anm. C. 3063 vom 4. 10. 89, Cassella.
2547	Anm. C. 2883, Kl. 22 26. 3. 89 Cassella A. P. 421 640 F. P. 198 074/75	Nitro-(amino-)naphtholäthersulfosäuren $\text{SO}_3\text{H} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{NO}_2(\text{NH}_2) \\ \\ \text{O}-\text{R}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} = \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_6\text{S} = 297.$ <p>Sehr leicht durch Nitrieren z. B. der Alkylierungsprodukte der 2, 6- und 2, 7-Naphtholsulfosäure erhaltbar. Geben reduziert Aminonaphtholäthersulfosäuren, die man auch durch vorsichtiges Sulfieren der Aminonaphtholäther herstellen kann. Ähnlich nach</p>
2548	DRP. 69 155	die Amino-2-äthoxynaphthalin-6 (7)-sulfosäure aus 2, 6- bzw. 2, 7-Naphtholsulfosäure.
2549	DRP. 58 614 E. P. 12 326/90 F. P. 207 453	1-Amino-2-oxoessigsäurenaphthalin-6-sulfosäure $\text{SO}_3\text{H} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array} = \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_6\text{S} = 287.$ <p>Die aus 2-Oxynaphthalin-6-sulfosäure und Monochloressigsäure erhaltene Naphthoxylessigsulfosäure nitrieren, Nitroverbindung reduzieren und das so gebildete Aminonaphthoxylessigsulfosäureanhydrid mit Natronlauge kochen. Das mit Säuren in der Wärme leicht entstehende Anhydrid kristallisiert in glänzenden Blättchen und ist in kaltem Wasser schwer löslich.</p>
2550	DRP. 91 506 E. P. 2771/96 F. P. 250 697	Mono- und Dialkyl-2-amino-8-naphthol-6-sulfosäure $\text{SO}_3\text{H} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{NH}-\text{R}(\text{NR}_2) \end{array} = \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S} = 269.$ <p>Naphtholdisulfosäure-G mit Mono- bzw. Dialkylamin im Autoklaven über 200° erhitzen, die erhaltene Naphthylamindisulfosäure mit Ätzalkalien bei 210°—220° verschmelzen und die gebildeten alkylierten Sulfosäuren abscheiden. — Oder: Alkylieren der Aminonaphtholmonosulfosäure-G [2546].</p>
2551	DRP. 90 274	Dimethyl-1-aminonaphtholsulfosäure: 10 T. Dimethyl-1-naphthylaminsulfosäure mit 30 T. Oleum (25%) 6 St. auf 120°—130° erhitzen oder Dimethyl-1-naphthylamindisulfosäure mit der doppelten Menge Ätznatron und der halben Menge Wasser bis zur Beendigung des Schäumens bei 150°—200° verschmelzen. Die wässrige Alkalisalzlösung der dialkylierten Base fluoresciert blauviolett, wird mit Chlorkalklösung gelbbraun und reduziert Silberlösungen.
2552	DRP. 95 624	2-Äthylamino-5-naphthol-7-sulfosäure $\text{SO}_3\text{H} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <p>Bei Sulfierung von Äthyl-2-naphthylaminchlorhydrat mit schwach rauchender Schwefelsäure bei mäßiger Temperatur entsteht 5- neben wenig 8-Monosulfosäure; letztere als</p>

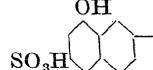
Na-Salz in Spirit schwer löslich und so von jenem leichtlöslichen der 5-Sulfosäure trennbar. 7-Monosulfosäure entsteht beim Sulfieren mit Monohydrat bei 140°. Mit 5 T. Oleum (20%) bei 100°—120° höher sulfiert, geben die 5- und 7-Monosulfosäuren die 5, 7-Disulfosäure (alkalische Lösung fluoresciert blau), die mit Ätzalkalien verschmolzen die 5-Naphthol-7-sulfosäure liefert. Fluoresciert in alkalischen Lösungen violett, wässrige Lösung mit Eisenchlorid oder Chlorkalklösung zeigt in der Kälte rotbraune Färbung.

2553	Anm. L. 31 756, Kl. 12q 30. 11. 11 Levinstein	<p>Aminooxynaphthalinsulfosäureglycinester  } $\begin{matrix} \text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOR} \\ \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$</p> <p>Aminooxynaphthalinsulfosäuren, die NH_2- und OH-Gruppen nicht im selben Kerne enthalten, mit Alkyl- oder Arylestern der Chloressigsäure bei Gegenwart salzsäurebindender Mittel warm kondensieren.</p>
------	--	--

2554	DRP. 221 967	<p>2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure-carbaminsäurealkyl- u. -arylester</p> <p> $\text{NH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5 = \text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_6\text{S} = 311.$</p> <p>261 T. Na-Salz der 2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure (J-Säure) mit 700 T. Wasser anrühren, langsam 120 T. Chlorkohlensäureester zufließen lassen, wenn der Geruch verschwunden ist, verdünnen und das Na-Salz des J-Säure-carbaminsäureäthylesters filtrieren. — Ebenso der Amylester, dessen Na-Salzlösung leicht gelatiniert. Das Na-Salz des Benzylesters ist leicht, jenes des J-Säure-carbaminsäure-p-nitrobenzylesters schwer löslich.</p>
------	---------------------	--

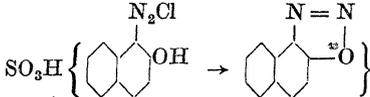
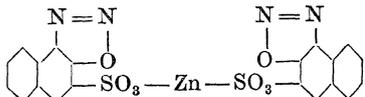
2555	DRP. 258 017	<p>1-Hydrazino-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure</p> <p>Wie [954] aus 1-Amino-2-oxynaphthalin-5-sulfosäure.</p>
------	---------------------	---

2556	DRP. 88 434	<p>Methylenaminonaphtholsulfosäure</p> <p> $\text{N}:\text{CH}_2 = \text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_4\text{S} = 252.$</p> <p>26,1 T. γ-aminonaphtholsulfosaures Natron in 70 T. Wasser und Salzsäure gelöst, weiter mit 150 T. Wasser verdünnt bei 50°—60° unter der Oberfläche der Flüssigkeit mit 12 T. Formaldehyd versetzen, die bräunlichrote Flüssigkeit abkühlen, mit Soda neutralisieren, die Lösung direkt verwenden.</p>
------	--------------------	---

2557	DRP. 131 537 F. P. 304 721 — DRP. 138 902	<p>Oxynaphthalinpyrazolonderivate</p> <p> $\text{N} \begin{cases} \text{N} = \text{C}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \end{cases} = \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5\text{S} = 320.$</p>
------	---	--

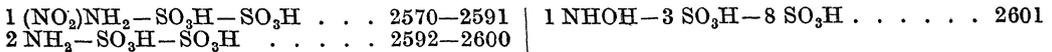
Kondensation von Acetessigester oder Dioxyweinsäure mit den von Aminonaphtholen ableitbaren Hydrazinen. Z. B. die Pyrazolonsulfosäure aus Acetessigester und 2-Hydrazin-5-naphthol-7-sulfosäure oder aus 2 Mol. der letzteren mit 1 Mol. Dioxyweinsäure. Z. B.: 25,4 T. 2-Hydrazin-8-naphthol-6-sulfosäure in 30 T. Wasser und 1 Äquiv. Soda lösen, 20 T. Essigsäure (30%) zugeben und 13 T. Acetessigester unter Rühren zufließen lassen, nach Lösung auf 80° erwärmen, überschüssige Salzsäure zusetzen, die bald abgeschiedene Pyrazolonsulfosäure filtrieren, mit wenig Wasser waschen, trocknen. — Ebenso die **1-Pyrazolon-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure**. — Analog die **5-Naphthol-7-sulfo-2-(pyrazolon-III-carbon-)säure** mit Oxalessigester und die **Naphthotartrazinsäure** mit dioxyweinsaurem Natrium.

2558	DRP. 233 068 — 1) Anm.F. 23 744 15. 3. 09 Elberfeld A. P. 910 437 F. P. 391 456	<p>10 T. 2-Naphthyl-5, 7-disulfosäure-3-methyl-5-pyrazolon (aus 2-Naphthylhydrazindisulfosäure und Acetessigester¹⁾) mit 50 T. Ätzkali bei 160°—180° verschmelzen, wenn gleichmäßig flüssig in Eiswasser gießen und mit Säure fällen. Dieses und die analogen Produkte sind schwer löslich und geben mit salpetriger Säure gelbe, unlösliche Nitrosoverbindungen. — Ebenso erhält man Oxy-2-naphthylmonosulfosäuredimethylpyrazolone aus methylierten Naphthylpyrazolondisulfosäuren.</p>
------	--	--

		Naphthalin-1, 2-oxydiazoverbindungen
2559	DRP. 145 906 A. P. 710 059 E. P. 6615/02 F. P. 319 868 — DRP. 148 881	 $\text{SO}_3\text{H} \left\{ \begin{array}{l} \text{N}_2\text{Cl} \\ \text{OH} \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{N}=\text{N} \\ \text{O} \end{array} \right. \text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S} = 250.$
<p>1-Chlor-2-naphthylamin-5-sulfosäure (durch Sulfieren von 1-Chlor-2-naphthylamin bei niedriger Temperatur) diazotieren (Produkt wenig löslich, kuppelt mit 2-Naphthol gelbrot), mit Soda- oder Pottaschelösung auf 50°–60° erwärmen; nach ½ St. entstandene blaßgelbe Lösung von 2-Diazo-1-naphthol-5-sulfosäure kuppelt mit 2-Naphthol beim Erwärmen reinblau. — Ebenso kann man in der diazotierten 2-Naphthylamin-1, 5-disulfosäure die zur Diazogruppe benachbarte Sulfo-Gruppe gegen Hydroxyl austauschen, nach</p>		
2560	Zus. DRP. 148 882	ebenso die 1-Sulfo-Gruppe in der 2-Amino-1, 6- und -1, 7-naphthalin-disulfosäure.
2561	DRP. 156 440 E. P. 27 372/03 F. P. 338 819	Austausch der in o-Stellung zur 1-Aminogruppe befindlichen SO ₃ H-Gruppe in diazotierter 1-Naphthylamin-2, 4- und -2, 5-disulfosäure gegen OH durch Behandlung mit Sodalösung (26,5%) oder Bicarbonaten der Alkalien, Erdalkalien oder mit Acetaten; nach
2562	Zus. DRP. 157 325	genügt auch das Stehenlassen in verdünnter schwach saurer oder neutraler Lösung. Da das abgespaltene Sulfit zur Bildung störend wirkender Diazosulfonsäuren Anlaß gibt, arbeitet man nach
2563	DRP. 160 536 A. P. 770 177 E. P. 4997/04 F. P. 338 819 DRP. 158 532	in sodaalkalischer Lösung bei Gegenwart von Chlor oder Hypochloriten. — Z. B.: 32,5 T. 2-Naphthylamin-1, 5-disulfosäure als saures Na-Salz in 300 T. Wasser und 10 T. Schwefelsäure (66°) lösen, mit 7 T. Nitrit in 100 T. Wasser diazotieren, mit Soda neutralisieren, bei 25°–30° eine Lösung von 50 T. Soda in 200 T. Wasser + 62 T. Hypochloritlösung (10% aktives Chlor) eintropfen lassen. Wenn mit einer verdünnten Lösung von 2-Naphtholnatrium kein roter Farbstoff mehr entsteht, ist der Austausch beendet; Lösung direkt zum Kuppeln verwenden. Ebenso erfolgt die Bildung, wenn man Chlor einleitet. Nach
2564	Zus. DRP. 162 009 E. P. 21 638/04 F. P. 338 819 Zus.	verwendet man statt Hypochlorit andere Oxydationsmittel, z. B. läßt man 37,4 T. Wasserstoffsuperoxyd zu der Diazolösung aus 303 T. 2-Naphthylamin-1, 5-disulfosäure bei 40° in sodaalkalischer Lösung zutropfen.
2565	DRP. 171 024 A. P. 793 743 E. P. 10 235/04 F. P. 349 989 Ber. 21, 3475; 25, 983; 26, 1283; 27, 680; 27, 683	Die Diazotierung erfolgt bei Gegenwart geringer Metallsalzmengen. Z. B.: 12 T. 1-Amino-2-naphthol-6-sulfosäure in 100 T. Wasser lösen, eine Lösung von 0,8 T. Kupferchlorid (oder Kupfervitriol oder Eisenchlorür oder Eisenchlorid) zugeben, unter Eiskühlung mit 3,5 T. Nitrit diazotieren, Diazolösung filtrieren, mit reiner Salzsäure schwach ansäuern und mit Chlorbariumlösung fällen. Die Ba-Salze (in manchen Fällen fällt auch die schwerlösliche Diazoverbindung schon nach dem Salzsäurezusatz evtl. mit Kochsalz aus), ebenso wie die Diazoverbindung sind kristallinische, nicht explosive, graue bis gelbe Pulver. Z. B.: 1-Diazo-2-naphthol-4-, 6-, 7-, 8-mono- oder 4, 6-, 4, 7-, 3, 7-, 3, 6-, 6, 8-di- oder 3, 6, 8-trisulfosäure ; ebenso 2-Diazo-1-naphthol-4-, 5-mono- oder 4, 7-, 4, 8-, 3, 6-, 3, 8-di- oder 3, 6, 8-trisulfosäure .
2566	DRP. 175 593 und Zusätze DRP. 178 621 u. DRP. 178 936 A. P. 807 422 E. P. 23 034/05 F. P. 353 786	26 T. Zinkvitriol in 150 T. Wasser lösen, 12 T. Natronlauge (40°) und 48 T. 1, 2-Aminonaphthol-4-sulfosäurepaste (50%) zugeben, eine konz. Lösung von 7 T. Nitrit zufließen lassen, mehrere Stunden bei 25°–30° rühren und das Zinksalz der 1, 2-Diazoxydnaphthalin-sulfosäure 
<p>filtrieren. Auch mit Ammoniak statt Natronlauge herstellbar; evtl. muß man aussalzen oder mit Essigsäure schwach sauer stellen. Die Zinksalze sind auch in heißem Wasser schwer löslich, kristallisieren daraus in messingglänzenden Nadeln, geben mit Soda umgesetzt Na-Salze, die in goldgelben Kristallen ausfallen. Das Zink stört jedoch bei der Farbstoffbildung nicht. — Nach den Zusätzen verwendet man statt Zinknitrit Nickelnitrit, bezw. Quecksilbernitrit.</p>		

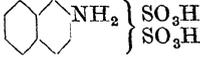
2567	DRP. 189 179 E. P. 10 323/06 F. P. 365 919	Diazotierung bei Gegenwart von Kochsalz, Chlorkalium, -ammonium, Magnesiumsulfat. Z. B.: 24 T. 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure + 15 T. Kochsalz in 200 T. Wasser mit 7 T. Nitrit in 20 T. Wasser gelöst diazotieren, nach 45 Min. die klare braungelbe Lösung ansäuern, die Diazooxysäurekrystalle filtrieren und mit verdünnter Salzsäure waschen. Direkt verwendbar, während die Metallverbindungen [2565, 2566] vor der Kupplung erst zerstört werden müssen.
2568	DRP. 181 714 A. P. 797 441 A. P. 806 415 E. P. 82/05 F. P. 351 125	23,9 T. 1, 2-Aminonaphthol-4-sulfosäure in 200 T. Wasser und 29 T. Natriumlauge (30%) lösen, unter 0° mit 11 T. Essigsäureanhydrid acetylieren, nach 1/2—1 St. in die neutrale oder kaum alkalische Flüssigkeit 7 T. festes Nitrit eintragen, zwischen 0°—10° 30 T. gewöhnliche Salzsäure einstürzen und den gelben Krystallbrei der Acetooxydiazonaphthionsäure direkt zur Farbstoffbildung verwenden. Die Abspaltung der Acetylgruppe erfolgt beim Stehenlassen der Farbstofflösung, rascher beim Erwärmen.
2569	Anm. F. 34 725, Kl. 12 q I. 7. 12 Höchst	Zur Herstellung der 1-Diazo-2-oxynaphthalin-5-sulfosäure trägt man die Aminosäure in wässrige Nitritlösung ein und behandelt kurze Zeit bei 25°—40°. Die Diazolösung kann direkt zur Farbstoffbildung dienen.

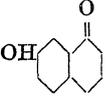
m) N—S—S.



2570	Anm. F. 31 910, Kl. 12 q. 12. 2. 12 Elberfeld	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-right: 10px;">Aminonaphthalindisulfosäuren</div> <div style="margin-right: 10px;">  </div> <div style="margin-right: 10px;">}</div> <div> SO_3H SO_3H </div> <div style="margin-left: 10px;">= C₁₀H₇NO₆S₂ = 303.</div> </div> <p>1-Aminonaphthalin-2, 6-disulfosäure: 1-Aminonaphthalin-2, 4, 6-trisulfosäure oder ihre Salze mit Säuren erhitzen, bis die Sulfogruppe abgespalten ist. Aus der Mutterlauge 1-Aminonaphthalin-4, 6-disulfosäure abscheidbar.</p>
2571	DRP. 56 563	1-Aminonaphthalin-2, 5 (?) -disulfosäure: 1-Aminonaphthalin-2-sulfosäure mit Oleum oder Schwefelsäurechlorhydrin behandeln.
2572	DRP. 62 634	1-Aminonaphthalin-2, 7-disulfosäure: Die Salze der 1-Aminonaphthalin-2, 4, 7-trisulfosäure mit Wasser unter Druck auf 230° erhitzen.
2573	DRP. 75 710	1-Aminonaphthalin-2-(4)-8-disulfosäure: Das Natriumsalz der 1-Aminonaphthalin-2, 4, 8-trisulfosäure mit Schwefelsäure (40%) auf 110° erhitzen. Die alkalischen Lösungen der Säure fluorescieren grün. Sie gibt keine Diazoverbindung.
2574	DRP. 92 082	1-Aminonaphthalin-2, 4-disulfosäure: 30 T. 1-Nitronaphthalin mit 250 T. Natriumbisulfidlösung (20%) 20 St. auf 100° erhitzen, kalt vom Glaubersalz filtrieren, Filtrat ansäuern, zur Entfernung von etwas entstandener Naphthionsäure in wenig Wasser lösen, filtrieren, Filtrat mit Kochsalz fällen.
2575	DRP. 45 776 A. P. 405 938 E. P. 4625/88 E. P. 5910/88 F. P. 189 712	1-Aminonaphthalin-3, 8-disulfosäure: Naphthalin bei gewöhnlicher Temperatur mit Oleum (24%) sulfieren, in der Sulfierung unter Eiskühlung gleich weitrnitrieren und das entstandene Gemenge von 1-Nitro-3, 8- und -4, 8-disulfosäure auf Grund der schwereren Löslichkeit der Na-Salze der 1, 4, 8-Säure [2584] der durch Reduktion erhaltenen Aminodisulfosäuren trennen. Oder nach
2576	DRP. 52 724 — Ber. 22, 3328 Anm. B. 9514 9. 4. 89 Badische	2-Naphthalinmonosulfosäure mit Oleum sulfieren, die Naphthalin-disulfosäure nitrieren und die Nitrosäure reduzieren oder nach Naphthalin mit Schwefelsäure (66°) zwischen 90° und 100° sulfieren, die erhaltene Disulfosäure nitrieren, aussalzen und reduzieren.

2577	DRP. 41 957	1-Aminonaphthalin-4, 6-disulfosäure (Dahl II): 1 T. 1-Naphthylamin und 4—5 T. Oleum (25%) bis zur Wasserlöslichkeit auf 120° erwärmen, das erhaltene Sulfosäuregemenge auskalken, trocken mit Sprit auskochen (96%), den unlöslichen Rückstand mit Sprit (85%) auskochen, wobei nur das Ca-Salz obiger Säure in Lösung geht. Oder nach
2578	Anm. C. 4021 30. 11. 92 Cassella	1-Aminonaphthalin-6-sulfosäure mit Oleum erwärmen. Vgl. DRP. 27 346: Naphthalin sulfieren, folgend nitrieren und reduzieren.
2579	DRP. 41 957	1-Aminonaphthalin-4, 7-disulfosäure (Dahl III): 1 T. 1-Naphthylamin mit 4—5 T. Oleum (25%) auf 120° bis zur Wasserlöslichkeit oder 1 T. Naphthionsäure mit 3,5 T. Oleum (25%) mehrere Tage auf weniger als 30° erwärmen, auskalken, trocken mit Sprit (85%) auskochen, wobei das Ca-Salz obiger Säure ungelöst bleibt oder nach
2580	Anm. F. 6550 6. 2. 93 Elberfeld	1-Aminonaphthalin-7-sulfosäure mit Schwefelsäure (66°) oder schwachem Oleum auf 80°—140° erhitzen. Die Lösungen der Säure fluorescieren blau. Oder nach
2581	DRP. 215 338 — DRP. 79 577 DRP. 125 583 DRP. 127 090	16 T. fein gemahlenes 1, 8-Dinitronaphthalin als Paste (50%) mit 150 T. Bisulfittlage (40%) und 30 T. Ammoniak (25%) auf 80°—90° erwärmen, die hellgelbe Lösung nach 8 St. filtrieren, zur Zerlegung der gebildeten 1-Naphthylsulfamin-4, 7-disulfosäure das Filtrat mit 60 T. konz. Salzsäure 12 St. rühren, den Brei absaugen, den Kuchen in 100 T. warmem Wasser lösen. Kalt krystallisiert die Disulfosäure aus. Im Filtrat mit 25 T. Kochsalz 1-Aminonaphthalin-2, 4, 7-trisulfosäure aussalzen. Um das während der Bildung entstehende Alkali zu binden, kann man auch statt in Ammoniaklösung zu arbeiten, Säure oder Bisulfid zutropfen lassen. Nach
2582	Zus. DRP. 221 333	verwendet man das technische 1, 5-1, 8-Dinitronaphthalinmenge, da das 1, 5-Dinitronaphthalin nicht angegriffen wird und so isoliert werden kann. 200 T. Rohnitrogemenge (1, 5 : 1, 8 = 1 : 2) als Paste (60%) mit 740 T. Bisulfittlage (40%) und 140 T. Ammoniak (25%) 5—6 St. bei 80°—90° rühren, filtrieren und das Filtrat wie [2581] aufarbeiten. Im Rückstand sind 30—35 T. 1, 5-Dinitronaphthalin.
2583	DRP. 40 571 E. P. 15 775 bis 15 782/85 A. P. 333 034	1-Aminonaphthalin-4, 8-disulfosäure: 1-Aminonaphthalin-8-sulfosäure mit Oleum (10%) im Wasserbade erwärmen oder nach
2584	DRP. 45 776	Naphthalin mit Oleum bei gewöhnlicher Temperatur sulfieren, Sulfierung direkt weiternitrieren, die erhaltenen beiden Nitrodisulfosäuren reduzieren, die Na-Salze der Aminodisulfosäuren krystallisieren lassen, wobei jenes der obigen Disulfosäure ausfällt. Oder nach
2585	DRP. 75 084	Acet-1-aminonaphthalin-8-sulfosäure mit Oleum in der Kälte sulfieren, verseifen und das Gemenge der beiden Disulfosäuren wie eben erwähnt über die Na-Salze der Aminodisulfosäuren trennen. Jenes der 1, 6, 8-Disulfosäure bleibt gelöst.
2586	DRP. 69 555 E. P. 2340/93 — DRP. 73 276	1-Aminonaphthalin-5, 7-disulfosäure: Acet-1-naphthylamin oder Acet-1-aminonaphthalin-5-sulfosäure mit Oleum bei gewöhnlicher Temperatur sulfieren, Gemisch auf Eis gießen und aufkochen, wodurch die Acetylaminogruppe verseift wird.
2587	DRP. 70 857	1-Aminonaphthalin-5, 8-disulfosäure: Naphthalin-1, 4-disulfosäure nitrieren und die Nitrodisulfosäure reduzieren. Die alkalische Lösung der Säure ist intensiv grüngelb.
2588	DRP. 75 084 — Ber. 24, Ref. 715	1-Aminonaphthalin-6, 8-disulfosäure: Acet-1-aminonaphthalin-8-sulfosäure mit Oleum in der Kälte sulfieren, verseifen, das leichtlösliche neutrale Na-Salz der 1, 6, 8-Säure von jenem der zugleich gebildeten 1, 4, 8-Disulfosäure trennen oder nach
2589	DRP. 83 146	1-Aminonaphthalin-4, 6, 8-trisulfosäure mit Schwefelsäure (75%) kochen. Die Lösungen fluorescieren grün.

2590	DRP. 92 081 — Ann. 78, 31	1-Aminonaphthalin-2, 4 (?) -disulfosäure: 1-Nitronaphthalin mit überschüssiger Natriumbisulfidlösung auf 100° erwärmen. — Man erhält die Aminonaphthalindisulfosäuren schließlich nach
2591	DRP. 233 934 — DRP. 82 563	durch Ersatz von Sulfogruppen gegen Wasserstoff, ohne vorhandene NH ₂ - oder OH-Gruppen zu gefährden. — Dargestellt wurden so: 1-Naphthylamin-3, 6-disulfosäure aus 1-Naphthylamin-3, 6, 8-trisulfosäure, 1-Naphthylamin-4, 6-disulfosäure aus 1-Naphthylamin-4, 6, 8-trisulfosäure [2750], 1-Naphthylamin-3, 7-disulfosäure aus 1-Naphthylamin-3, 5, 7-trisulfosäure, 1-Naphthylamin-2, 7-disulfosäure aus 1-Naphthylamin-2, 5, 7-trisulfosäure, 1-Naphthylamin-3, 6-disulfosäure aus 1-Naphthylamin-3, 6, 8-trisulfosäure, 1-Naphthylamin-3-monosulfosäure aus 1-Naphthylamin-3, 8-disulfosäure (Ber. 19, 2181), 1-Naphthylamin-4-monosulfosäure aus 1-Naphthylamin-4, 8-disulfosäure, 2-Naphthylamin-4- und 8-monosulfosäure aus 2-Naphthylamin-4, 8-disulfosäure, 1-Oxynaphthylamin-3, 7-disulfosäure aus 1-Oxynaphthalin-3, 5, 7-trisulfosäure [2784] 1, 8-Aminooxynaphthalin-6-monosulfosäure aus 1, 8-Aminooxynaphthalin-4, 6-disulfosäure K [2728]. — Z. B.: 9,5 T. 1-Naphthylamin-3, 6, 8-trisulfosäure als saures Na-Salz (90 %, Mol.-Gew. 427) mit 90 T. Wasser, 7,5 T. Natronlauge und 3 T. Zinkstaub 7 St. unter Rückfluß kochen, neutralisieren, vom Zinkoxyd filtrieren und im Filtrat mit Salzsäure die 1-Naphthylamin-3, 6-disulfosäure als saures Salz fällen.
2592	DRP. 77 596 E. P. 1063/94 A. P. 237 872 — Ber. 27, 1206	 2-Aminonaphthalin-1, 7-disulfosäure: 2-Oxynaphthalin-1, 7-disulfosäure mit Ammoniak und Salmiak unter Druck auf 180°—200° erhitzen oder nach
2598	DRP. 79 243 — Ber. 27, 1194 Proc. chem. soc. 1890, 131	2-Aminonaphthalin-7-sulfosäure mit Oleum in der Kälte weitersulfieren, das erhaltene Gemenge über die neutralen K-Salze trennen; jenes der vorliegenden Säure ist am schwersten löslich, in den Mutterlauge sind die Salze der Säuren 2, 4, 7 und 2, 5, 7. Die Lösungen fluorescieren violettblau.
2594	DRP. 27 378 — Ber. 22, 398	2-Aminonaphthalin-3, 6-disulfosäure (Amino-R-säure): 2-Oxynaphthalin-3, 6-disulfosäure (R) im Ammoniakstrom auf 200°—230° erhitzen.
2595	DRP. 46 711 — Ber. 27, 1198	2-Aminonaphthalin-3, 7-disulfosäure: 2-Oxynaphthalin-3, 7-disulfosaures Natron mit Ammoniak (25%) unter Druck auf 200° erhitzen.
2596	DRP. 79 243 — Ber. 23, 77; 27, 1194	2-Aminonaphthalin-4, 7-disulfosäure: 2-Aminonaphthalin-7-sulfosäure mit Oleum bei gewöhnlicher Temperatur weitersulfieren und das erhaltene Gemenge durch Krystallisation der Alkalisalze trennen. Die 2, 4, 7-Disulfosäure findet sich in der Mittelfraktion der neutralen Salze, deren Lösungen stark blau fluorescieren.
2497	DRP. 65 997 —	2-Aminonaphthalin-4, 8-disulfosäure (C-Säure): Naphthalin-1, 5-disulfosäure in Schwefelsäure (66%) suspendiert in der Kälte nitrieren, verdünnte Nitrierung mit Soda übersättigen und das ausfallende hellgelbe Na-Salz der 2-Nitronaphthalin-4, 8-disulfosäure reduzieren.
2598	DRP. 79 243 —	2-Aminonaphthalin-5, 7-disulfosäure: 2-Aminonaphthalin-7-sulfosäure längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit Oleum (25%) sulfieren, neutrale Alkalisalze bilden und den leichtest löslichen Bestandteil, der das Salz obiger Säure enthält, abscheiden; die schwerer löslichen Bestandteile bestehen aus den Salzen von 2-Aminonaphthalin-1, 7- und -4, 7-disulfosäure.
2599	DRP. 35 019 E. P. 816/84	2-Aminonaphthalin-6, 8-disulfosäure (Amino-G-säure): 2-Naphthylaminsulfat mit Oleum (25%) auf etwa 130° erhitzen oder nach
2600	DRP. 27 378 — Ber. 21, 3495	2-Oxynaphthalin-6, 8-disulfosäure im Ammoniakstrom auf 200°—230° erhitzen.

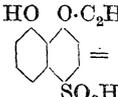
2601	DRP. 84 138	1-Naphthylhydroxylamin-3, 8-disulfosäure
$\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{S} \quad \text{NHOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_7\text{S}_2 = 319. \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$		
<p>Wie [630] durch Reduktion der 1-Nitronaphthalin-3, 8-disulfosäure mit Zinkstaub in neutraler Lösung bei Gegenwart von Neutralsalzen und ev. Lösungsmitteln. — Orange-gelbe Masse.</p>		
n) 0—0—0.		
<p>1 (2) OH—2 (3) OH—4 (8) OH . . . 2602—2604 7 OH—1: O—2: O 2605, 2606</p>		
2602	DRP. 101 607 E. P. 10 590/98	Trioxynaphthaline  } $\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3 = 176.$
<p>Ber. 31, 1147 Ann. 154, 324 Sch.-P. 135°, verseifen.</p> <p>1, 2, 4-Trioxynaphthalin: Wie [960] aus 25 T. 2-Naphthochinon, 75 T. Essigsäureanhydrid und 1,5—2 T. Schwefelsäure. Das Triacetat aus Methylalkohol umkrystallisieren; glänzende weiße Blätter, Sch.-P. 135°, verseifen.</p>		
2603	DRP. 110 618	2, 3, 8-Trioxynaphthalin: 2, 3, 8-Trioxynaphthalin-6-sulfosäure erhalten durch Verschmelzen der 2-Naphthol-3, 6, 8-trisulfosäure mit Alkalien) mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren auf höhere Temperaturen erhitzen.
2604	DRP. 112 098 DRP. 112 176	2, 3, 8-Trioxynaphthalin: Durch Abspaltung der Sulfogruppe aus Trioxynaphthalinsulfosäure mittels Schwefelsäure unter Druck bei 210°. Das Produkt schmilzt bei 164°—165°. — 1, 3-, 6-Trioxynaphthalin: Durch Verschmelzen von 1, 6-dioxynaphthalin-3-sulfosaurem Natron mit Ätzalkali bei 250° bis 270°. Dieses Trioxynaphthalin existiert in zwei tautomeren Formen, und zwar direkt als erhaltenes Produkt vom Sch.-P. 95°, das beim Umkrystallisieren in einen über 250° schmelzenden Körper übergeht. Vgl. Ber. 38, 3945.
2605	DRP. 87 900 Ber. 23, 522	7-Oxy-1, 2-naphthochinon  = $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3 = 174.$
<p>Wie [2408]. 1-Nitroso-2, 7-dioxynaphthalin reduzieren und folgend oxydieren.</p>		
2606	DRP. 100 703	2-Oxy-1, 4-naphthochinon: 28 T. 1, 2-naphthochinon-4-sulfosaures Natron 8—10 St. bei 25° mit 120 T. Sulfosäure (66°) behandeln, Gemisch auf Eis gießen, das umgelagerte Produkt durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure reinigen.

o) 0—0—S.

OH—OH—SO ₃ H 2607—2629	1: O—2: O—SO ₃ H 2631
1 OH—2 OH—S·SO ₃ H 2630	8 OH—1 OR—4 (5) SO ₃ H 2632, 2633
2 OH—5 OH—7 SO ₃ H 657	

2607	DRP. 70 867 Ber. 24, 3163	Dioxynaphthalinsulfosäuren  } $\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5\text{S} = 240.$
<p>1, 2-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure: 2-Naphthochinon mit Bisulfitleösung behandeln.</p>		
2608	DRP. 50 506 Ber. 21, 3475 24, 3154	1, 2-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure: 1-Amino-2-oxynaphthalin-6-sulfosäure mit Salpetersäure oder Brom zu 2-Naphthochinonsulfosäure oxydieren und diese mit schwefliger Säure reduzieren.

2609	DRP. 85 241 leicht löslich, die Eisenchlorid färbt	1, 3-Dioxy-naphthalin-5-sulfosäure: 2-Amino-4-oxynaphthalin-8-sulfosäure mit Wasser unter Druck auf 180°—200° erhitzen. Sehr neutralen Salze sind in Lösung gelb, mit grüner Fluorescenz löslich. Zuerst grün, die Färbung wird bald mißfarbig.
2610	DRP. 90 878	Naphthoresoreinsulfosäure: 1 T. Gelbsäure mit 5 T. Schwefelsäure (5%) 4 St. auf 210° erhitzen, auskalken, wie üblich aufarbeiten.
2611	DRP. 104 902	1, 6-Dioxy-naphthalin-4-sulfosäure: 28 T. 1-chlornaphthalin-4, 6-disulfosaures Natrium mit 50 T. Ätznatron und 28 T. Wasser 3 St. bei 210°—230° verschmelzen.
2612	DRP. 68 344 E. P. 3397/90 F. P. 200 520	1, 5-Dioxy-naphthalin-2- oder -6-sulfosäure: 1-Oxynaphthalin-2, 5-disulfosäure (C) mit Ätzalkali bei 250° verschmelzen. Eisenchlorid färbt die Lösung vorübergehend blaugrün, Chlorkalklösung rotbraun, später tritt Entfärbung ein. Nach
2613	DRP. 41 934	erhält man vermutlich dieselbe Säure durch Sulfierung von 1, 5-Dioxy-naphthalin mit konz. Schwefelsäure unter Erwärmung.
2614	Anm. C. 5020 30. 3. 94 Cassella	1, 6-Dioxy-naphthalin-3-sulfosäure: Durch Erhitzen der 1, 6-Diaminonaphthalin-3-sulfosäure mit Wasser auf 160°—200°.
2615	DRP. 57 114 Ber. 26, 3034	1, 6-Dioxy-naphthalin-4-sulfosäure: 1-Aminonaphthalin-4, 6-disulfosäure mit Alkali bei 200°—220° verschmelzen. Die wässrige Lösung des Natronsalzes wird mit Eisenchlorid zuerst schwach grünlich-blau, dann braun.
2616	Anm. F. 4153 6. 5. 89 Höchst	1, 7-Dioxy-naphthalin-3-sulfosäure (G): 2-Oxynaphthalin-6, 8-disulfosäure über 200° mit Alkalien verschmelzen. Wässrige Lösung wird mit Eisenchlorid vorübergehend grüngelb, mit Chlorkalk intensiv rot.
2617	DRP. 81 938	1, 7-Dioxy-naphthalin-4-sulfosäure: 1-Oxynaphthalin-2-carbon-4, 7-disulfosäure mit Ätzalkali bei hoher Temperatur verschmelzen, wobei nach [2677] zunächst eine Sulfogruppe durch OH ersetzt und erst bei höherer Temperatur Kohlensäure abgespalten wird. Dementsprechend erhält man das Produkt auch nach
2618	DRP. 83 965	durch Erhitzen von Dioxy-naphthoesulfosäure mit Lauge unter Druck bei relativ niedriger Temperatur. Die alkalischen Lösungen fluorescieren violett, Eisenchlorid gibt in schwach salzsaurer Lösung eine graue, Chlorlauge eine blaugrüne, gelb werdende Färbung.
2619	Anm. F. 7112 18. 10. 92 Höchst F. P. 200 520	1, 3-Dioxy-naphthalin-3-sulfosäure (ε): 1-Aminonaphthalin-3, 8-disulfosäure bei 220°—240° mit Alkalien verschmelzen oder nach
2620	DRP. 82 422 chlorid grün, mit Niederschlag.	1-Oxynaphthalin-6, 8- oder -3, 8-disulfosäure mit Alkalien bei 160° bis 210° verschmelzen. Wässrige Lösung fluoresciert blau, wird mit Eisenchlorid grün, mit wenig Chlorkalk braun und gibt mit mehr Chlorkalk einen dunkelbraunen Niederschlag.
2621	DRP. 71 836 DRP. 54 116 DRP. 67 829 DRP. 77 285 DRP. 80 667 DRP. 80 315 DRP. 75 317 DRP. 75 055 DRP. 75 962	1, 3-Dioxy-naphthalin-4-sulfosäure (S): Wird erhalten durch Verschmelzen folgender Naphthalinsulfosäuren mit Alkalien bei 250°: 1-Aminonaphthalin-4, 8-disulfosäure, 1-Oxynaphthalin-4, 8-disulfosäure, 1-Aminonaphthalin-5, 8-disulfosäure, 1-Oxynaphthalin-5, 8-disulfosäure (bei 190°), 1-Amino-8-oxynaphthalin-4-sulfosäure, 1-Amino-8-oxynaphthalin-5-sulfosäure, 1, 8-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure. Letztere wird mit Kalkmilch unter Druck bei 230° verschmolzen. Die wässrige Lösung der sauren Salze wird mit Eisenchlorid mißfarbig grün gefällt, mit sehr wenig Chlorkalk vorübergehend grün gefärbt. Vgl. Anm. B. 15 226 vom 23. 9. 93. (Badische). Ferner [2421]. — Oder nach
2622	DRP. 91 855	Naphthylamin-disulfosäure [2360, 2365, 2583, 2647], aus Naphthylamin-sulfosäure-S, mit der dreifachen Menge Ätzkali und etwas Wasser bei 200°—230° 1 St. verschmelzen, kalt mit Salzsäure (3%) übersättigen, Schwefeldioxyd verjagen, filtrieren; kalt hellgelbe Nadeln, filtrieren, pressen und trocknen. Die wässrigen Lösungen der Alkalisalze fluorescieren grün.

2623	DRP. 57 525	2, 3-Dioxy-naphthalin-6-sulfosäure (R): 2-Oxy-naphthalin-3, 6-disulfosäure zwischen 240° und 280° mit Alkalien verschmelzen. Die wässrige Lösung der Salze wird mit Eisenchlorid blauviolett.
2624	DRP. 126 136	2,5-Dioxy-naphthalin-7-sulfosäure bzw. ihr Schwefligsäureester wird auch erhalten, wenn man 2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure mit Bisulfatlösung unter Rückfluß kocht. Gibt mit Ammoniak erhitzt das Ausgangsmaterial zurück [2439].
2625	DRP. 72 222	2, 6-Dioxy-naphthalin-4-sulfosäure: 2, 6-Dioxy-naphthalin mit Schwefelsäure (66°) bei niederer Temperatur sulfieren.
2626	DRP. 63 015 DRP. 42 261 Anm. F. 7978 15. 12. 94 Elberfeld	2, 7-Dioxy-naphthalin-4-sulfosäure: Naphthalin-1, 3, 6-trisulfosäure mit Ätzalkalien bei 250° verschmelzen oder nach durch Erhitzen der 2-Amino-4-oxynaphthalin-7-sulfosäure mit Wasser unter Druck auf 200°.
2627	DRP. 77 552	Eine Dioxy-naphthalinmonosulfosäure wird weiter erhalten durch Verschmelzen der 1-Oxy-naphthalin-3, 8-disulfosäure mit Alkalien, ferner nach
2628	DRP. 57 166	Dioxy-naphthalinsulfosäure F , aus 2-Oxy-naphthalin-3, 7-disulfosäure, ebenfalls durch Verschmelzen mit Alkalien, und ebenso nach
2629	DRP. 77 552	Dioxy-naphthalindisulfosäure aus 1-Oxy-naphthalin-2, 4, 7-trisulfosäure. Dazu eine Anzahl anderer Dioxy-naphthalindi- und -trisulfosäuren von unbekannter Konstitution.
2630	DRP. 71 314 E. P. 825/93 F. P. 227 675	1,2-Dioxy-naphthalinthiosulfosäure  $\left. \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} \right\} \text{S} \cdot \text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{S}_2 = 271.$ <p>2-Naphthochinon in Lösung mit Thiosulfat behandeln. Die wässrige Lösung der Salze wird mit Alkali rotviolett.</p>
2631	DRP. 83 046 Ber. 24, 3163 DRP. 70 867	2-Naphthochinonsulfosäure  $\left. \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ = \text{O} \end{array} \right\} \text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_5\text{S} = 238.$ <p>1 T. 2-naphthohydrochinonsulfosaures Kalium (2607) in 10 T. Wasser lösen, + konz. Lösung von 0,5 T. Nitrit, + Eis, allmählich mit Essigsäure ansäuern; wenn die Ausscheidung gelber Krystalle beginnt, aussalzen. Die SO₃H-Gruppe ist sehr reaktionsfähig.</p>
2632	DRP. 73 741	1, 8-(8, 1)-Oxyäthoxynaphthalin-4-sulfosäure  $\left. \begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\} = \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S} = 268.$ <p>Basische oder neutrale Salze der 1, 8-Dioxy-naphthalin-4-sulfosäure mit Halogenalkylen oder Alkylsulfaten erwärmen. Es entstehen 1-Methoxy-8-oxynaphthalin-4- und -5-sulfosäure (verschieden lösliche Alkalisalze).</p>
2633	DRP. 78 937	2 Mol. 1, 8-dioxy-naphthalin-4-sulfosaures Natrium + 1 Mol. trockenes Kaliumcarbonat in wässriger Lösung + 2 Mol. Bromäthyl 8 St. im Sandbad auf 105° erwärmen, kalt das Alkalisalz der 1, 8-Säure (farblose Nadeln) filtrieren. Filtrat ausgesalzen gibt das Na-Salz der 8, 1-Säure in Blättchen.

p) O-S-S.

1 OH-SO ₃ H-SO ₃ H	2634-2650	1 OH-8 SO ₂ -NH ₂ -SO ₃ H	2641
[1OH-8 SO ₂ OH] Anhydr.-SO ₃ H	2640	2 OH-SO ₃ H-SO ₃ H	2651-2661

2634	DRP. 68 344	Oxy-naphthalindisulfosäuren  $\left. \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\} = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_7\text{S}_2 = 304.$ <p>1-Oxy-naphthalin-2, 5-disulfosäure: 1-Oxy-naphthalin-5-sulfosäure mit Schwefelsäure (66°) oder schwachem Oleum unter 100° sulfieren.</p>
------	--------------------	--

2635	DRP. 32 291 — Ber. 22, 999; 26, 3031 DRP. 74 744	1-Oxynaphthalin-2, 7-disulfosäure: 1-Naphthol mit Schwefelsäure (66°) bei 100°—110° oder mit einem großen Überschuß von Oleum sulfieren, wobei in letzterem Falle intermediär die 2, 4, 7-Trisulfosäure entsteht, die dann eine Sulfogruppe abspaltet.
2636	Anm. C. 4375 7. 12. 92 Kl. 12 Cassella — DRP. 27 346	1-Oxynaphthalin-3, 6-disulfosäure: 1-Aminonaphthalin-3, 6-disulfosäure mit Wasser unter Druck auf 180° erhitzen. Die schwach grün fluorescierenden alkalischen Salzlösungen werden mit Eisenchlorid blau.
2637	Anm. C. 5069 Kl. 12 7. 12. 92 Cassella	1-Oxynaphthalin-3, 7-disulfosäure: 1-Aminonaphthalin-3, 7-disulfosäure mit Wasser unter Druck auf 180° erhitzen.
2638	DRP. 45 776 — Ber. 22, 3330	1-Oxynaphthalin-3, 8-disulfosäure: Diazo-1-aminonaphthalin-3, 8-disulfosäure verkochen, wobei bei kürzerer Dauer des Kochprozesses das Anhydrid gebildet und als Krystallbrei abgeschieden wird [2576, 2640]. Oder nach
2639	DRP. 71 494	1-Aminonaphthalin-3, 8-disulfosäure mit Wasser unter Druck auf 180° erhitzen. Die verdünnte Salzlösung wird mit Eisenchlorid tiefblau.
2640	DRP. 52 724 DRP. 57 388	$\text{Naphthosulfonsulfosäuren } \left. \begin{array}{c} \text{O-SO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\} \text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_6\text{S}_2 = 286.$ <p>Die nach [2393] erhaltene Naphthalindisulfosäure nitrieren, die Nitrosäure zur Naphthylamin-disulfosäure-ε reduzieren, die Aminoverbindung diazotieren, die Diazo-Verbindung bei Gegenwart von wenig freier Säure mit Wasser kochen. Oder: Man erhitzt das innere Anhydrid der 1, 8-Naphtholsulfosäure, das Naphthosulton mit konz. Schwefelsäure bis zur Wasserunlöslichkeit des Produktes und erhält die isomere Naphthosulton-sulfosäure d. — Vgl. DRP. 55 094.</p>
2641	DRP. 53 934 DRP. 57 856	$\text{Naphtholsulfamidsulfosäure } \left. \begin{array}{c} \text{HO SO}_2\text{-NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\} \text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_6\text{S}_2 = 303.$ <p>Die Naphthosulton-sulfosäure [2576, 2640] als Na-Salz in Ammoniak lösen, nach mehrstündigem Stehen die Lösung direkt weiterverarbeiten oder das Salz abscheiden und über das saure Na-Salz reinigen. — Ebenso verfährt man zur Gewinnung der Naphtholsulfamidsulfosäure aus der Naphthosulton-sulfosäure [2640].</p>
2642	DRP. 41 957	1-Oxynaphthalin-4, 6-disulfosäure: Diazo-1-aminonaphthalin-4, 6-disulfosäure verkochen, oder nach
2643	DRP. 80 838	1-Naphtholcarbonat (aus 1-Naphthol und Phosgen in alkalischer Lösung) bei gewöhnlicher Temperatur mit Oleum sulfieren, die verdünnte Sulfierung kochen, wobei die beiden entstandenen Tetrasulfosäuren des Naphtholcarbonates verseift werden, worauf man die gebildeten 4, 6- und 4, 7-Disulfosäuren in der Weise trennt, daß man die schwerlösliche 4, 7-Säure aussalzt.
2644	DRP. 41 957	1-Oxynaphthalin-4, 7-disulfosäure: Diazo-1-aminonaphthalin-4, 7-disulfosäure verkochen, oder nach
2645	DRP. 74 744	die durch Sulfieren von 1-Chlornaphthalin mit Oleum bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene 1-Chlornaphthalindisulfosäure mit Natronlauge unter Druck auf 200°—210° erhitzen. Oder nach
2646	DRP. 80 838	wie [2643] aus 1-Naphtholcarbonat.
2647	DRP. 40 571 — Ber. 23, 3090	1-Oxynaphthalin-4, 8-disulfosäure (S.): 1-Naphthol-8-sulfosäure mit Schwefelsäure (66°) sulfieren oder 1-Naphthylamin-8-sulfosäure mit Oleum (10%) sulfieren, diazotieren, verkochen.

2648	DRP. 70 857	1-Oxynaphthalin-5, 8-disulfosäure: Diazo-1-aminonaphthalin-5, 8-disulfosäure verkochen und die entstandene Naphthsultonsulfosäure durch Erwärmen mit wässrigen Alkalien in die obige Säure verwandeln.
2649	DRP. 75 084	1-Oxynaphthalin-6, 8-disulfosäure: Diazo-1-aminonaphthalin-6, 8-disulfosäure verkochen und die gebildete Sultonsulfosäure mit Alkalien erwärmen, oder nach
2650	DRP. 82 563	1-Aminonaphthalin-4, 6, 8-trisulfosäure mit Wasser oder verdünnten Säuren unter Druck auf 200° erhitzen oder 1-Oxynaphthalin-4, 6, 8-trisulfosäure ebenso mit verdünnten Säuren auf 180° erhitzen. Die Lösung der Säure wird mit Eisenchlorid vorübergehend grün gefärbt. Mit salpetriger Säure entsteht eine Nitrosoverbindung.
2651	DRP. 3229 — Ber. 13, 1956; 21, 3478	2-Oxynaphthalin-3, 6-disulfosäure (R-Säure): 2-Naphthol mit Schwefelsäure (66°) 10 St. auf 100°—110° erhitzen und die R- von der zugleich entstandenen G-Säure nach DRP. 33 916 durch Aussalzen trennen. Oder nach
2652	Anm. B. 4199 Kl. 22 30. 6. 83 Baum	2-Oxynaphthalin-6-sulfosäure mit Kaliumpyrosulfat und wenig Schwefelsäure auf 120°—130° erhitzen. Die Lösung der Salze fluoresciert blaugrün.
2653	DRP. 44 079	2-Oxynaphthalin-3, 7-disulfosäure: 2-Oxynaphthalin-7-sulfosäure mit Schwefelsäure (66°) längere Zeit auf 120° erhitzen, oder nach
2654	DRP. 78 569 Ber. 27, 1207	2-Oxynaphthalin-1, 3, 7-trisulfosäure mit verdünnter Salzsäure kochen. Die Lösungen der Salze fluorescieren grün.
2655	DRP. 77 596 — Ber. 27, 1206	2-Oxynaphthalin-1, 7-disulfosäure: 2-Oxynaphthalin-7-sulfosäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelsäurechlorhydrin sulfieren. Die alkalischen Säurelösungen fluorescieren schwach blau.
2656	DRP. 33 281	2-Oxynaphthalin-4- oder -5, 7-disulfosäure: Naphthalin-1, 3, 6-trisulfosäure mit wässrigen Ätzalkalien unter Druck auf 170°—180° erhitzen [2439].
2657	DRP. 77 866	2-Oxynaphthalin-4, 7-disulfosäure: Diazo-2-aminonaphthalin-4, 7-disulfosäure verkochen.
2658	DRP. 65 997	2-Oxynaphthalin-4, 8-disulfosäure: Diazo-2-aminonaphthalin-4, 8-disulfosäure verkochen.
2659	DRP. 3229	2-Oxynaphthalin-6, 8-disulfosäure (G-Säure): 2-Naphthol mit der 3-fachen Menge Schwefelsäure 12 Stunden auf 100°—110° erhitzen, erhaltenes Gemenge von R- und G-Säure mit Spirit trennen oder nach
2660	DRP. 36 491	2-Naphthol mehrere Tage mit Schwefelsäure (66°) unter 60° behandeln und die mitentstandene geringe Menge R-Säure mittels ihrer Diazo-Verbindung als Farbstoff entfernen. Oder nach
2661	DRP. 35 019	Diazo-2-aminonaphthalin-6, 8-disulfosäure mit verdünnten Säuren verkochen.

q) S—S—S.

SO₃H—SO₃H—SO₃H 2662, 2797

2662	DRP. 38 281	Naphthalintrisulfosäure  } $\left. \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\} = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_9\text{S}_3 = 368.$
------	--------------------	--

Naphthalin mit der 8-fachen Menge Oleum (24%) einige Stunden erhitzen, Sulfierung auskalken, direkt verwenden oder fraktioniert kristallisieren.

4. Naphthalin mit vier Substituenten.

a) Hal.—Hal., C, N, O, S.

Cl—Cl—NO ₂ —NO ₂	2663		Cl(Br)—[1 N ₂ Cl—2 OH] Anhydr.—2 OH	
2 Cl—4 Cl—1 NH ₂ —SO ₃ H	2664		—4 SO ₃ H	2668, 2669
1 Cl—2 NO ₂ —4 NO ₂ —NO ₂	2665		1 Cl—8 NH ₂ —3 SO ₃ H—6 SO ₃ H	2670
1 Cl(Br)—2 NH ₂ —5 (8) OH	2666, 2667		8 Cl—1 OH—3 SO ₃ H—6 SO ₃ H	2451, 2671
—7 (6) SO ₃ H			1 Cl—4 SO ₃ H—SO ₃ H—SO ₃ H	2672

2663 **DRP. 134 306** **Dichlordinitronaphthaline:** Wie [2447] aus 1, 5- oder 1, 8-Dinitronaphthalin durch Dichlorierung bei Gegenwart von Eisenspänen. Das Gemenge wird mittels 80—100-prozentiger Essigsäure getrennt.

2664 **DRP. 153 298** **2, 4-Dichlor-1-naphthylaminsulfosäure**

$$\text{SO}_3\text{H} \left\{ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right. = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3\text{Cl}_2 = 292.$$

254 T. 2, 4-Dichlor-1-acetnaphthalid in 1425 T. Oleum (23%) unter 45° lösen, wenn eine Probe in verdünnter Sodalösung löslich ist, in 8000 T. Wasser gießen und zur Verseifung unter Rückfluß 2—3 St. kochen. Farbloses, schwer lösliches Pulver.

2665 Anm. A. 19 682, Kl. 12 o 31. 8. 11 Berlin
1-Chlor-2, 4-dinitronaphthalin nitrieren.

1-Chlortrinitronaphthalin $\text{NO}_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right. = \text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_6\text{Cl} = 298.$

2666 **DRP. 254 715**
E. P. 14 152/12
F. P. 451 872

Halogenaminoxynaphthalinsulfosäuren

$$\left. \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_4\text{Cl} = 273.$$

281 T. 2-Acetylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure in 3000 T. Wasser und 80 T. Natronlauge (2 Mol.) lösen, mit 190,5 T. p-Toluolsulfochlorid auf 50°—60° erwärmen, bei 40° 2500 T. Chlorlauge (29 g Chlor im Liter) zulaufen lassen, mit 200 T. konz. Salzsäure ansäuern, das gelbliche Produkt zur Abspaltung der Acetyl- und Toluolsulfosäuregruppe mit 3000 T. Natronlauge (5%) 1 St. unter Rückfluß kochen, mit Salzsäure die **1-Chlor-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure** fällen und über ihr Na-Salz reinigen. Fluoresciert in alkalischer Lösung im Gegensatz zum Ausgangsmaterial nicht. Statt von der acetylierten kann man auch von der freien Aminonaphtholsulfosäure ausgehen, nacheinander zwei Toluolsulfosäurereste einführen (wie oben) und nun bei 30°—40° mit 160 T. Brom bei Gegenwart von 136 T. Acetat und 10 T. Antimonpulver bromieren oder ohne Überträger Chlor einleiten und die abgeschiedenen **1-Halogen-di-p-toluolsulfo-2-aminoxynaphthalinsulfosäuren** durch Eintragen in Monohydrat verseifen (Alkalien spalten nur den OH-Toluolsulfoest ab). Man erhält so: **1-Brom (Chlor-) 2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure** und **1-Chlor- oder Brom-2-amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure**. Ersterer gewinnt man auch nach

2667 **Zus.** 303 T. 2-Aminonaphthalin-5, 7-disulfosäure wie [2666] in 1500 T. Wasser neutral gelöst mit 190,5 T. p-Toluolsulfochlorid und 136 T. Acetat umsetzen, Chlor einleiten, bis versetzte Probe mit Diazoverbindungen nicht mehr kuppelt, 1-Chlor-2-p-toluolsulfoaminonaphthalin-7-sulfosäure aussalzen. 491,5 T. der Verbindung bei 150°—180° mit 1500 T. Ätzkali verschmelzen, in Wasser lösen, ansäuern und die abgeschiedene **1-Chlor-2-p-toluolsulfoamino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure** durch Lösen in Monohydrat verseifen.

2668 **DRP. 246 573**
und **Zus.**
DRP. 246 574

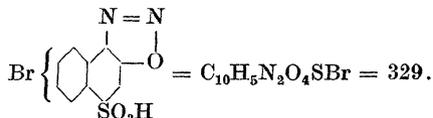
Chlor-1-diazo-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure

$$\left. \begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \text{O} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\} \text{Cl} \quad \text{bzw.} \quad \left. \begin{array}{c} \text{N}_2\text{Cl} \\ \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\} \text{Cl} = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 = 320.$$

125 T. 1-Diazo-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure in 285 T. Monohydrat unter 20° mit 100 T. Oleum (70%) versetzen, bei 50° 35 T. Chlor einleiten (nach dem Zus.-Pat. unter 7—8 Atm. Druck aus der Chlorbombe), in 700 T. Eis gießen, filtrieren. Gelbes Krystallpulver, liefert leichtlösliche Kalk- und Magnesiumsalze.

2669 **DRP. 236 656**
E. P. 3508/11
F. P. 425 837

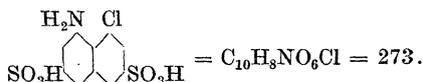
Monobromnaphthalin-1-diazo-2-oxy-4-sulfosäure



In 300 T. Chlorsulfonsäure 150 T. scharf getrocknete Naphthalin-1-diazo-2-oxyd-4-sulfosäure einführen, wenn gelöst 90 T. Brom zugeben. 10 St. auf 60°—65° erwärmen, den Bromüberschuß mit Luft abblasen, in 2000 T. Eiswasser gießen, die Diazosulfosäure filtrieren, mit 1000 T. Wasser anrühren, abermals filtrieren und direkt zur Kupplung verwenden oder evtl. noch in 75° warmem Wasser lösen, filtrieren und mit konz. Salzsäure fällen. Zersetzt sich gegen 180°. Das Zinksalz bildet grüngelbe Nadelchen. — Mit Monohydrat oder Schwefelsäure (66°) dauert die Bromierung länger, oder sie muß bei 50°—90° ausgeführt werden.

2670 **DRP. 147 852**

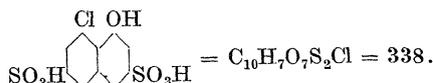
1, 8-Chlornaphthylamin-3, 6-disulfosäure



Das Azimid aus 1, 8-Naphthylendiamin-3, 6-disulfosäure wie [2703] mit Kupferpaste in salzsaurer Lösung umsetzen und nach Entfernung des Kupfers mittels Schwefelwasserstoffs krystallisieren lassen. Gibt mit Ätzalkali verschmolzen **1, 8-Aminonaphthol-3, 6-disulfosäure**, mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck **1, 8-Chlornaphthol-3, 6-disulfosäure**, die mit Alkali verschmolzen **1, 8-Dioxy-naphthalin-3, 6-disulfosäure** liefert.

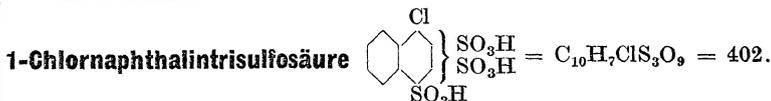
2671 **DRP. 79 055**
A. P. 535 037
E. P. 1920/94
F. P. 235 271

8-Chlor-1-naphthol-3, 6-disulfosäure



1-Amino-8-oxynaphthalin-3, 6-disulfosäure diazotieren, Diazogruppe nach Sandmeyer durch Chlor ersetzen. Krystallinische, zerfließliche Masse.

2672 **DRP. 76 230**



1 T. 1-Chlornaphthalin mit 5 T. Oleum (45%) 8 St. auf 80° oder 1 T. 1, 4-chlornaphthalinsulfosaures Natrium mit 5 T. Oleum (20%) 8 St. auf 170° erhitzen. Über das Barytsalz reinigen. Ist in Dinaphtholtrisulfosäure überführbar, die beim Nitrieren Naphtholgelb S liefert.

b) C—C—O—O.

COOH—COOH—1 OH—5 OH . . 2673, 2674

2673 **DRP. 296 035**
Wien. Monatsh.
1917, 77



1 T. 1, 5-Dioxy-naphthalin mit 2 T. Kaliumbicarbonat 7—8 St. im Autoklaven (evtl. in Gegenwart indifferenten Lösungsmittel z. B. Glycerin) auf 220°—230° erhitzen, Lösung des Di-K.-Salzes mit Mineralsäure versetzen. Die Dicarbonsäure schmilzt unter Zersetzung bei 300° und läßt sich auf der Wollfaser fixieren. Nach

2674 **Zus.**
DRP. 296 501

arbeitet man in Nitrobenzol- oder Trichlorbenzollösung bzw. -suspension mit festen Bicarbonaten. — 1, 6-Dioxy-naphthalin gibt nur eine Monocarbonsäure, eine zweite Carboxylgruppe läßt sich nicht einführen (Monatsh. 1917, 77).

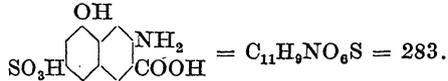
c) C—C—O—S.

1 CHO—3 COOH—2 OH—6 SO₃H . . . 2463

d) C—N—O—S.

3 COOH—2 NH₂—8 OH—6 SO₃H . . . 2675

2675 **DRP. 69 740**
F. P. 224 260
Ber. 26, 1121

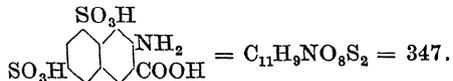
2-Amino-8-oxynaphthalin-3-carbon-6-sulfosäure

2-Aminonaphthalin-3-carbon-6, 8-disulfosäure bei 220° mit Alkalien verschmelzen.

e) C—N—S—S.

3 COOH—2 NH₂—6 SO₃H—8 SO₃H . . 2676

2676 **DRP. 69 740**
F. P. 224 260
Ber. 26, 1121

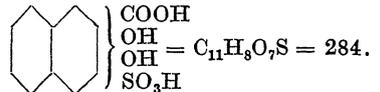
2-Aminonaphthalin-3-carbon-6, 8-disulfosäure

2-Oxynaphthalin-3-carbon-6, 8-disulfosäure mit Ammoniak unter Druck auf 240° bis 280° erhitzen. Die Lösung der Salze fluoresciert gelbgrün.

f) C—O—O—S.

COOH—OH—OH—SO₃H . . . 2459, 2677—2679

2677 **DRP. 84 653**
Ber. 29, 40

Dioxynaphthalincarbonsulfosäuren

1-Oxynaphthalin-2-carbon-4, 7-disulfosäure bei 180°—200° mit Ätznatron verschmelzen. Eisenchlorid färbt die Lösungen der Säure indigoblau, Chlorkalk rot, in Gelb umschlagend.

2678 **DRP. 67 000**
A. P. 493 562
F. P. 14 161/92
E. P. 219 875

1, 7-Dioxynaphthalin-6-carbon-3-sulfosäure: Aus 2-Oxynaphthalin-3-carbon-6, 8-disulfosäure und Ätznatron bei 220°. Die wässrigen, gelbgrün fluoreszierenden Alkalisalzlösungen werden mit Eisenchlorid indigoblau, mit Chlorkalk gelbrot. — Daneben entsteht noch **2, 7-Dioxynaphthalin-3-carbon-5-sulfosäure**, die man auch nach

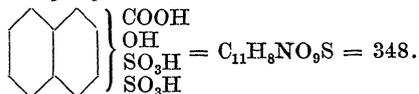
2679 **DRP. 71 202**
Ber. 26, 1115

wie folgt erhält: 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure vom Sch.-P. 216° bei niederer Temperatur mit Oleum sulfieren und die erhaltene Disulfosäure bei 220° mit Ätznatron verschmelzen; die neue Monosulfosäure bildet schwerlösliche Salze und kann so von der in der Mutterlauge verbleibenden 1, 7-Dioxy-naphthalin-6-carbon-3-sulfosäure (Nigrotinsäure) getrennt werden.

g) C—O—S—S.

1 CHO—2 OH—3 (6) SO₃H—7 (8) SO₃H 2462, 2463
2 (4) CHO—1 OH—4 SO₃H—7 (8) SO₃H . . . 2463
COOH—OH—SO₃H—SO₃H 2680—2682

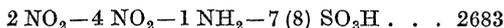
2680 **DRP. 56 328**
Ber. 22, 788

Oxynaphthalincarbendisulfosäuren

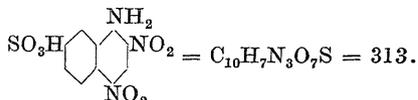
1-Oxynaphthalin-2-carbondisulfosäure: 10 T. feingepulverte 1-Oxynaphthoesäure unter Kühlung in 40 T. Oleum (20%) einrühren, auf dem Wasserbade erwärmen; die Masse wird zuerst dick, dann wieder dünn und erstarrt schließlich zum Krystallbrei. In viel heißes Wasser gießen, bis Lösung erfolgt; kalt krystallisiert die Disulfosäure aus. Spaltet mit Alkali unter Druck auf 170° erhitzt Kohlensäure ab, gibt mit Salpetersäure erwärmt kein Dinitro-1-naphthol.

2681	DRP. 71 202	2-Oxynaphthalin-3-carbon-5, 7-disulfosäure: Entsteht neben 2-Oxynaphthalin-3-carbon-6, 8-disulfosäure beim Sulfieren von 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure mit Oleum bei niedriger Temperatur (Ber. 26, 1120).
2682	DRP. 67 000	2-Oxynaphthalin-3-carbon-6, 8-disulfosäure: Aus 2, 3-Oxynaphthoesäure oder ihrer 6- oder ihrer 8-Monosulfosäure durch Sulfierung mit Oleum bei 120°—150°.

h) N—N—N—S.

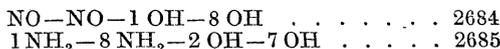


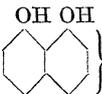
2688	DRP. 87 619	2, 4-Dinitro-1-naphthylamin-7-sulfosäure
------	--------------------	---

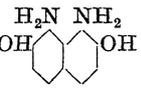


1 Mol. Acetyl-1-naphthylamin-7-sulfosäure in Schwefelsäure (66°) gelöst bei 0°—5° mit 2 Mol. Salpetersäure nitrieren, auf Eis gießen, filtrieren, Acetylsulfosäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseifen. Das Na-Salz krystallisiert aus verdünnter Kochsalzlösung in braunen Nadeln.

i) N—N—O—O.

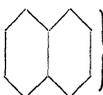


2684	DRP. 51 478	Dinitroso-1, 8-dioxynaphthalin  } $\begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{NO} \end{array} = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 = 186.$
Wie [2502] mit 2 Äquiv. Nitrit. Vgl. Ann. 247, 358.		

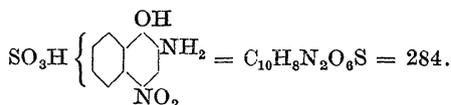
2685	DRP. 108 166	1, 8-Diamino-2, 7-dioxynaphthalin  } $\begin{array}{l} \text{H}_2\text{N} \quad \text{NH}_2 \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 = 190.$
Wollfarbstoff, erhaltbar durch Reduktion des Diazofarbstoffes aus Naphthionsäure und 1, 8-Dioxynaphthalin mit Zinkstaub.		

k) N—N—O—S.

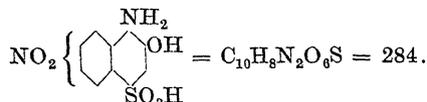
$\text{NO}_2 - \text{NO}_2 - 1 \text{OH} - \text{SO}_3\text{H} \dots 2686$	$1 \text{NH}_2 - 2 \text{NH}_2 - 8 \text{OH} - 6 \text{SO}_3\text{H} \dots 2763$
$4 \text{NO}_2 - 2 \text{NH}_2 - 1 \text{OH} - \text{SO}_3\text{H} \dots 2687$	$\text{NO}_2 - [1 \text{N}_2\text{Cl} - 2 \text{OH}] \text{Anhydr.}$
$\text{NO}_2(\text{NH}_2) - 1 \text{NH}_2 - 2 \text{OH} - 4 \text{SO}_3\text{H} \dots 2688$	$-\text{SO}_3\text{H} \dots 2693, 2694$
$\text{NO}_2 - 2 \text{NH}_2 - 3 \text{OH} - 6 \text{SO}_3\text{H} \dots 2689$	$\text{NH}_2 - \text{NH}_2 - \text{OH} - \text{SO}_3\text{H} \dots 2690 - 2692$

2686	DRP. 10 785 A. P. 225 108 E. P. 5305/79 F. P. 134 632	Dinitronaphtholsulfosäure  } $\begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \\ \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_8\text{S} = 319.$
------	---	---

10 T. 1-Naphthol in 20 T. Oleum (25%) bei 40°—50° lösen. Wenn Probe mit Wasser kein Naphthol mehr abscheidet, weiter innerhalb 4 St. 18 T. Oleum (70%) bei 40°—50° eintragen. Wenn Probe mit verdünnter Salpetersäure (1:1) erwärmt, mit Wasser verdünnt, reichlichen Niederschlag von Dinitronaphthol gibt und, mit Kalilauge übersättigt, keine oder geringe Fällung auftritt, muß mit mehr oder stärkerem Oleum weitersulfuriert werden. Sulfosäurengemisch mit Wasser auf 100 T. verdünnen, unter 50° mit 25 T. Salpetersäure (1,38) nitrieren, 12 St. kalt stehenlassen, kryst. Dinitronaphtholsulfosäure abschleudern, aus wenig Wasser umkrystallisieren, in Na- oder NH_4 -Salz überführen. Nitrosulfosäuren der Mutterlauge auskalken, vom Gips trennen, in K-, Na- oder NH_4 -Salze verwandeln, eindampfen, krystallisieren lassen.

2687 **DRP. 189 513****4-Nitro-2-amino-1-naphtholsulfosäure**

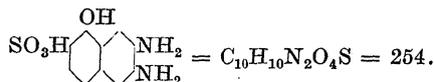
56 T. dinitronaphtholsulfosaures Natrium (Naphtholgelb S) in 1500 T. Wasser lösen, bei 85° 100 T. Ammoniak (20%), dann 360 T. Schwefelnatrium zusetzen, bei 90°—95° rühren, wenn rotbraun, heiß mit 300 T. Kochsalz aussalzen, kalt die Krystalle absaugen, den Kuchen in Wasser lösen, filtrieren, und das Filtrat mit Salzsäure fällen. Gelbe Nadeln.

2688 **DRP. 240 724****Nitro-1-amino-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure**

125 T. 1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure (95%) in 435 T. Monohydrat bei 8°—10° einrühren, bei 0° mit Nitriersäure aus 32 T. Salpetersäure (99%) + 48 T. Monohydrat + 60 T. Oleum (70%) nitrieren, einige Zeit rühren, auf Eis gießen und filtrieren. Völligen Wasserausschluß kann man auch durch Zusatz von 80 T. Chlorsulfonsäure statt des Oleums erzielen. Die gelblichbräunlichen Krystalle zur Reinigung in Soda lösen, filtrieren, das Filtrat mit Ameisen- oder Essigsäure fällen. Farblose Krystalle. Reduziert entsteht die mit Salzsäure fällbare **Diamino-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure**, die sich, was Diazotierbarkeit usw. betrifft, wie [2693] verhält.

2689 **DRP. 110 369**

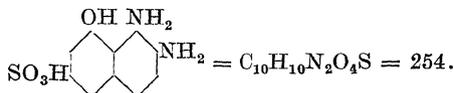
Nitro-2-amino-3-naphthol-6-sulfosäure: 2, 3-Aminonaphthol-6-sulfosäure in schwefelsaurer Lösung zwischen 0° und 5° mit Kalisalpeter nitrieren.

2690 **DRP. 86 448****2, 3-Diamino-8-naphthol-7-sulfosäure**

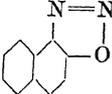
100 T. 2, 3-Aminonaphthol-7, 8-disulfosäure mit 200 T. Ammoniak (30%) 8 St. auf 185°—190° erhitzen, verdünnen, Ammoniak wegkochen, Filtrat mit Salzsäure übersättigen. Die erhaltene **Naphthyldiamindisulfosäure** wird mit der 2½-fachen Menge Ätzalkali und 25% ihres Gewichtes Wasser ½ St. bei 190°—200° verschmolzen.

2691 **DRP. 91 000****DRP. 92 012****DRP. 92 239**

1, 5-Diamino-2-naphthol-7-sulfosäure: 36 T. Natronsalz der 1, 5-Naphthyldiamin-3, 7-disulfosäure mit 110 T. Ätznatron (90%) bei schließlich 240° 1 St. verschmelzen und wie üblich aufarbeiten. Diaminonaphtholmono- und -disulfosäuren erhält man ferner durch Reduktion von Diazoaminonaphtholsulfosäure G mit Zinnchlorür und Salzsäure. Das Produkt wird durch Lösen in Natriumsulfit und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt. — Eine andere Diaminonaphtholsulfosäure erhält man z. B. aus 1, 3-Diaminonaphthalin-5, 7-disulfosäure durch Verschmelzen mit Ätznatron bei schließlich 210°. Oder ebenso bei Verarbeitung der 6, 8-Disulfosäure des 1, 3-Naphthyldiamins des DRP. 90 905.

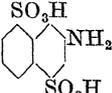
2692 **DRP. 90 012****1, 2-Diamino-8-naphthol-6 (4)-sulfosäure**

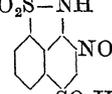
Azofarbstoff aus Diazosulfanilsäure + 2-Amino-8-naphthol-6 (4)-sulfosäure in der 20-fachen Menge heißem Wasser suspendieren und mit Zinnchlorür + Salzsäure bis zur Entfärbung behandeln. Kalt filtrieren, die Krystalle mit verdünnter Salzsäure auswaschen.

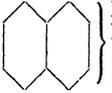
2693	DRP. 164 655 A. P. 790 363 E. P. 15 418/04 Ber. 27, 683	<p style="text-align: center;">Nitro-1-diazo-2-oxynaphthalinsulfosäure</p> <div style="text-align: center;">  </div> $\left. \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\} = \text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6\text{S} = 295.$ <p>24 T. trockene, pulverisierte 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure (erhalten aus der Säure [2514]; Diazoverbindung ist sehr beständig, läßt sich bei 80°—100° trocknen) allmählich in 75 T. Schwefelsäure (66°) eintragen, bei 0°—5° ein Gemenge von 11 T. Salpetersäure (60%) und 22 T. Monohydrat zufließen lassen, 4 St. bei Zimmertemperatur stehenlassen, auf 100 T. Eis gießen (auch von außen kühlen!) und die Kristalle filtrieren. In Wasser sehr leicht löslich, verpufft in der Flamme. — Die Nitrierung kann auch erfolgen nach</p>
2694	DRP. 176 619 DRP. 176 618 DRP. 176 620	z. B. aus 7,5 T. Diazoxyd mit 35 T. Schwefelsäure (66°) und 5 T. Mischsäure (1,69 T. HNO ₃) bei 0°—5°. Im Farbstoff ist die NO ₂ -Gruppe dann reduzierbar.

1) N—N—S—S.

6 NO ₂ —2 NH ₂ —4 SO ₃ H—8 SO ₃ H	2695
NO ₂ —[1 NHH—8 SO ₂ OH] Anhydr.—SO ₃ H	2696
NH ₂ —NH ₂ —SO ₃ H—SO ₃ H	2697—2705

2695	Anm. F. 31 417, Kl. 12q 9. 5. 12 Höchst	<p style="text-align: center;">Nitro-2-aminonaphthalin-4, 8-disulfosäure</p> <div style="text-align: center;">  </div> $\left. \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\} = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2 = 348.$ <p>2-Acetylaminonaphthalin-4, 8-disulfosäure in schwefelsaurer Lösung nitrieren und das Produkt verseifen.</p>
------	--	--

2696	DRP. 210 222	<p style="text-align: center;">Nitro-1, 8-naphthsultamsulfosäure</p> <div style="text-align: center;">  </div> $\text{NO}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_7\text{S}_2 = 330.$ <p>33,3 T. Na-Salz der 1, 8-Naphthsultam-2, 4-disulfosäure in 100 T. Schwefelsäure (50%) eintragen, bei 75°—80° 9,6 T. Salpetersäure (1,2) zufließen lassen, 1 St. auf 90°—95° erwärmen, das ausgefallene Na-Salz der Nitro-1, 8-naphthsultamsulfosäure filtrieren und umkrystallisieren. — Wollfarbstoff. — 20 T. dieses Salzes mit 60 T. Salpetersäure (1,2) und 50 T. Wasser 20 Min. auf 80° erwärmen, kalt das 2, 4-Dinitro-1, 8-naphthsultam filtrieren. Auch in einer Operation durch Nitrieren mit 20,4 T. Salpetersäure (1,2) unter sonst denselben Bedingungen erhaltbar. Sch.-P. 262° unter Zersetzung.</p>
------	---------------------	---

2697	DRP. 72 584 und DRP. 72 665	<p style="text-align: center;">Diaminonaphthalindisulfosäuren</p> <div style="text-align: center;">  </div> $\left. \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\} = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2 = 318.$ <p>1, 2-Diaminonaphthalin-3, 6-disulfosäure: Erhaltbar nach Ber. 21, 3487 durch reduktive Spaltung der Phenylazo-2-aminonaphthalin-3, 6-disulfosäure. Die wässrige Lösung des sauren Na-Salzes fluoresciert grün und wird mit Eisenchlorid tiefgrün.</p>
------	---	---

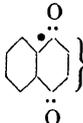
2698	DRP. 90 906	<p>1, 3-Diaminonaphthalin-5, 7-disulfosäure: 1-Oxynaphthalin-3, 5, 7-trisulfosäure mit Ammoniak unter Druck auf 160°—180° erhitzen. Wird mit Eisenchlorid gelbrot, mit Chlorkalk braunrot, mit salpetriger Säure in saurer Lösung braun. — Die 1, 2-Diaminonaphthalin-3, 8-disulfosäure erhält man nach Ber. 23, 3094 ebenso durch reduktive Spaltung von Phenylazo-1-aminonaphthalin-3, 8-disulfosäure, die unter Wasserabspaltung leicht in das Anhydrid übergeht.</p>
------	--------------------	--

2699	DRP. 90 905	<p>1, 3-Diaminonaphthalin-6, 8-disulfosäure: 1-Amino- oder 1-Oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure mit Ammoniak unter Druck auf 160° bis 180° erhitzen. Die verdünnten Lösungen fluorescieren grün, Eisenchlorid gibt eine grüne, Chlorkalk eine weinrote und Bichromat eine blaurote Färbung.</p>
------	--------------------	---

2700	DRP. 61 174 A. P. 498 883 E. P. 13 346/90 F. P. 280 526	1, 5-Diaminonaphthalin-3, 7-disulfosäure: Naphthalin-2, 6-disulfosäure in konz. schwefelsaurer Lösung bei 20°—30° nitrieren und die ausgesalzene 1, 5-Dinitronaphthalin-3, 7-disulfosäure reduzieren.
2701	DRP. 72 665	1, 6-Diamino-4, 8-disulfosäure: Naphthalin-1, 5-disulfosäure bei 25°—30° dinitrieren, reduzieren. Die Alkalisalze fluorescieren in neutraler Lösung blaugrün, sie wird mit Eisenchlorid kirschrot, mit Chlorkalk weinrot, mit Kaliumbichromat gelb, dann rot und schließlich braun.
2702	DRP. 79 577	1, 5-Diaminonaphthalin-?, ?-disulfosäure: 1, 5-Dinitronaphthalin mit Bisulfidlösung unter Rückfluß kochen oder unter Druck behandeln. Die neutralen Alkalisalze fluorescieren in Lösung bläulichgrün, die sauren fluorescieren nicht und werden durch Eisenchlorid rötlichblau gefärbt.
2703	DRP. 61 174	1, 8-Diaminonaphthalin-3, 6-disulfosäure: Naphthalin-2, 7-disulfosäure in konz. schwefelsaurer Lösung in der Wärme mit starker Salpetersäure und Salpeter dinitrieren und die Dinitrodisulfosäure reduzieren. Salpetrige Säure erzeugt nach DRP. 69 963 eine Azimidodisulfosäure.
2704	DRP. 72 584 F. P. 210 950, Zus. III	1, 8-Diaminonaphthalin-4, ?-disulfosäure L: 1, 8-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure mit Oleum in der Wärme sulfieren.
2705	Anm. A. 3686 29. 11. 93 Berlin	2, 7-Diaminonaphthalin-3, 6-disulfosäure: 2, 7-Dioxy-naphthalin-3, 6-disulfosäure mit Ammoniak auf 200°—220° erhitzen.

m) N—O—O—O.

NO₂—1: O—2: O—4 SO₂H 2706

2706	DRP. 100 611	<p>Nitrooxy-1,4-naphthochinon  } $\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{matrix} = \text{C}_{10}\text{H}_5\text{NO}_5 = 219.$</p> <p>Umwandlung der 1, 2-Naphthochinon-4-sulfosäure in das 1, 4-Naphthochinonderivat unter dem Einfluß von Schwefelsäure unter gleichzeitiger Nitrierung. Man geht am besten von der 1, 2-Aminonaphthol-4-sulfosäure aus und behandelt diese bei höchstens 50° mit Salpeterschwefelsäure.</p>
------	---------------------	---

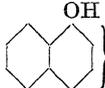
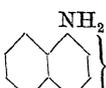
n) N—O—O—S.

NH₂—OH—OH—SO₃H 2707, 2708
1 NH₂—2 OH—5 OH—7 SO₃H 2985

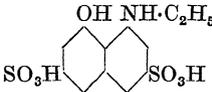
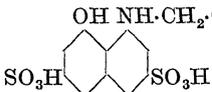
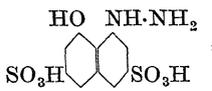
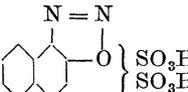
2707	DRP. 75 097	<p>Aminodioxynaphthalinsulfosäuren</p> <p> } $\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix} = \text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_5\text{S} = 255.$</p> <p>1-Amino-3, 8- oder -6, 8-dioxynaphthalin-6- oder -3-sulfosäure: 1-Aminonaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure oder 1-Amino-8-oxynaphthalin-3, 6-disulfosäure mit mehr als 25-prozentiger Alkalilauge unter Druck auf 200°—220° erhitzen. Die grünblau fluorescierenden Lösungen werden mit Eisenchlorid gelb bis rotbraun, mit Chlorkalk gelbbraun, Überschuß des letzteren entfärbt und fällt weiße Flocken aus.</p>
2708	DRP. 53 023	2-Amino-3, 8- oder -6, 8-dioxynaphthalin-6- oder -3-sulfosäure: 2-Aminonaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure oder die aus ihr durch Verschmelzen mit Alkalien zwischen 200° und 250° erhaltbare Aminooxynaphthalin-disulfosäure mit Alkalien bei 250°—280° verschmelzen. Die neutrale Lösung der blauviolett fluorescierenden Alkalisalze wird mit Oxydationsmitteln dunkelbraun. Die Diazo-Verbindung ist rot.

o) N-O-S-S.

NO-1 OH-SO ₃ H-SO ₃ H	2709	1 NH·CH ₂ ·COOH-8 OH-3 SO ₃ H - 6SO ₃ H 2737 1 NH·NH ₂ -8 OH-3 SO ₃ H-6 SO ₃ H . . . 2738 1 N ₂ Cl-8 O·COCH ₃ -3 SO ₃ H-6 SO ₃ H . . 608 [1 N ₂ Cl-2 OH] Anhydr.-SO ₃ H-SO ₃ H 2565, 2739, 2741
1 NO-2 OH-3 SO ₃ H-7 SO ₃ H	2710	
1 NH ₂ -OH-SO ₃ H-SO ₃ H	2710-2730	
2 NH ₂ -OH-SO ₃ H-SO ₃ H	2591, 2731-2734, 2771	
1 NH ₂ -R-8 OH-3 SO ₃ H-6(5) SO ₃ H	2735, 2736	

2709	DRP. 20 716 — DRP. 10 785	Nitroso-1-naphtholdisulfosäure  $\left. \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{SO}_3\text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\} \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}_2 = 333.$ <p>1 T. gepulvertes 1-Naphthol in 2 T. einer Mischung von 3 T. Oleum (45%) und 2 T. Schwefelsäure (66°) unter 50° lösen, kalt mit demselben Gewicht Oleum (45°) versetzen. In dreifache Menge Eiswasser gießen, mit 1 Mol. Nitrit nitrosieren, mit Kalk neutralisieren, vom Gips filtrieren, Mutterlauge eindampfen, das Kalksalz der Nitroso-1-naphtholdisulfosäure kristallisiert aus. Mit Salpetersäure erwärmt entsteht [2686].</p>
2710	DRP. 171 024	Aminooxynaphthalindisulfosäuren  $\left. \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\} \text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_7\text{S}_2 = 319.$ <p>1-Amino-2-oxynaphthalin-3, 7-disulfosäure: 1-Nitroso-2-naphthol-3, 7-disulfosäure als saures Na-Salz (erhalten durch Ansäuern einer mit 1 Mol. Nitrit versetzten Lösung von 2-naphthol-3, 7-disulfosäurem Natrium) mit Wasser zum dünnen Brei angerührt, in eine saure Zinnchlorürlösung eintragen und das ausgefallene saure Na-Salz der Disulfosäure mit angesäuertem Wasser waschen. Rötliches, in Alkali grüngelb lösliches Krystallpulver. — Eine andere Disulfosäure entsteht nach</p>
2711	Anm. C. 15 414 II. 11. 07 Zus. v. 9. 12. 07 Griesheim-E.	1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure unter 100° mit Monohydrat, Oleum oder einem Gemisch von Chlorsulfosäure und Monohydrat sulfieren.
2712	DRP. 49 857 — Ber. 21, 3481	1-Amino-2-oxynaphthalin-6, 8-disulfosäure: Azofarbstoffe der 2-Oxynaphthalin-6, 8-disulfosäure reaktiv spalten.
2713	Anm. F. 7001 16. 8. 93 Elberfeld	1-Amino-5-oxynaphthalin-2, 7-disulfosäure: 1-Aminonaphthalin-2, 5, 7-trisulfosäure mit Alkalien bei 200° verschmelzen. Die violett-blau fluoreszierenden Salzlösungen werden mit Eisenchlorid weinrot, mit Chlorkalk gelb gefärbt.
2714	DRP. 75 432	1-Amino-5-oxynaphthalin-3, 7-disulfosäure: 1, 3, 5, 7-Aminonaphthalintrisulfosäure mit Alkalien bei 160°—170° verschmelzen.
2715	Anm. A. 3767 6. 2. 94 Berlin	1-Amino-5-oxynaphthalin-?, ?-disulfosäure: 1-Amino-5-oxynaphthalin mit Oleum (25%) im Wasserbad sulfieren. Die Lösung der Säure wird mit Eisenchlorid schwach olivgrün, mit Chlorkalk tieforange gefärbt.
2716	Anm. C. 5163 27. 5. 94 Cassella	1-Amino-6-oxynaphthalin-3, 5-disulfosäure: 1-Amino-6-oxynaphthalin-3-sulfosäure bei niedriger Temperatur mit Oleum sulfieren. Die Lösung des sauren Na-Salzes wird mit Eisenchlorid violett-schwarz. Die Diazoverbindung ist aussalzbar.
2717	DRP. 84 952	1-Amino-6-oxynaphthalin-3, 7-disulfosäure: 1-Amino-6-oxynaphthalin-3-mono- oder -3, 5-disulfosäure mit Schwefelsäure (66°) zwischen 120° und 150° sulfieren. Die rein grün fluoreszierenden Salzlösungen (in alkalischer Lösung ist die Fluorescenz blau) werden mit Eisenchlorid grünschwarz. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird im Gegensatz zu den isomeren Sulfosäuren keine Sulfogruppe abgespalten.

2718	DRP. 69 458	1-Amino-7-oxynaphthalin-?, ?-disulfosäure: 1-Amino-7-oxynaphthalin mit Schwefelsäure (66°) über 100° sulfieren.
2719	DRP. 77 703 DRP. 79 566 DRP. 80 668	1-Amino-8-oxynaphthalin-2, 4-disulfosäure: Naphthsultamdisulfosäure S (Anhydrid der 1-Aminonaphthalin-2, 4, 8-trisulfosäure) bei 180°—190° mit Alkalien verschmelzen. Die alkalische Lösung der Säure fluoresciert grün. Die Lösung der sauren Salze wird mit Eisenchlorid blau- bis dunkelgrün.
2720	DRP. 67 062	1-Amino-8-oxynaphthalin-3, 6-disulfosäure H: 1, 8-Diaminonaphthalin-3, 6-disulfosäure mit verdünnten Säuren auf 100°—120° oder mit wässrigen Alkalien oder Erdalkalien auf 200° erhitzen und das Reaktionsgemisch nachträglich mit Mineralsäuren erwärmen oder nach
2721	DRP. 69 722	1-Aminonaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure mit Alkalien bei 180°—190° verschmelzen oder nach
2722	DRP. 80 668	1, 8-Naphthsultam-3, 6-disulfosäure mit Alkalien bei 180° behandeln oder nach
2723	DRP. 69 963	die aus 1, 8-Diaminonaphthalin-3, 6-disulfosäure erhaltbare Azimido-disulfosäure mit Mineralsäuren erhitzen. Die Lösung der neutralen Salze wird mit Oxydationsmitteln braunrot gefärbt.
2724	DRP. 113 944	1-Amino-8-naphthol-3, 6-disulfosäure: 200 T. 1, 8-Dinitronaphthalin-3, 6-disulfosäure mit Bisulfidlösung im verbleiten Druckkessel auf 100°—150° erhitzen, schwach alkalisch filtrieren, Filtrat heiß ansäuern.
2725	DRP. 73 048	1-Amino-8-oxynaphthalin-4, 5-disulfosäure L: 1, 8-Diaminonaphthalin-4, 5-disulfosäure etwas über 100° mit verdünnten Mineralsäuren behandeln.
2726	Anm. A. 3918 4. 6. 94 Berlin	1-Amino-8-oxynaphthalin-4, 5- oder -4, 7-disulfosäure: 1-Amino-8-oxynaphthalin-4-sulfosäure mit Oleum (25%) bei gewöhnlicher Temperatur sulfieren. Die Lösungen der sauren Salze werden mit Eisenchlorid bräunlichschwarz, mit Chlorkalk gelbbraun. Das neutrale Na-Salz fluoresciert in Wasser blau.
2727	DRP. 80 668	1-Amino-8-oxynaphthalin-4, 5-disulfosäure D: Naphthsultamdisulfosäure D mit Alkalien bei 170°—180° verschmelzen. Die Lösung des sauren Na-Salzes wird mit Eisenchlorid grün, mit Chlorkalk rotbraun.
2728	DRP. 80 741	1-Amino-8-oxynaphthalin-4, 6-disulfosäure: 1-Aminonaphthalin-4, 6, 8-trisulfosäure bei 200° mit Alkalien verschmelzen. Die blau bis blauviolett fluoreszierende Lösung der Salze wird mit Eisenchlorid gelbgrün bis mißfarbig braun, mit Chlorkalk braunrot, im Überschuß verschwindend.
2729	DRP. 62 289 — DRP. 82 900	1-Amino-8-oxynaphthalin-5, 7-disulfosäure: 1-Amino-8-oxynaphthalin- oder seine 5- oder 7-Sulfosäure im Wasserbade sulfieren. Die wässrige Lösung wird mit Eisenchlorid blau.
2730	Anm. F. 7595 7. 6. 94	1-Amino-8-oxynaphthalin-?, ?-disulfosäure: 1, 8-Diaminonaphthalintrisulfosäure mit Wasser oder verdünnter Säure auf 100°—130° erhitzen. Die blau fluoreszierende Lösung des sauren Na-Salzes wird mit Eisenchlorid grün.
2731	DRP. 80 878	2-Amino-5-oxynaphthalin-1, 7-disulfosäure: 2-Aminonaphthalin-1, 5, 7-trisulfosäure bei 200° mit Alkalien verschmelzen. Die violett-blau, alkalisch grün fluoreszierende Lösung des sauren Na-Salzes wird mit Eisenchlorid grün, mit Chlorkalk gelb.
2732	Anm. F. 7019 22. 8. 93 Elberfeld	2-Amino-6- oder -7-oxynaphthalin-3, 6- oder 3, 7-disulfosäure: 2-Aminonaphthalin-3, 6, 7-trisulfosäure bei 180°—240° mit Alkalien verschmelzen. Die Lösung des sauren Na-Salzes wird mit Eisenchlorid tiefviolett, mit Chlorkalk blau. Diazoverbindung ist aussalzbar.

2733	DRP. 75 142	2-Amino-7-oxynaphthalin-3, 6-disulfosäure: Die durch Sulfieren von 2, 7-Dioxynaphthalin erhaltene 3, 6-Disulfosäure mit Ammoniak unter Druck auf 200° erhitzen. Die Lösung der Säure wird mit Eisenchlorid bräunlich gefärbt.
2734	DRP. 53 023	2, 8-Aminooxynaphthalin-3, 6-disulfosäure: 2-Aminonaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure bei 200°—260° mit Alkalien verschmelzen. Die sauren Salze fluorescieren in Lösung violettblau, die Fluorescenz schlägt mit Alkali nach blaugrün um. Neutrale Lösungen der Salze werden mit Eisenchlorid dunkelbraun, mit Chlorkalk braun, im Überschuß verschwindend.
2735	DRP. 73 128	<p style="text-align: center;">1-Alkylamino-8-naphthol-3, 6- und 3, 5-disulfosäure</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{12}H_{13}NO_7S_2 = 347.$ </div> <p>Neutrale Salze der 1-Amino-8-oxynaphthalin-3, 6-disulfosäure in Lösung mit Alkyl- oder Alphyhalogeniden bei Temperaturen unter 100° behandeln.</p>
3736	DRP. 107 516 E. P. 7213/97	<p>3 T. 1, 8-Aminonaphthol-3, 5-disulfosäure (nach E. P. 19 253/95 aus der 3-Monosulfosäure erhaltbar) in 15 T. Wasser + 0,5 T. Soda lösen, mit 10 T. Sprit und 1,5 T. Bromäthyl in Autoklaven 12 St. auf 90° erwärmen, ansäuern, Sprit und unverändertes Bromäthyl abdestillieren, Lösung konzentrieren, Krystalle der Äthylverbindung filtrieren. Schwer aussalzbar. Gibt mit Nitrit gelbe Lösung, die mit Soda in violett umschlägt. Mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° erhitzt, wird die 3-Sulfogruppe unter Bildung von 1, 3-Alkylaminonaphthol-5-sulfosäure abgespalten.</p>
2737	DRP. 152 679	<p style="text-align: center;">1-Amino-8-naphthol-3, 6-disulfosäureglycin</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{12}H_{11}NO_9S_2 = 377.$ </div> <p>170,5 T. 1, 8-Aminonaphthol-3, 6-disulfosäure als saures Na-Salz in 800 T. Wasser + 27 T. Soda lösen, + 85 T. Acetat, eine Lösung von 55 T. Monochloressigsäure in 200 T. Wasser, neutralisiert mit Soda, zugeben, 4 St. unter Rückfluß kochen, noch warm aussalzen und das ausgefallene Glycin filtrieren und pressen. Gelbbraunes Pulver, schwach fluoreszierende Lösung, in Sprit unlöslich, in Schwefelsäure (66°) grün löslich. — Ebenso die 2, 3-(2, 3)-, (2, 5)-Aminonaphthol-6-(7-)(6)-sulfosäureglycine.</p>
2738	DRP. 94 632	<p style="text-align: center;">1, 8-Hydrazinnaphthol-3, 6-disulfosäure</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{10}H_{10}N_2O_7S_2 = 334.$ </div> <p>31,9 T. 1, 8-Aminonaphthol-3, 6-disulfosäure diazotieren, Diazolösung in die kalte konz. Lösung von Natriumsulfit (aus 70 T. Bisulfit und Natronlauge erhalten) eintragen, nach mehreren Stunden mit Essigsäure ansäuern, kalt mit 7 T. Zinkstaub reduzieren, die hellgelbe Lösung filtrieren, das Filtrat mit 10 T. Salzsäure kurze Zeit kochen. Schwachgraue Krystalle, in Wasser schwer löslich, gibt mit Soda unter Zusatz von Alkalisulfit neutralisiert das neutrale Na-Salz.</p>
2739	DRP. 176 618	<p style="text-align: center;">1-Diazo-2-oxynaphthalindisulfosäuren</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{10}H_6N_2O_7S_2 = 330.$ </div> <p>10 T. Diazoxydsulfosäure [2566] (aus 48 T. 1, 2-Aminonaphthol-4-sulfosäure, 28 T. Zinkvitriol, 14 T. Nitrit in konz. wässriger Lösung 2 St. bei 40°—50° rühren, mit 50 T. Essigsäure (25%) fällen), in 40 T. Monohydrat lösen, mit 10 T. Oleum (30%) bei 30°—50° sulfieren, bis eine Probe in Wasser klar löslich ist, mit Eiswasser verdünnen, aussalzen und den hellgelben krystallinischen Niederschlag filtrieren. Mit 2-Naphtholnatrium entsteht eine blaue Färbung, die bei Säurezugabe rot wird. Nach</p>

2753	DRP. 80 878	2-Aminonaphthalin-1, 5, 7-trisulfosäure: 2-Aminonaphthalin-5-mono- oder -5, 7- oder -1, 5-disulfosäure mit starkem Oleum im Wasserbade sulfieren. Die Salzlösungen fluorescieren blau.
2754	DRP. 81 762 Ber. 27, 1200	2-Aminonaphthalin-3, 5, 7-trisulfosäure: 2-Aminonaphthalin-3, 7-disulfosäure oder 2-Aminonaphthalin-1, 3, 7-trisulfosäure, das erstere mit starkem, das letztere mit schwachem Oleum längere Zeit auf 130° erhitzen und das entstandene Gemenge der 2-Aminonaphthalin-3, 5, 7- und -3, 6, 7-trisulfosäure, ferner der 2-Aminonaphthalin-1, 3, 6, 7-tetrasulfosäure mittels der Alkali- und Ba-Salze trennen. Man verwandelt die Sulfierung in neutrales Na-Salz, fällt mit Säure das saure Na-Salz der 3, 6, 7-Trisulfosäure aus, konzentriert das schwach alkalisch gemachte Filtrat, salzt die Tetrasulfosäure aus und scheidet aus der Mutterlauge die 3, 5, 7-Trisulfosäure ab. Die Lösungen der Säure fluorescieren stark grün.
2755	DRP. 81 762 Anm. F. 7019 22. 8. 93 Elberfeld	2-Aminonaphthalin-3, 6, 7-trisulfosäure: Durch Kochen der 2-Aminonaphthalin-1, 3, 6, 7-tetrasulfosäure mit verdünnten Mineralsäuren, oder nach durch Erhitzen der 2-Oxynaphthalin-3, 6, 7-trisulfosäure mit Ammoniak (25%) unter Druck. Die verdünnten Salzlösungen zeigen blaue Fluorescenz.
2756	DRP. 90 849	2-Aminonaphthalin-3, 5, 7-trisulfosäure: Umlagerung der 2-Naphthylamin-1, 5, 7-trisulfosäure mit der 3—4-fachen Menge Oleum (30%) durch 12-stündiges Erhitzen auf 150°, bis eine auf Eis gegossene Probe nicht mehr violett, sondern grünblau fluoresciert.
2757	DRP. 27 378 Ber. 27, 2152	2-Aminonaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure: 2-Oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure bei 200°—250° längere Zeit mit Ammoniakgas behandeln, oder 2-Aminonaphthalin-6, 8-disulfosäure mit starkem Oleum bei 120°—130° sulfieren. Die verdünnten Lösungen fluorescieren himmelblau. — Oder nach
2758	DRP. 176 621 DRP. 113 063 Ber. 27, 2153; 28, 1535	24 T. 1-nitro-3, 6, 8-naphthalintrisulfosaures Na-Salz mit 45 T. konz. Ammoniak im Autoklaven 3 St. auf 150°—160° und 5 St. auf 160°—170° erhitzen, Ammoniak abdestillieren, schwach mit Schwefelsäure ansäuern und die Sulfosäure filtrieren.

q) 0—0—0—0.

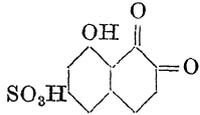
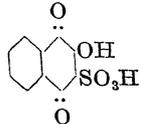
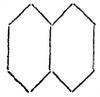
2:0—4:0—7 OH—8 OH 2759

2759	DRP. 111 683 E. P. 16 295/99 F. P. 291 720 DRP. 101 371	Naphthazarinzwischenprodukt 200 T. Naphthazarinschmelze in 600 T. Wasser verteilen, filtrieren, Filtrat mit 25 T. Chlorzinklösung (40°) fällen, filtrieren, mit Salzwasser waschen und trocknen (vgl. Ber. 4, 439).
------	---	---

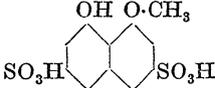
r) 0—0—0—S.

OH—OH—OH—SO₃H 2760—2762
1:0—2:0—8 (7) OH—6 (4) SO₃H 2763, 2764

2760	DRP. 78 604	Trioxynaphthalinsulfosäuren  $\left. \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\} = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{S} = 256.$
		1, 3, 8-Trioxynaphthalin-6-sulfosäure: 1, 8-Dioxynaphthalin-3, 6-disulfosäure über 250° mit Ätznatron verschmelzen. Eisenchlorid erzeugt mißfarbige, Chlorkalk eine gelbbraune, im Überschuß verschwindende Färbung.
2761	DRP. 80 464	1, 3, 5-Trioxynaphthalin-7-sulfosäure: Die durch Weitersulfieren von Naphthalin-2, 6-disulfosäure mit Oleum (25%) bei 260° erhaltbare einheitliche Tetrasulfosäure mit Ätznatron bei 280° verschmelzen. Die neutralen Salze lösen sich in Wasser rot mit schwach blauer Fluorescenz, die Lösung des sauren Salzes wird mit Chlorkalk weingelb, wobei die Färbung im Überschuß verschwindet, mit Eisenchlorid braun.

2762	DRP. 67 426	1, 3, 7- oder 1, 6, 7-Trioxynaphthalin-6- oder -3-sulfosäure: Durch Verschmelzen der 2-Oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure mit Ätznatron.
2763	DRP. 87 900	8-(7)-Oxy-1, 2-naphthochinon-6-(4)-sulfosäure  $= C_{10}H_6O_6S = 254.$ <p>Wie [2605]; vgl. [2408]. — Azofarbstoff aus einer Diazoverbindung und 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure. Gibt reduziert die 1, 2-Diamino-3-naphthol-6-sulfosäure, aus der durch Oxydation mit Bichromat die Chinonsulfosäure entsteht. Die wässrige Lösung des braunen K-Salzes (mit K-Chlorid erhalten) wird mit Soda rot, jene des K-Salzes der 7-Oxy-1, 2-naphthochinon-4-sulfosäure hingegen blau.</p>
2764	DRP. 99 759 DRP. 100 703	2-Oxy-1, 4-naphthochinon-3-sulfosäure  $= C_{10}H_6O_6S = 254.$ <p>50 T. 2-Oxy-1, 4-naphthochinon in 250 T. 15°—20° warmes Oleum (25%) eintragen, Sulfurierung auf Eis gießen, Natronsalz der Sulfosäure aussalzen. — 2-Oxy-1, 4-naphthochinon-6-sulfosäure: 39 T. naphthochinondisulfosaures Kali bei 5°—10° in 120 T. Schwefelsäure (76°) eintragen, 8—10 St. bei 25° stehen lassen, auf Eis gießen, filtriertes Produkt zur Reinigung in Natronlauge lösen, mit Salzsäure oder die konzentrierte wässrige Lösung in der Hitze mit Alkohol fällen.</p>
s) O—O—S—S.		
OH—OH—SO ₃ H—SO ₃ H 2765—2782 8 OH—1 OR—3 SO ₃ H—6 SO ₃ H 2783		
2765	DRP. 49 857	Dioxynaphthalindisulfosäuren  $= C_{10}H_6O_3S_2 = 320.$ 1, 2-Dioxynaphthalin-6, 8-disulfosäure: Wird erhalten durch Kochen der wässrigen Lösung der sauren Alkalisalze von 1-Amino-2-oxynaphthalin-6, 8-disulfosäure. Vgl. Ber. 21, 3482 und 24, 3157.
2766	Anm. K. 12 732 Kl. 12 22. 3. 95 Kalle DRP. 79 054	1, 5-Dioxynaphthalin-3, 7-disulfosäure: 1-Oxynaphthalin-3, 5, 7-trisulfosäure mit Natronlauge (50%) bei 150°—160° verschmelzen. Die blauviolett fluorescierende Lösung des Na-Salzes wird mit Eisenchlorid grün, mit Chlorkalk mißfarbig bis rotbraun. — Mit derselben vermutlich identisch die „Rothsäure“ [2781].
2767	DRP. 41 934	1, 5-Dioxynaphthalin-?, ?-disulfosäure: 1, 5-Dioxynaphthalin mit Schwefelsäure (66°) zwischen 100° und 160° sulfieren.
2768	DRP. 49 857	1, 2-Dioxynaphthalin-3, 6-disulfosäure: Die sauren Alkalisalze der 1-Amino-2-oxynaphthalin-3, 6-disulfosäure mit Wasser kochen oder nach
2769	DRP. 72 584 und	1, 2-Diaminonaphthalin-3, 6-disulfosäure mit verdünnten Mineralsäuren erhitzen. Vgl. Ber. 24, 3157 und 21, 3480.
2770	DRP. 72 665	
2771	DRP. 89 242	1, 3-Dioxynaphthalin-5, 7-disulfosäure: 2-Naphthylamin-4, 8-disulfosäure als saures Salz mit der 4-fachen Menge Oleum (40%) auf schließlich 120° erhitzen, auf Eis gießen, das wie üblich abgeschiedene saure Na-Salz der 2-Naphthylamintrisulfosäure mit der gleichen Menge Wasser und der 1½-fachen Menge Ätznatron 8 St. im Autoklaven auf 170°—180° erhitzen, zur Überführung der 2-Amino-4-naphthol-6, 8-disulfosäure in die Gelbsäure das saure Na-Salz mit der 5-fachen Menge schwach angesäuerten Wassers 8 St. unter 4 Atm. Druck auf 210°—220° erhitzen. Flüssigkeit etwas eindampfen, mit Kaliumchlorid aussalzen.

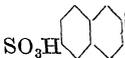
2772	Anm. F. 4154 6. 5. 89 Höchst	1, 7-Dioxynaphthalin-3, 6-disulfosäure: 2-Oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure mit Alkalien zwischen 200° und 280° verschmelzen. Die neutrale wässrige Lösung wird mit Eisenchlorid zuerst reinblau, dann graublau, mit Schwefelsäure grünlichgelb.
2773	DRP. 77 703 DRP. 79 566 DRP. 81 282 DRP. 57 021	1, 8-Dioxynaphthalin-2, 4-disulfosäure (S): 1-Amino-8-oxynaphthalin-2, 4- oder -5, 7-disulfosäure bei 250° oder Naphthalsultamidisulfosäure S bei 170° oder 1-Oxynaphthalin-2, 4, 8-trisulfosäure mit Alkalien verschmelzen. Die Salze fluorescieren in wässriger Lösung grünlich. Vgl. Ber. 27, 2142. Die Lösung des Di-Na-Salzes wird mit Eisenchlorid grün. — Vgl. Anm. B. 16 142, Kl. 12, Badische.
2774	DRP. 80 741 Anm. F. 7004 Kl. 22 18. 8. 93 Elberfeld	1, 8-Dioxynaphthalin-3, 5-disulfosäure: 1-Amino-8-oxynaphthalin-4, 6-disulfosäure mit wässrigen Alkalien bei mehr als 220° oder nach bei 180° mit Alkalien verschmelzen. Die alkalischen Salzlösungen fluorescieren schwach blau. Eisenchlorid erzeugt grüne, Chlorkalk je nach der Menge braune bis rotbraune Färbung.
2775	DRP. 67 563 DRP. 68 721 DRP. 69 190 DRP. 75 153	1, 8-Dioxynaphthalin-3, 6-disulfosäure (Chromotropsäure): 1-Oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure (oder ihr Anhydrid), ferner 1-Amino-8-oxynaphthalin-3, 6-disulfosäure oder 1, 8-Diaminonaphthalin-3, 6-disulfosäure, und zwar erstere mit Alkalien bei 185°, letztere beide mit weniger als 10-prozentiger Alkallauge bei 270° behandeln. Ebenso erhält man die Chromotropsäure auch durch Erhitzen der 1, 8-Diaminonaphthalin-3, 6-disulfosäure mit verdünnten Mineralsäuren unter Druck auf 150°—160°. Die alkalischen Lösungen fluorescieren violettblau, neutrale Lösungen werden mit Eisenchlorid grün, in alkalischen Lösungen entsteht ein bräunlichgrüner Niederschlag.
2776	DRP. 79 030	1, 8-Dioxynaphthalin-2, 5- (oder -4, 5-) disulfosäure R: Mutterlauge des Ba-Salzes (II) von [2777] völlig eingedampft gibt Ba-Salz (III), das auch in kaltem Wasser löslich ist. Farbenreaktion wie [2777], jedoch entsteht hier mit mehr Chlorkalk kein Niederschlag.
2777	DRP. 79 029	1, 8-Dioxynaphthalin-2, 5- (oder -4, 5-)disulfosäure G: 10 T. 1, 8-Dioxynaphthalin in 40 T. Schwefelsäure (66°) bei 10°—15° lösen, im Wasserbade 45—50 Min. auf 50° erwärmen, bis eine Probe klar wasserlöslich ist, in 200 T. Eiswasser gießen, mit gesättigter Barytlösung neutralisieren, aufkochen, filtrieren, Bariumsulfat kochend waschen, Filtrate (nur schwach alkalisch!) auf 250 T. eindampfen, vom ausgeschiedenen Ba-Salz (I), einer wertlosen Säure, filtrieren, Filtrat auf 40 T. eindampfen; leichtlösliches Ba-Salz (II) der G-Säure filtrieren. Mit Eisenchlorid grüner, mit Chlorkalk brauner, mit mehr Chlorkalk braunroter Niederschlag.
2778	DRP. 79 029	1, 8-Dioxynaphthalin-2, 7-disulfosäure (J): Sie bildet den schwerstlöslichen Anteil des auf Ba-Salz verarbeiteten Sulfierungsgemisches von 1, 8-Dioxynaphthalin mit konz. Schwefelsäure (50%).
2779	Anm. F. 7243 Kl. 12 16. 12. 93 Elberfeld Ber. 13, 1959	2, 7-Dioxynaphthalin-3, 6-disulfosäure: 2-Oxynaphthalin-3, 6, 7-trisulfosäure mit Alkalien bei 220°—300° verschmelzen. Die alkalischen Lösungen fluorescieren blaugrün. Eisenchlorid erzeugt tiefblaue, Chlorkalklösung je nach der Menge orangefarbige oder braune Färbung, schließlich entsteht ein weißer Niederschlag. — Oder
2780	DRP. 75 142	2, 7-Dioxynaphthalin mit Schwefelsäure (66°) im Wasserbade sulfieren. Schwachblau fluoreszierende alkalische Lösungen werden an der Luft dunkelblau. Eisenchlorid erzeugt eine tiefblaue Färbung.
2781	DRP. 79 054 und DRP. 80 464	Dioxynaphthalindisulfosäure (1, 3, 5, 7; 1, 5, 3, 7 oder 1, 7, 3, 5): Naphthalintetrasulfosäure (aus Naphthalin-2, 6-disulfosäure und Oleum von 25% bei 260°) mit Ätznatron bei 200° verschmelzen und die Rotsäure von der zugleich entstandenen Gelbsäure durch Lösen der Schmelze in verdünnter Salzsäure trennen, wobei das saure Na-Salz der vorliegenden Rotsäure auskristallisiert. Ein Gemenge von Oxynaphthalindisulfosäuren, das auch Rotsäure enthält, gewinnt man nach

2782	DRP. 40 893	aus dem Naphthalin direkt durch Sulfierung zur Tetrasulfosäure und ihr Verschmelzen mit Alkalien. — Die Gelbsäure wird aus dem Filtrat der Rotsäure gewonnen und unterscheidet sich von letzterer durch die grüne Fluoreszenz der alkalischen Lösungen (Rotsäure fluoresciert violett), ferner dadurch, daß Chlorkalklösung bleibende Gelbfärbung erzeugt, während die Lösungen der Rotsäure dunkelbraun gefärbt werden und Eisenchlorid neutrale Lösungen der Gelbsäure zuerst blau, dann violett-schwarz, jene der Rotsäure blaugrün, dann mißfarbig färbt.
2783	DRP. 73 251 und DRP. 73 741	<p style="text-align: center;">1-Methoxy-8-oxynaphthalin-3, 6-disulfosäure</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{11}H_{10}O_3S_2 = 334.$ </div> <p>1, 8-Dioxynaphthalin-3, 6-disulfosäure in Form der neutralen oder basischen Salze mit Alkylierungsmitteln erhitzen.</p>
<p>t) O—S—S—S.</p> <p>OH—SO₃H—SO₃H—SO₃H . . . 2784—2796</p> <p>OH—SO₃H—SO₂·NH₂—SO₃H 2795</p>		
2784	Anm. K. 12 732 22. 3. 95 Kalle	<p style="text-align: center;">Oxynaphthalintrisulfosäuren</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{10}H_8O_{10}S_3 = 384.$ </div> <p>1-Oxynaphthalin-3, 5, 7-trisulfosäure: Diazo-1-aminonaphthalin-3, 5, 7-trisulfosäure zum Ersatz der Amino- gegen die Hydroxylgruppe verkochen.</p>
2785	DRP. 56 058	1-Oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure: 1-Amino-3, 6, 8-trisulfosäure diazotieren, die Diazoverbindung mit verdünnten Säuren kochen und das erhaltene Sulton mit verdünnter Natronlauge erwärmen oder nach
2786	DRP. 71 495	die sauren Salze der Aminosäure mit Wasser unter Druck auf hohe Temperatur erhitzen.
2787	Anm. F. 7004 18. 8. 93 Elberfeld	1-Oxynaphthalin-4, 6, 8-trisulfosäure: Wie [2785] mit 1-Aminonaphthalin-4, 6, 8-trisulfosäure.
2788	DRP. 10 785	1-Oxynaphthalin-2, 4, 7-trisulfosäure: 1-Naphthol mit Oleum (50%) auf 40°—50° erwärmen, bis eine verdünnte Probe, mit überschüssiger Salpetersäure erwärmt, kein Dinitronaphthol mehr ausscheidet. Oder nach
2789	DRP. 77 996	1-Chlornaphthalin-2, 4, 7-trisulfosäure mit verdünnter Alkalilauge auf 150°—200° erhitzen. Die Lösung der Säure wird mit Eisenchlorid blau.
2790	Anm. F. 6991 14. 8. 93 Elberfeld	2-Oxynaphthalin-1, 3, 7-trisulfosäure: 2-Oxynaphthalin-7-mono- oder -3, 7-disulfosäure mit Oleum (25%) auf 80°—90° erhitzen. Die Na-Salzlösung wird mit Eisenchlorid violett und fluoresciert stark grün.
2791	DRP. 78 569 Ber. 27, 1209	2-Oxynaphthalin-3, 6, 7-trisulfosäure: 2-Oxynaphthalin-1,3,6,7-tetrasulfosäure zur Abspaltung einer Sulfogruppe mit Wasser oder mit verdünnten Mineralsäuren kochen oder in der Diazo-2-aminonaphthalin-3, 6, 7-trisulfosäure die Diazogruppe gegen Hydroxyl ersetzen. Die grün fluorescierenden alkalischen Lösungen der Säure werden mit Eisenchlorid violett.
2792	DRP. 22 038	2-Oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure: 2-Naphthol mit Oleum (20%) auf 140°—160° erhitzen, bis eine mit Ammoniak übersättigte Probe rein grün fluoresciert. Die alkalischen Lösungen fluorescieren gelbgrün, in den neutralen erzeugt Eisenchlorid eine violette Färbung.
2793	DRP. 79 054	Oxynaphthalintrisulfosäure: Naphthalin-2, 6-disulfosäure mit Oleum (25%) auf 260° erhitzen und die erhaltene Naphthalintrisulfosäure mit verdünnter Natronlauge unter Druck bei 180° behandeln oder nach

2794	DRP. 40 893	als Bestandteil eines Trisulfosäuregemenges durch Sulfierung von Naphthalin mit Oleum bei hoher Temperatur erhaltbar. — Oder nach
2795	DRP. 69 518	Naphtholtrisulfosäuremonamid: 100 T. naphthosultondisulfosaures Natron mit 200—300 T. Ammoniak (20%) bei gewöhnlicher Temperatur $\frac{1}{4}$ St. rühren, das Ammoniumdinatriumsalz des Monamides filtrieren. Man kann auch mit alkoholischem oder gasförmigem Ammoniak arbeiten.
2796	DRP. 92 169	Zur Herstellung des β -naphtholtrisulfosäuren Natriumdoppelsalzes (oder naphthalintetrasulfosaurer Salze) des Tetrazodianisols vermischt man die 7 T. Nitrit entsprechende Tetrazodianisolechloridlösung mit einer Lösung von 45 T. 2-naphthol-3, 6, 8-trisulfosäurem Natron und salzt evtl. aus.

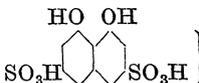
u) S—S—S—S.

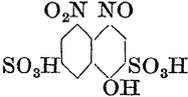


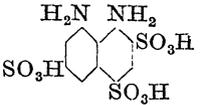
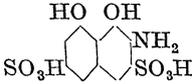
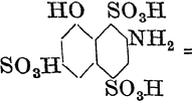
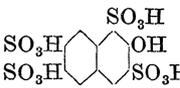
2797	DRP. 79 054	Naphthalintetrasulfosäure
	DRP. 40 893 DRP. 80 464 Ber. 8, 1486	 $\left. \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_{12}\text{S}_4 = 448.$
		100 T. 2, 6-Naphthalindisulfosäure als bei 200° getrocknetes Ca-Salz mit 300 T. Oleum (25%) zuerst 4 St. auf 90°, dann die entstandene Lösung der Naphthalintrisulfosäure weiter im geschlossenen Kessel 6 St. auf 260° erhitzen. Kristallinische Masse kalt in Wasser lösen, kalken, mit Soda umsetzen, Lösung des Na-Salzes auf 300 T. eindampfen, -aussalzen.

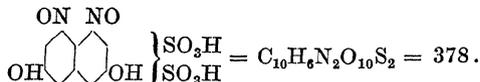
5. Naphthalin mit fünf und sechs Substituenten.

Cl—1 OH—8 OH—SO ₃ H—6 SO ₃ H	2798
1 CHO—2 OH—3 SO ₃ H—6 SO ₃ H—8 SO ₃ H	2462
NH ₂ —NH ₂ —OH—SO ₃ H—SO ₃ H	2800
NO—8 NO ₂ —4 OH—3 SO ₃ H—6 SO ₃ H	2799
1 NH ₂ —8 NH ₂ —2 SO ₃ H—SO ₃ H—SO ₃ H	2801
2 NH ₂ —1 OH—8 OH—3 SO ₃ H—6 SO ₃ H	2802
1 NH ₂ —8 OH—2 SO ₃ H—4 SO ₃ H—6 SO ₃ H	2803
[1 (2) N ₂ Cl—2 (1) OH] Anhydr.—3 SO ₃ H—6 SO ₃ H—8 SO ₃ H	2741
NH ₂ —SO ₃ H—SO ₃ H—SO ₃ H—SO ₃ H	2754, 2804—2806
2 OH—1 SO ₃ H—3 SO ₃ H—6 SO ₃ H—7 SO ₃ H	2807
1 NO—8 NO—OH—OH—3 SO ₃ H—6 SO ₃ H	2799

2798	DRP. 153 195	Chlor-1, 8-dioxynaphthalin-3, 6-disulfosäure
		 $\left. \begin{array}{l} \text{HO} \text{ OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \text{ SO}_3\text{H} \end{array} \right\} \text{Cl} = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_8\text{S}_2\text{Cl} = 352.$
		364 T. Chromotropsäure als Na-Salz in 300 T. Natronlauge (40°) und 1500 T. Wasser gelöst bei gewöhnlicher Temperatur mit 1000 T. Hypochloritlösung (7% Chlor) versetzen, nach einiger Zeit mit 500 T. Salzsäure (20°) fällen.

2799	DRP. 113 063	1-Nitroso-8-nitro-4-naphthol-3, 6-disulfosäure
		 $= \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_2 = 378.$
		80 T. 1, 8-Dinitro-3, 6-disulfosäure als Na-Salz in wässriger Lösung kalt mit 160 T. Natronlauge (40°) rühren, bis aus einer mit Kaliumchlorid ausgesalzenen Probe keine unveränderte Dinitrosäure mehr ausfällt, nach 3—4 Tagen ansäuern und das Dialkalisalz aussalzen. Zur Gewinnung des Gemenges der Nitronitrososäure mit 1, 8-Dinitrosodioxy-3, 6-disulfosäure behandelt man 1, 8-Dinitro-3, 6-disulfosäure ebenfalls mit Natronlauge, stumpft nach beendeter Umlagerung nach etwa 24 St. das Alkali mit Salzsäure ab und fällt das Trinatriumsalz der Dinitrosodioxy-säure mit Kohlensäure.

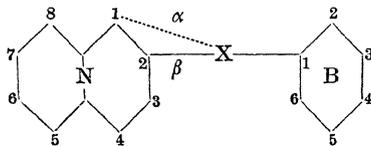
2800	DRP. 92 012	Diaminonaphtholdisulfosäuren: Aminonaphtholsulfosäure G diazotieren, die filtrierte Diazoverbindung in kalte Sodalösung eintragen, den abgeschiedenen Farbstoff in salzsaurer Lösung mit Zinnchlorür reduzieren.
2801	DRP. 79 577	<p>1, 8-Diaminonaphthalin-2-(4, 6 oder 4, 7)-trisulfosäure</p>  $= C_{10}H_9N_2O_9S_3 = 398.$ <p>1, 8-Dinitronaphthalin mit Bisulfitlösung kochen oder unter Druck behandeln. Die wässrige Lösung des sauren Na-Salzes wird mit Eisenchlorid gelbbraun.</p>
2802	DRP. 77 552	<p>2-Amino-1, 8-dioxynaphthalin-3, 6-disulfosäure</p>  $= C_{10}H_9NO_8S_2 = 335.$ <p>Monoazofarbstoffe der 1, 8-Dioxynaphthalin-3, 6-disulfosäure reaktiv spalten.</p>
2803	DRP. 84 597 — DRP. 84 140	<p>1-Amino-8-oxy-2, 4, 6-trisulfosäure</p>  $= C_{10}H_9NO_{10}S_3 = 399.$ <p>Naphthsultamtrisulfosäure (Anhydrid der 1-Aminonaphthalin-2, 4, 6, 8-tetrasulfosäure) bei 150°—160° mit Alkalien verschmelzen. Die Lösungen der Salze fluorescieren violett-blau, nach Zusatz von Alkalien grünblau.</p>
2804	DRP. 84 140	<p>Aminonaphthalintetrasulfosäuren</p>  $= C_{10}H_9NO_{12}S_4 = 463.$ <p>1-Aminonaphthalin-2, 4, 6, 8-tetrasulfosäureanhydrid: 1-Aminonaphthalin-4, 6, 8-trisulfosäure mit Oleum bei 80°—90° sulfieren. Die gelben Lösungen der Salze fluorescieren stark grün.</p>
2805	DRP. 84 139	1-Aminonaphthalin-3, (4?), 6, 8-tetrasulfosäureanhydrid: 1-Aminonaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure mit Oleum bei 80° sulfieren, unter Vermeidung jeder Erhitzung auskalken, da die aufgenommene Sulfogruppe sonst wieder abgespalten wird. Kochen mit starken Mineralsäuren führt zur Aufspaltung des Sultamringes.
2806	DRP. 81 762	<p>2-Aminonaphthalin-1, 3, 6, 7-tetrasulfosäure: 2-Aminonaphthalin-3, 7-di- mit starkem oder 2-Aminonaphthalin-1, 3, 7- oder besser noch -3, 6, 7-trisulfosäure mit normalem Oleum auf 130° erhitzen, die Sulfierung unter Vermeidung jeder Erhitzung auf neutrales Na-Salz verarbeiten, seine Lösung konzentrieren und kalt ansäuern. Es scheidet sich 3, 6, 7-Trisulfosäure als saures Na-Salz ab, während die gelöste Tetrasulfosäure ausgesalzen oder mit Ba-Chlorid abgeschieden wird. Oder nach</p> <p>Anm. F. 7003 17. 8. 93 Elberfeld</p> <p>2-Oxynaphthalin-1, 3, 6, 7-tetrasulfosäure mit Ammoniak unter Druck auf 180° erhitzen. Die verdünnten Salzlösungen fluorescieren violett-blau.</p>
2807	Anm. F. 6991 14. 8. 93 Elberfeld	<p>2-Oxynaphthalin-1, 3, 6, 7-tetrasulfosäure</p>  $= C_{10}H_9O_{13}S_4 = 464.$ <p>2-Oxynaphthalin-7-mono- oder -3, 7-di- oder -1, 3, 7-trisulfosäure mit Oleum (40%) bei 120°—130° sulfieren und bei der Aufarbeitung jede Erwärmung vermeiden, von der Trisulfosäure über das Ba-Salz trennen. Die alkalischen Lösungen fluorescieren stark blaugrün.</p>

2808 **DRP. 113 063****1, 8-Dinitrosodioxy-naphthalin-3, 6-disulfosäure**

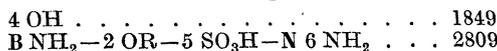
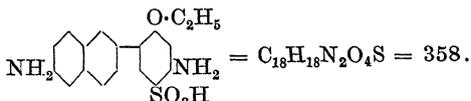
100 T. Ba-Salz der 1, 8-Dinitro-3, 6-naphthalindisulfosäure in 2000 T. Wasser mit der zur Ba-Fällung nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzen, filtrieren, Filtrat im Vakuum auf 390 T. eindampfen, erkalten lassen.

II. Naphthalin- und Benzolreste in offener Kette verbunden.

(Ketten, am Naphthalin mit C, N, O, S beginnend.)



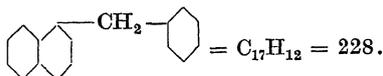
Die Eintrittsstellen (α oder β) sind aus den Formelbildern ersichtlich.

1. Bindung direkt.2809 **DRP. 44 770**Zusatz zu
DRP. 44 209**Diaminoäthoxyphenylnaphthylsulfosäure**

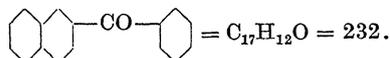
Aus 37,8 T. naphthalinazo-phenetolsulfosäurem Natrium (Azofarbstoff aus 1-Diazonaphthalin + p-Phenolsulfosäure) wie [1763] alkylieren und dann reaktiv spalten.

2. X = —CH₂—(CO)—.

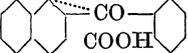
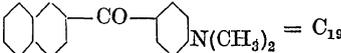
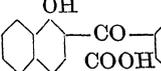
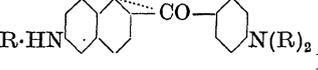
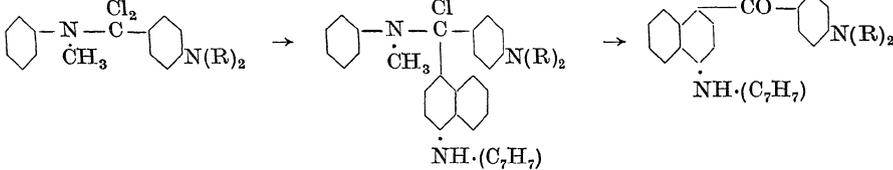
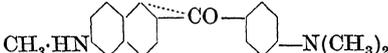
Unsubstituiert	1363, 2810, 2811	B 6 COOH—N 4 NH ₂ —1 OH	3560
B 6 COOH	2812	B 6 COOH—N 4 Cl—1 OH	3561
B 4 N(R) ₂	2813	B 4 N(R) ₂ —N 4 NH ₂ R	2816
N 1 OH	1295, 2810	B 4 N(R) ₂ —N 4 (?) NH ₂ C ₆ H ₄ :CH ₃	2816, 2817
B 4(5) Cl—6 COOH	3559	B 6 COOH—N 1 OH—4 Cl	2818
B 6 COOH—N 7 Cl	3559	B 6 COOH—N 1 OH—4 NO(NH ₂)	2819
B 6 COOH—N 1 OH	2814, 2815		

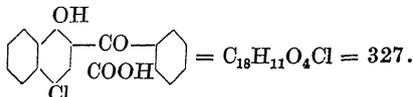
2810 **DRP. 281 802****1-Benzyl-naphthalin**

12,6 T. Benzylchlorid, 63 T. Naphthalin und 0,3 T. Phosphor-pentoxid 5 St. auf 200° erhitzen, Naphthalinüberschuß mit Dampf abtreiben, ausäthern, Ätherrückstand im Vakuum destillieren; Ausbeute an Naphthylphenylmethan 70%. — Benzyl-naphthol nach DRP. 18 977 aus Benzylchlorid, Naphthol und Zinkchlorid wie [1295].

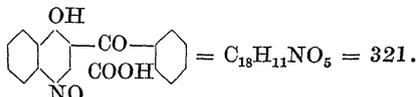
2811 **DRP. 281 802****1- und 2-Naphthylphenylketon**

14 T. Benzoylchlorid, 25 T. Naphthalin und 0,2—0,3 T. Phosphor-pentoxid 2 St. auf 180°—200° erhitzen, wenn die Chlorwasserstoffentwicklung beendet, den Naphthalinüberschuß mit Dampf abtreiben, Rückstand in Benzol lösen, Lösung über Chlorcalcium trocknen, destillieren. Man erhält 90% Ausbeute des Gemenges mit überwiegend 1-Keton.

2812	DRP. 193 961	Naphthoxybenzoesäure  = C ₁₈ H ₁₂ O ₃ = 276.
	Angew. Chem. 19, 669 Ber. 41, 3627 Bll. Soc. Chim. 1908, 916 von der Tonerde filtrieren, das Filtrat mit Säure fällen und das Produkt evtl. aus Benzol oder Eisessig umkrystallisieren.	5 T. Phthalsäureanhydrid, 14 T. Benzol, 6,5 T. Naphthalin und 10 T. Aluminiumchlorid bis zum Nachlassen der Salzsäureentwicklung rühren, dann 15 St. auf 75° erhitzen, verdünnen, die Kohlenwasserstoffe mit Dampf übertreiben, die wässrige Flüssigkeit (phthalsäurehaltig) abheben, in den harzigen Rückstand sodaalkalisch Dampf einleiten, das Filtrat mit Säure fällen und das Produkt evtl. aus Benzol oder Eisessig umkrystallisieren.
2813	DRP. 42 853	Dialkylaminophenyl-1-(2-)naphthylketon
		 = C ₁₉ H ₁₇ NO = 275.
		20 T. 1-(2-)Naphthanilid + 40 T. Dimethyl-(äthyl-)anilin + 16 T. Phosphoroxchlorid wie [1366, 1367]. — 1-Verb. aus Sprit, grauweiße Nadeln, Sch.-P. 115°; 2-Verb. aus Sprit, gelbgrüne Nadeln, Sch.-P. 127°. Die Diäthyl-1-Verbindung ist halbfest, bleibt harzig; die Diäthyl-2-Verbindung bildet aus Sprit gelbgrüne Krystalle vom Sch.-P. 75°.
2814	DRP. 134 985	1-Oxynaphthoylbenzoesäure  = C ₁₈ H ₁₂ O ₄ = 292.
		10 T. 1-Naphthol + 10 T. Phthalsäureanhydrid + 10 T. Borsäure mit 60 T. Schwefelsäure (90%) 2 St. auf 120°—125° erhitzen, in Wasser gießen, filtrieren, den Niederschlag neutral waschen, mit verdünnter Natronlauge extrahieren; zurückbleibt Oxynaphthazenchinon , Filtrat mit Säure fällen und den Niederschlag aus Benzol + Ligroin umkrystallisieren. Kleine gelbliche, in Alkalien citronengelb, in Schwefelsäure bräunlichgelb, mit Borsäure erhitzt blaurot mit zinnoberroter Fluoreszenz, leichtlösliche Krystalle.
2815	DRP. 141 025	20 T. Naphthofluoran mit 60 T. Ätzkali im Autoklaven 6 St. auf 150° erhitzen, die Schmelze in Wasser lösen, ansäuern und den gelben Niederschlag aus Benzol, Eisessig oder Sprit umkrystallisieren. In Alkali gelb, in Schwefelsäure orangebraun, mit Borsäure erwärmt blaurot mit roter Fluoreszenz löslich (Bildung von α-Oxynaphthazenchinon).
	Ber. 16, 303; 36, 547 DRP. 138 325	
2816	DRP. 79 390	Diaminophenyl-naphthylketone
	DRP. 41 751	 = C ₂₆ H ₂₄ N ₂ O = 380. R = C ₆ H ₄ ·CH ₃ R = CH ₃
		10 T. Dimethyl-p-aminobenzomethylanilid + 10 T. p-Tolyl-1-naphthylamin fein gerieben + 6—8 T. Phosphoroxchlorid. Das Gemenge wird zuerst flüssig, dann fest. Nach 3—4 St. wiederholt mit Wasser auskochen. Das über das intermediär entstandene Chlorid >C = Cl ₂ gebildete Auramin:
		
		im 10-fachen Gewicht Sprit lösen, alkalisch stellen, einige Zeit im Wasserbad erwärmen, bis eine Probe angesäuert nicht rotviolett, sondern grünlichgelb wird, kalt das Dimethyl-p-tolyldiaminophenyl-naphthylketon filtrieren. Hellgelbe Blätter, Sch.-P. 219°, in Sprit und Äther schwer, in Toluol leicht löslich. In Salzsäure schwer rotgelb löslich. — Ebenso das Dimethylphenyldiaminophenyl-naphthylketon mit Phenyl-naphthylamin. Sch.-P. 201°—202°. — Ebenso nach
2817	Zus. DRP. 84 655	Dimethyl-(äthyl-)monomethyl-(äthyl-)diaminophenyl-naphthylketon
		 = C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O = 292
		mit Methyl- bzw. Äthyl-1-naphthylamin. Das Dimethyläthylketon bildet grünliche Krystalle, Sch.-P. 156°—157°. Die Dimethyl-Methylbase schmilzt bei 212°; Diäthylmethylketon bei 149°, Diäthyl-Äthylketon bei 130°.

2818 **DRP. 224 538****4-Chlor-1-oxynaphthoyl-o-benzoesäure**

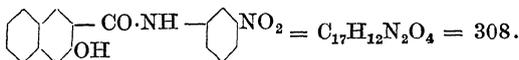
In eine Suspension von 30 T. fein gepulverter 1-Oxynaphthoyl-o-benzoesäure in 30 T. trockenem Äther unter äußerer Kühlung 16 T. Sulfurylchlorid einfließen lassen. Zuerst tritt Lösung, dann plötzliche Ausscheidung der Säure ein. Verdünnen, Bisulfit zusetzen, den Äther abdestillieren, Rückstand filtrieren und trocknen. Aus Benzol-hellgelbe Krystalle vom Sch.-P. 211°. Sehr leicht in Aceton, schwerer in Chloroform, Sprit oder Äther löslich.

2819 **DRP. 223 306****4-Nitroso-1-oxynaphthoyl-o-benzoesäure**

30 T. feingepulverte 1-Oxynaphthoyl-o-benzoesäure mit 50 T. Wasser und 25 T. Natriumnitrit anteigen, 6–8 St. bei 45° rühren, 60–80 T. Wasser portionenweise zugeben, wenn eine Probe in Ammoniak braungelb löslich ist, verdünnen, das Na-Salz filtrieren und bei niedriger Temperatur trocknen. Aus seiner heiß gesättigten Lösung fällt mit Salzsäure die schwefelgelbe freie Säure vom Sch.-P. 195° aus. Gibt reduziert **4-Amino-1-oxynaphthoyl-o-benzoesäure** [183 629].

3. X = —CO·NH—.

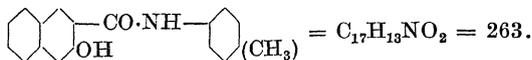
N 3 OH	2312	N 3 OH—B 2 Cl—5 Cl	2823
N 3 OH—(B 4 CH ₃)	2822—2824	N 3 OH—B 4 CH ₃ —3 NH·CO·C ₁₀ H ₆ ·OH	2823
N 3 OH—B 3 COOH	2825	Formaldehydverbindung	2826

2820 **DRP. 264 527****2, 3-Oxynaphthoesäurenitroarylamide**Ber. 25, 2744;
34, 4152

In die Suspension von 188 T. 2, 3-Oxynaphthoesäure und 135 T. m-Nitroanilin in 1200 T. Toluol bei 60°–70° 60 T. Phosphortrichlorid einfließen lassen, unter Rückfluß kochen, wenn die Salzsäureentwicklung beendet ist, verdünnen, sodaalkalisch stellen, Toluol abblasen und das **2, 3-Oxynaphthoesäure-m-nitroanilid** in 92% Ausbeute aus Eisessig umkrystallisieren. Sch.-P. 246°–247°. — Ebenso **2, 3-Oxynaphthoesäure-4-chlor-2-nitroanilid** in 95% Ausbeute vom Sch.-P. 221°–222° und **2, 3-Oxynaphthoesäure-2-methyl-5-nitroanilid** in 91% Ausbeute aus Chlorbenzol in Krystallen vom Sch.-P. 233°–234° u. a. — Nach

2821 Anm. C. 23 675,
Kl. 12 o
18. 7. 13
Griesheim

erhitzt man nicht nitrierte Arylamide mit 2, 3-Oxynaphthoesäure und wasserentziehenden Mitteln in indifferenten Lösungs- oder Suspensionsmitteln.

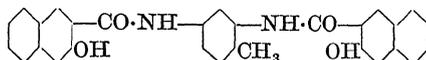
2822 **DRP. 289 027****2-Oxynaphthalin-3-carbonsäurephenyl-(tolyl)-imid**

2, 3-Oxynaphthoesäure und Acetanilid im geschlossenen Gefäß schmelzen und allmählich auf 240°–250° erhitzen, bis die Essigsäure abdestilliert ist. Schmelze mit Wasser auskochen, Rückstand aus verdünnter Natronlauge umlösen. — Analog das **3-Oxy-2-naphthoesäure-B₄-methylphenylimid** mit Formyl-p-toluidin.

2823 **DRP. 293 897**Zusatz zu
DRP. 264 527

188 T. 2, 3-Oxynaphthoesäure in Toluol suspendieren, 93 T. Anilin zusetzen und allmählich 60 T. Phosphortrichlorid zutropfen lassen. Bis zum Verschwinden des Anilins kochen, Produkt abscheiden. Das Anilid schmilzt bei 243°–244°. — Ebenso **2, 3-Oxynaphthoesäure-2-naphthalid** vom Sch.-P. 243°–244° (aus Chlorbenzol umkrystallisiert) aus 188 T. 2, 3-Oxynaphthoesäure und 140 T. 2-Naphthylamin, ferner **2, 3-Oxynaphthoesäure-2, 5-dichloranilid**

(aus Alkohol Sch.-P. 246°—247°) aus Oxynaphthoesäure und 2, 5-Dichloranilin und weitere Arylamine der 2, 3-Oxynaphthoesäure, z. B. mit 1, 2, 4-Toluyldiamin von der Formel



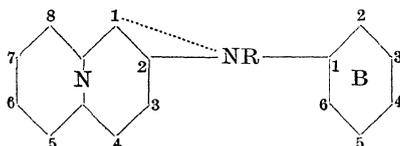
und aus anderen Basen. Die Eigenschaften einer Anzahl dieser Körper sind in einer Tabelle der Patentschrift zusammengestellt.

2824	DRP. 294 799 Ber. 25, 2744	In das 90° warme Gemenge von 140 T. 2, 3-Oxynaphthoesäure und 400 T. Anilin 47,5 T. Phosphortrichlorid eintropfen lassen. Temperatur steigt auf 110°. Schwach sodaalkalisch stellen, den Anilinüberschuß mit Dampf abtreiben, im Rückstand das Anilid abscheiden. Ausbeute 91%.
------	--------------------------------------	---

2825	DRP. 291 139 E. P. 5444/15	<p style="text-align: center;">2, 3-(1, 2-)Oxynaphthoesäureanilid-m-carbonsäure</p> <p style="text-align: center;">$= C_{18}H_{13}NO_4 = 307.$</p> <p>In die Suspension von 188 T. 2, 3-(1, 2-)Oxynaphthoesäure und 130 T. m-Aminobenzoessäure in Xylol bei 70° langsam 60 T. Phosphortrichlorid eintragen, Produkt zur Entfernung des Ausgangsmaterials mit Alkohol extrahieren, dann mit Wasser waschen, Rückstand aus Nitrobenzol umkrystallisieren. Sch.-P. 285°—287°. — Ebenso sind statt der m-Aminobenzoessäure, p-Aminosalicylsäure oder m-Kresotinsäure (OH:COOH:CH₃ = 1:2:5) verwendbar. Das Aminosalicylsäureprodukt schmilzt aus wässrigem Aceton bei 276°—277°.</p>
------	--------------------------------------	---

2826	DRP. 279 314 E. P. 3312/14 DRP. 157 355	<p style="text-align: center;">2, 3-Oxynaphthoesäure-Formaldehydverbindung</p> <p>26,3 T. 2, 3-Oxynaphthoesäureanilid in verdünnter Natronlauge bei Zimmertemperatur mit 10 T. Formaldehyd (30%) rühren, Produkt mit verdünnter Salzsäure fällen, filtrieren, neutral waschen, bei niedriger Temperatur trocknen. Gelbliches Pulver, das sich bei höherer Temperatur zersetzt und in verdünnter Natronlauge gelb löslich ist.</p>
------	--	--

4. X = —NR—



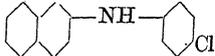
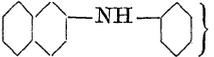
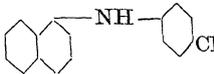
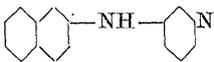
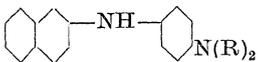
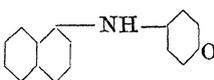
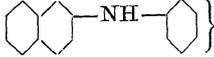
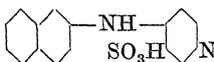
a) R = H

α) Benzol allein substituiert.

Unsubstituiert	2827, 2828, 2939	4 NR ₂	2834
4 (3) Cl	2829, 2939	4 OR	2835, 2939
2 (3)(4) CH ₃ , 2 (3) Cl, 4 Cl—2 CH ₃	2830, 2831, 2939	3 CH ₃ —5 CH ₃	2836, 2939
4 CH ₂ ·OH	2832	4 NO ₂ (NH ₂)—6 SO ₃ H	2837
3 NH ₂	2833	4 Cl—2 NO ₂ —6 NO ₂	2838

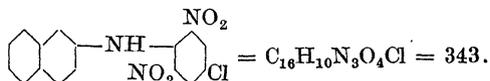
2827	DRP. 14 612 F. P. 135 547 Ber. 13, 1300; 14, 2343; 16, 12	<p style="text-align: center;">Phenyl-naphthylamin</p> <p style="text-align: center;">$= C_{16}H_{13}N = 219.$</p> <p>6 T. 2-Naphthol, 5 T. salzsaures Anilin 7—9 St. auf 170°—190° erhitzen, solange Wasser- und Salzsäureabspaltung nachweisbar. Auch durch 12-stündiges Erhitzen von 7 T. 2-Naphthol und 5 T. Anilin im Autoklaven auf 200°—210°. Höhere Temperaturen oder längere Einwirkung führen zu tertiären Basen. Masse mit verdünnter Salzsäure auskochen, Rückstand aus Benzol oder Sprit umkrystallisieren oder destillieren.</p>
------	--	--

2828	DRP. 241 853	Wie [2829], jedoch mit 170 T. Anilin und 1—2 T. Jod 7 St. bei 180°—190°. S.-P. unter 15 mm 237°. (Identisch mit Ann. 209, 156.)
------	---------------------	---

2829	DRP. 241 853	2-p-Chlorphenylaminonaphthalin
 $= C_{16}H_{12}NCl = 254.$		
<p>Wie [2939] aus 160 T. 2-Naphthol, 127,5 T. p-Chloranilin und 1—2 T. Jod bei 180° bis 190°. S.-P. unter 13 mm 251°. Sch.-P. 101°. Ausbeute 90%.</p>		
2830	DRP. 14 612	Tolyl-naphthylamine
 $\} CH_3 = C_{17}H_{15}N = 233.$		
<p>Wie [2827]. Vgl. auch [2840].</p>		
2831	DRP. 241 853	Wie [2939] aus 144 T. 2-Naphthol, 144 T. m-Toluidin und 1—2 T. Jod in 7 St. bei 180°—200°. S.-P. unter 15 mm 243°—246°, Sch.-P. 68°—69°, Ausbeute 90%. (Identisch mit J. pr. 75, 269.) — Ebenso: 2-o-Tolylaminonaphthalin, S.-P. unter 14 mm 235°—237°, Sch.-P. 95°. (Identisch mit Ber. 16, 2082.) — 2-o- und 2-m-Chlorphenylaminonaphthalin, S.-P. unter 13,5 mm 236°—238°, Sch.-P. 89°, bzw. unter 11 mm 250°—253°, Sch.-P. 101°. — 2-p-Chlor-o-tolylaminonaphthalin, S.-P. unter 15,5 mm 262°—264°, Sch.-P. 75°.
2832	DRP. 97 710 Zusatz zu DRP. 95 184	Phenyl-1-naphthylaminbenzylalkohol
 $= C_{17}H_{15}NO = 249.$		
<p>Wie [262] mit 21,9 T. Phenyl-1-naphthylamin. Lockeres, gelbliches Pulver, das in Sprit schwer, in Benzol leicht löslich ist.</p>		
2833	DRP. 74 782 Ber. 22, 1080	Aminophenylimino-2-naphthalin
 $= C_{16}H_{14}N_2 = 234.$		
<p>10,8 T. m-Phenylendiamin und 32 T. 2-Naphthol im Rührkessel 18—24 St. auf 260° bis 280° erhitzen, bis kein Wasser mehr entweicht, schließlich auf 300°. Schmelze heiß in verdünnte NaOH eintragen, Rückstand mahlen, mit Sprit (90%) extrahieren, Rückstand trocknen.</p>		
2834	DRP. 73 378	Dialkylaminophenyl-naphthylamin
		
<p>30 T. p-Aminodimethylanilin im Druckgefäß mit 60 T. 1- oder 2-Naphthol 12 St. bei 230° verschmelzen, von Zeit zu Zeit den gebildeten Wasserdampf ablassen. Der kalten Schmelze mit verdünnter Natronlauge das restliche Naphthol, durch Waschen die Base entziehen. — Das p-Dimethylaminophenyl-1- bzw. -2-naphthylamin ist sehr rein und wird in guter Ausbeute erhalten.</p>		
2835	DRP. 80 669	p-Alkyloxyphenylimino-1-naphthalin
 $= C_{17}H_{15}NO = 249.$		
<p>Erhitzen von 1-Naphthylamin mit salzsaurem p-Anisidin bzw. salzsaurem p-Phenetidin. Letztere Verbindung krystallisiert in glänzenden Prismen, Sch.-P. 89°, die Methoxyverbindung in farblosen Blättern, Sch.-P. 110°.</p>		
2836	DRP. 14 612	Xylylnaphthylamine
 $\} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} = C_{18}H_{17}N = 247.$		
<p>Herstellung nach [2827].</p>		
2837	DRP. 106 725	Aminosulfophenyl-2-naphthylamin
 $= C_{16}H_{14}N_2O_3S = 314.$		
<p>Wie [1697] aus 2-Naphthylamin und p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure.</p>		

2838 **DRP. 194 951**

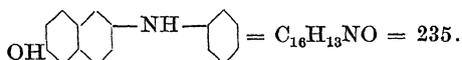
Lit. wie [903]

4-Chlor-2, 6-dinitro-2-naphthyliminobenzol

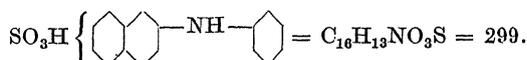
Wie [903, 1610]: 37 T. des Esters (Sch.-P. 126°) aus p-Toluolsulfochlorid und 4-Chlor-2, 6-dinitrophenol (letzteres vom Sch.-P. 80°) mit 28,6 T. 2-Naphthylamin in 300 T. Toluol, 2—3 St. kochen, vom p-toluolsulfosauren 2-Naphthylamin filtrieren, Filtrat stark eingengen; kalt granatrote Nadeln, Sch.-P. 210°. In kalter alkoholischer Natronlauge grün, in warmer braun löslich. — Ebenso: **2, 4-Dinitro-1-naphthylphenylamin** (aus Eisessig rote Krystalle vom Sch.-P. 182°) durch einstündiges Erwärmen des 2, 4-Dinitro-1-naphthol-p-toluolsulfosäureesters (Sch.-P. 158°) mit Anilin. Dampf einleiten und den Rückstand umkrystallisieren.

β) Naphthalin allein substituiert.

4 CHO	2298	8 OH—6 SO ₃ H	2846—2849
7 OH	2839	5 OH—7 SO ₃ H	2850, 2851
4 NH ₂	1611	SO ₃ H—SO ₃ H	2852
SO ₃ H	2840—2844	4 NH ₂ —5 SO ₃ H—7 SO ₃ H	2855
8 SO ₃ H	2845	8 OH—SO ₃ H—SO ₃ H	2856
2 NO ₂ —4 NO ₂	2446	SO ₃ H—SO ₃ H—SO ₃ H	2857

2839 **DRP. 60 103****2-Phenylamino-7-oxynaphthalin**

2, 7-Dioxynaphthalin mit Anilin auf 190° erhitzen. Aus Benzol weiße Nadeln vom Sch.-P. 160°.

2840 **DRP. 38 424****Phenyl-naphthylaminsulfosäuren**

30 T. 2-naphtholmonosulfosaures Natrium + 60 T. Anilin + 30 T. salzsaures Anilin 1½—2 St. auf 190°—200° erhitzen, Schmelze mit Natronlauge alkalisch stellen, Wasserdampf einleiten. Es entstehen 8% Phenyl-2-naphthylamin und 70% phenyl-naphthylaminsulfosaures Natrium. In 4 St. bei 190°—200° geschmolzen, entstehen gleiche Teile Base und Sulfosäure, nach 6 St. 70% der Base. Freie Säure aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes durch Fällen mit Salzsäure. Graue, krystallinische Flocken. Salze bei Gegenwart anorganischer Salze schwer löslich. Ähnlich, aber nicht so glatt, verläuft die Reaktion mit 1-naphtholsulfosaurem Natrium.

2841 **DRP. 45 940**

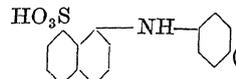
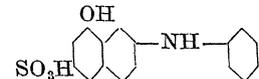
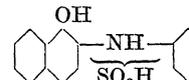
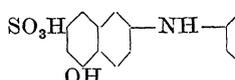
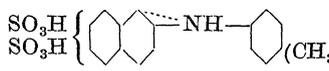
A. P. 401 483

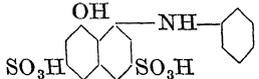
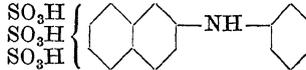
Ber. 13, 1300
DRP. 38 424

1 T. Phenyl-2-naphthylamin (Ber. 13, 1300) mit 3—4 T. Monohydrat kurze Zeit auf 25°—45° erwärmen. Auf Eis gießen, abgeschiedene Sulfosäure in das Na-Salz überführen. Dieses ist in 5—6 T. kochendem Wasser löslich, krystallisiert in silberglänzenden Blättchen + 2 aq, ist aussalzbar und in Sprit leicht löslich. (Die Spritlösung fluoresciert.) Die freie Säure (Gemenge) fällt aus der konz. Na-Salzlösung mit Salzsäure als sandiger Niederschlag aus.

2842 **DRP. 53 649**

A: (NH₄-Salz schwer löslich zum Unterschied von B.) 100 T. Phenyl-2-naphthylamin bei 50° in 400 T. Monohydrat lösen, 48 St. bei 15°—20° stehenlassen, in 1600 T. Wasser gießen, aufkochen, filtrieren, Rückstand waschen, mit 3000 T. Wasser + Ammoniak aufkochen, heiß filtrieren, Rückstand heiß waschen. Aus den kalten Filtraten krystallisiert A aus, der Rest beim Einengen der Filtrate auf 400 T. Die Mutterlauge gibt ausgesalzen oder mit Natronlauge gefällt Sulfosäure B als Na-Salz; krystallinischen Niederschlag filtrieren, pressen, umkrystallisieren. Bei niedriger Temperatur entsteht mehr A als B, bei 15°—20° erhält man 4 T. A auf 6 T. B. — Na-Salz von A: Nadeln, in 4,25 T. kochendem Wasser löslich, Spritlösung fluoresciert nicht. NH₄-Salz krystallisiert in Platten, K-Salz in Nadeln, Ca-Salz ist amorph, das Cu-Salz leicht wasserlöslich. Na-Salz von B: Platten + 3 aq., im gleichen Gewicht kochendem Wasser löslich, Spritlösung fluoresciert blau. NH₄-Salz krystallisiert in langen Nadeln, K-Salz in Platten, Ca-Salz ist krystallinisch, das Cu-Salz ist in Wasser unlöslich. — Ferner erhält man nach

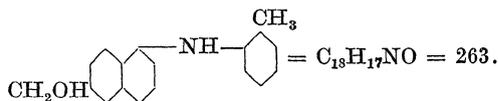
2843	DRP. 70 349 E. P. 7337/92 F. P. 221 233	die phenylierten Naphthylaminsulfosäuren (1, 4), (1, 8), (1, 3), (1, 7), (2, 5), (2, 7), (2, 8) aus 1 T. Naphthylaminsulfosäure, 3,5 T. Anilin und 1 T. salzsaurem Anilin bei 160°—170°.
2844	DRP. 122 570	100 T. 2, 6-naphtholsulfosäures Natron, 1000 T. Bisulfidlösung (40°) und 100 T. Anilin unter Rückfluß kochen, alkalisch stellen, den Anilinüberschuß mit Wasserdampf abtreiben, kalt das Na-Salz der Sulfosäure aussalzen.
2845	DRP. 170 630 F. P. 311 838 DRP. 70 349	<p style="text-align: center;">Phenyl-(Tolyl)-1-naphthylamin-8-sulfosäure</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{17}H_{15}NO_3S = 313.$ </div> <p>49,1 T. 1-Naphthylamin-8-sulfosäure (91%) in 400 T. kochendem Wasser suspendieren, mit 135 T. Anilin (bzw. 150 T. p-Toluidin) und 100 T. Salzsäure (22°) im Autoklaven 15 St. auf 150° bzw. 20 St. auf 140° erhitzen, kalt 60 T. Soda zugeben, mit 250 T. Wasser verdünnen und wie [2853] aufarbeiten. — Ebenso mit o-Toluidin und Xylidin.</p>
2846	DRP. 79 014	<p style="text-align: center;">2-Phenylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{16}H_{13}NO_4S = 315.$ </div> <p>2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure G mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160° erhitzen oder nach</p>
2847	DRP. 80 417	2-Phenylaminonaphthalin-6, 8-disulfosäure bei 200° mit Alkalien verschmelzen. Die Lösungen der Salze werden mit Eisenchlorid braun, mit Kupfervitriol schwarzblau, mit Chlorkalk rotbraun.
2848	DRP. 86 070	<p style="text-align: center;">Phenylamino-1-naphtholsulfosäuren</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{16}H_{13}NO_4S = 315.$ </div> <p>Die 2, 8-Aminonaphtholdisulfosäure mit derselben Menge salzsaurem Anilin und der doppelten Menge Anilin auf 160° erhitzen, die verdünnte, von Alkalien befreite Lösung mit Kochsalz fällen.</p>
2849	DRP. 99 339	Phenylaminonaphtholsulfosäure: Auch aus 26,2 T. γ -Dioxynaphthalinsulfosäure, 120 T. Anilin und 44 T. salzsaurem Anilin in 3—4 St. bei 140°—160°. Aus der sodaalkalisch vom Anilin befreiten Lösung mit verdünnter Säure ausfällen. Aus heißem Wasser umkristallisieren.
2850	DRP. 122 570	<p style="text-align: center;">2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{16}H_{13}NO_4S = 315.$ </div> <p>120 T. 2, 5-Dioxynaphthalin-7-sulfosäure mit 500 T. Ammonsulfidlösung und 80 T. Anilin im Wasserbade erwärmen, nach Entfernung des Anilins die Sulfosäure durch Ansäuern ausfällen.</p>
2851	Anm. A. 12 702 13. 12. 06	2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure mit primären, aromatischen Basen und einer wässrigen Lösung ihrer salzsauren Salze unter Druck auf höhere Temperatur erhitzen.
2852	DRP. 70 349 DRP. 71 158 DRP. 71 168 E. P. 7337/92 F. P. 221 233 Ann. 209, 156	<p style="text-align: center;">Phenyl-(Tolyl)-aminonaphthalin-disulfosäuren</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{16}H_{13}NO_6S_2 = 379.$ </div> <p>2-Aminonaphthalin-3, 6- oder -6, 8-disulfosäure mit Anilin oder seinen Homologen und deren salzsauren Salzen auf höhere Temperaturen erhitzen: 3, 6- und 6, 8-Phenyl-(Tolyl)-aminonaphthalin-disulfosäure.</p>

2853	DRP. 158 923 E. P. 15 624/04 F. P. 344 810 — DRP. 75 296	33 T. 1, 4, 8-Naphthylaminendisulfosäure S als saures Na-Salz mit 130 T. Anilin (bzw. 200 T. p-Toluidin + 1,6 T. Benzoesäure) 30 St. auf 190° erhitzen, sodaalkalisch den Basenüberschuß mit Dampf abtreiben, kalt filtrieren und die Sulfosäure durch Ansäuern fällen. Statt des Reaktionsbeschleunigers Benzoesäure ist auch salzsaures Anilin oder salzsaures Toluidin verwendbar. Nach
2854	Zus. DRP. 159 353	ist das Verfahren auch auf 1, 4, 6- bzw. 1, 4, 7-Naphthylaminendisulfosäure anwendbar.
2855	Ann. C. 13 453 Kl. 12 q. 26. 4. 06 Cassella	Phenyldiaminonaphthalin - 6, 8 - disulfosäure: Die leichtlöslichen Arylverbindungen entstehen durch Erhitzen der Alkalisalze der 1-Naphthylamin-3, 6, 8-trisulfosäure mit Anilin und ähnlichen Basen und den Salzen dieser Basen.
2856	DRP. 181 929 — DRP. 101 286 DRP. 179 829	<p style="text-align: center;">1-Phenylamino-8-naphtholsulfosäuren</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{16}H_{13}NO_7S_2 = 395.$ </div> <p>341 T. 1-amino-8-naphthol-3, 6-disulfosaures Natrium + 200 T. Anilin + 1000 T. Wasser im Autoklaven 48 St. auf 120° erhitzen (bzw. 239 T. Sulfosäure, 200 T. p-Toluidin, 150 T. salzsaures p-Toluidin, 1000 T. Wasser), sodaalkalisch die Base mit Dampf abblasen und die Sulfosäure aussalzen. Die Produkte sind als Säuren und saure Alkalisalze leichter löslich, als die nichtarylierten Aminosulfosäuren. Im Original die Eigenschaften (auch der Salze und Nitrosoverbindungen) (Farbstoffnuancen) von 1-Phenylamino-, 1-p-Tolylamino-, 1-p-Anisylamino-, 1-p-Chlorphenylamino-, 1-β-Naphthylamino-8-naphthol-(3, 6-disulfosäure), ferner 1-Phenyl- und 1-p-Tolylamino-8-naphthol-(4, 6-di- und -(4-mono-)sulfosäure und 1-p-Tolylamino-8-naphthol-3, 5-disulfosäure.</p>
2857	DRP. 45 940	<p style="text-align: center;">Phenyl-2-naphthylamintrisulfosäure</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{16}H_{13}NO_9S_3 = 459.$ </div> <p>Aus Phenyl-2-naphthylamin mit Schwefelsäure bei 100° nach Ann. 209, 160.</p>

γ) Benzol und Naphthalin substituiert.

B 2 CH ₃	N 6 CH ₂ OH	2858
4 CH ₃	—SO ₃ H	2859, 2845
6 COOH	—SO ₃ H	2860
4 CH ₃	—3 (6) SO ₃ H—6 (8) SO ₃ H	2852
4 NO(NH ₂)	—6 SO ₃ H—8 SO ₃ H	2861
4 OH	—NH.R	1644
4 OH	—4 NO ₂ —8 NO ₂	2865
4 OH	—4 NO ₂ —6 SO ₃ H	2866
3 CH ₃ —4 CH ₃	—5 OH—7 SO ₃ H	2862
4 NO ₂ —6 NO ₂	—7 (8) COOH—8 (7) OH	2867
4 NO ₂ —6 NO ₂ (NH ₂)	—5 OH—7 SO ₃ H	2869
4 NO ₂ —6 NO ₂	—COOH(—OH)(—SO ₃ H)	2863—2865, 2867
4 NH ₂ —6 NH ₂	—5 OH—7 SO ₃ H	2868
4 NH ₂ —6 NH ₂	—5 SO ₃ H—7 SO ₃ H	2868
4 NO ₂ —6 SO ₃ H	—COOH(—OH)(—SO ₃ H)	2863
4 NO ₂ —6 SO ₃ H	—4 NO ₂ —6 (7) SO ₃ H	2866
4 NO ₂ —6 SO ₃ H	—4 NO ₂ —5 (8) NO ₂	2866
4 SO ₃ H	—1:O	2870
4 CH ₃ —3 NH ₂ —(6 SO ₃ H)	—1:O—2 OH	2871
Indophenole		1587, 2872, 2873, 2897, 2922

2858

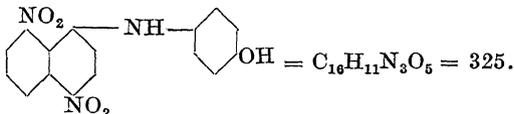
DRP. 97 710Zusatz zu
DRP. 95 184**o-Tolyl-1-naphthylaminbenzylalkohol**

Wie [262] mit 23,3 T. o-Tolyl-1-naphthylamin.

2859	DRP. 38 424	p-Tolyl-2-naphthylaminsulfosäure
$\text{SO}_3\text{H} \left\{ \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \text{---NH---} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_3 = \text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{S} = 313.$		
<p>Neben p-Tolyl-2-naphthylamin aus 5 T. 2-naphtholmonosulfosaurem Natrium + 10 T. p-Toluidin + 5 T. salzsaurem p-Toluidin wie [2840]. Zwei Isomere entstehen ferner nach</p>		
DRP. 57 370		<p>bei der Sulfierung des o-Tolyl-β-naphthylamins mit der drei- bis fünf-fachen Menge Monohydrat bei höchstens 50°. Die Kalksalze der Säuren sind in Wasser verschieden leicht löslich.</p>
2860	DRP. 146 102	Phenyl-naphthylamin-carbonsulfosäuren
Lit. wie [370]		$\text{SO}_3\text{H} \left\{ \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \text{---NH---} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{COOH} = \text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{S} = 343.$
<p>Anthranilsäure und Naphthalinsulfosäuren bei Gegenwart geringer Kupfermengen, z. B. wie [1619], kondensieren. Es wurden so aus o-chlorbenzoesaurem Alkali und Naphthalin-sulfosäuren (in Klammer) erhalten: Phenyl-1-naphthylamin-o-carbon-4-sulfosäure (Naphthionsäure). Sintert bei 200°. — Phenyl-2-naphthylamin-o-carbon-5-sulfosäure (2-Naphthylamin-5-sulfosäure). Sch.-P. über 280°. — Phenyl-1-naphthylamin-o-carbon-7-sulfosäure (Clevesäure). Zersetzt sich bei 271°. — Phenyl-1-naphthylamin-o-carbon-5-sulfosäure (Laurentsäure). Sch.-P. über 280°. — Phenyl-2-naphthylamin-o-carbon-7-sulfosäure (2-Naphthylamin-6-sulfosäure). Sch.-P. über 280°.</p>		
2861	DRP. 205 414	2-p-Nitrosophenyliminonaphthalin-6, 8-disulfosäure
Ber. 20, 2474		$\text{SO}_3\text{H} \left\{ \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \text{---NH---} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{NO} = \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}_2 = 408.$
<p>100 T. saures Na-Salz der 2-Phenylaminonaphthalin-6, 8-disulfosäure in 150 T. Wasser lösen, 500 T. konz. Salzsäure zusetzen und bei gewöhnlicher Temperatur eine konz. Lösung von 21 T. Nitrit einfließen lassen. Die zunächst hellgelbe Nitrosamin-, dann braune Nitrosolösung 1 St. bei 30°—40° rühren, absaugen und die Nitrosoverbindung mit Sprit und Äther waschen. Gibt reduziert 2-p-Aminophenyl-naphthalin-6, 8-disulfosäure (J. pr. 75, 265).</p>		
2862	DRP. 122 570	2-o-Xylylamino-5-oxy-7-naphthalinsulfosäure
$\text{SO}_3\text{H} \left\{ \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \text{---NH---} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_3 = \text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S} = 243.$		
<p>50 T. 2, 5-Aminonaphthol-7-sulfosäure, 180 T. Bisulfitlösung und 50 T. o-Xylydin in wässriger Lösung unter Rückfluß kochen, nach Entfernung des Xylydinüberschusses und der schwefligen Säure mit Salzsäure ansäuern.</p>		
2863	DRP. 101 286	Dinitrophenyl-naphthylamin-derivate
$\text{COOH} \left\{ \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \text{---NH---} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{NO}_2(\text{SO}_3\text{H}) \text{COOH} : \text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4 = 353.$		
<p>Aus Chlordinitrobenzol (Chlornitrobenzolsulfosäure) und Aminonaphtholen, ihren Sulfo- oder Carbonsäuren. Zahlreiche Einzelkörper mit ihren Eigenschaften in der Schrift. Vgl. Anm. K. 17 339, Kl. 12. Nach</p>		
2864	DRP. 131 469	<p>kondensiert man so Clevesäure (Gemenge von 1, 6- und 1, 7-Naphthylamin-sulfosäure) mit Chlordinitrobenzol bei Gegenwart von Acetat. — Ebenso entsteht nach</p>
2865	DRP. 129 738	<p>Oxynaphthyl-dinitrophenylamin aus dem Gemenge von 1, 6- und 1, 7-Aminonaphthol.</p>

2866 **DRP. 123 922**
A. P. 675 585
E. P. 18 533/00
F. P. 304 369

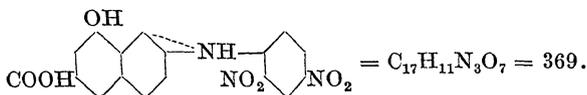
p-Oxyphenyl-4, 8-dinitronaphthylamin und Derivate



25 T. 1, 4, 8-Chlordinitronaphthalin + 10 T. p-Aminophenol + 20 T. Acetat mit 100 T. Sprit 24 St. unter Rückfluß kochen (oder 6 St. unter Druck auf 120°—140° erhitzen), die braungelbe Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gießen und das braunrote Pulver, das an der Luft violettbraun wird, filtrieren. — Analoge Körper erhält man aus p-Aminophenol und 1, 4, 6-chlornitronaphthalinsulfosäurem Natrium (**p-Oxyphenyl-4-nitro-1-naphthylamin-6-sulfosäure**) mit Verwendung von p-Aminophenol-o-sulfosäure (**p-Oxy-o-sulfophenyl-4-nitro-1-naphthylamin-6-** bzw. **-7-sulfosäure**). Dieselbe Aminophenolsulfosäure und 1, 4, 5- bzw. 1, 4, 8-Chlordinitronaphthalin kondensiert man in wässriger Lösung mit Zusatz von Kreide zu **p-Oxy-o-sulfophenyl-4, 5-** bzw. **-4, 8-dinitro-1-naphthylamin**. Wenn die Kondensationsprodukte nicht völlig aussalzbar sind, befreit man die Lösungen vom Kalk und verschmilzt sie direkt mit Polysulfid.

2867 **DRP. 121 687**

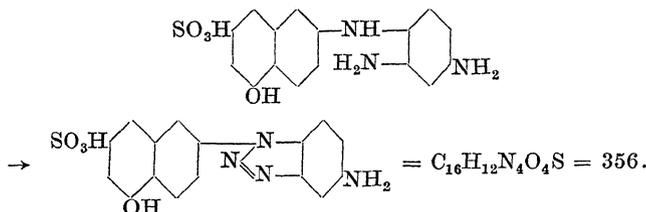
Dinitrophenylimino-oxynaphthoesäuren



Kondensation von 202 T. Dinitrochlorbenzol und 203 T. Amino- α - oder - β -oxynaphthoesäure in Sodalösung durch Kochen unter Rückfluß. Färbt gebeizte Wolle braun.

2868 **DRP. 214 658**

p-Aminophenyl-2-azimino-5-naphthol-7-sulfosäure



104 T. 2, 5, 7-Naphthylamin-disulfosäure als neutrales Na-Salz in 600 T. Wasser lösen, mit 40 T. Natronlauge (30%), 40 T. Acetat und 60 T. 2, 4-Dinitro-1-chlorbenzol 8 St. unter Rückfluß sieden, 16 T. Soda zusetzen, noch 1 St. kochen und kalt das Na-Salz der **Dinitrophenyl-2-naphthylamin-5, 7-disulfosäure** filtrieren. 70,5 T. der Sulfosäure mit 120 T. Sprit als Brei unter Kühlung in eine Lösung von 60 T. Schwefelnatrium und 13,2 T. Salmiak in 30 T. Wasser eintragen, auf 50° erwärmen, bis eine saure Probe mit Nitrit nicht mehr gelb wird, kalt die roten Blätter des Di-Na-Salzes der **Nitro-o-aminophenyl-2-naphthylamin-5, 7-disulfosäure** filtrieren, in Wasser lösen, mit Schwefelsäure und so viel Nitrit versetzen, bis Jodkalistärkepapier dauernd gefärbt wird, die Lösung der Nitroazimino-Verbindung mit Eisen reduzieren, sodaalkalisch filtrieren und im Filtrat die **p-Aminophenyl-2-azimino-naphthalin-5, 7-disulfosäure** mit Salzsäure fällen. 150 T. der Säure mit 150 T. Wasser und 300 T. Ätzkali im Autoklaven 2—4 St. auf 180°—190° erhitzen, die Schmelze in Wasser lösen und das Produkt mit Salzsäure fällen. — Oder nach

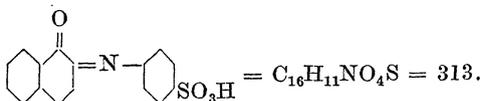
2869 **DRP. 252 575**

2, 4-Diaminophenyl-1, 2-amino-5-naphthol-7-sulfosäure mit Ameisensäure erwärmen und das gebildete **2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure-p-aminobenzimidazol** durch Erhitzen mit Mineralsäure in die freie Aminosäure überführen.

2870 **DRP. 79 564**

Ann. 211, 75
Ber. 14, 1494

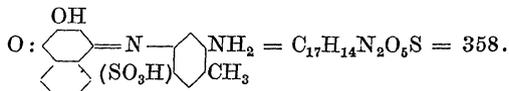
Oxynaphthochinonanisulfosäure



10 T. 2-Naphthochinon in 250 T. Sprit warm lösen, mit einer Lösung von 10 T. sulfanilsaurem Natrium in 25 T. Wasser 12 St. rühren, absaugen und pressen; das rote Na-Salz der Sulfosäure mit 300 T. Wasser kochend lösen, stark essigsauer filtrieren, Filtrat aussalzen.

2871 **DRP. 136 618**
A. P. 72 176/02
E. P. 7949/02
Ber. 27, 23

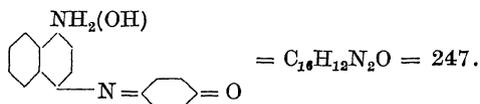
2-Oxynaphthochinon-m-aminoarylimidverbindungen



1, 2-naphthochinon-4-sulfosaures Natrium mit molekularen Mengen m-Toluylen-diaminsulfosäure bzw. m-Nitrotoluidinsulfosäure durch Kochen in wässriger Lösung unter SO₂-Abspaltung kondensieren und das rotbraune Pulver aussalzen.

2872 **DRP. 184 601**
Ber. 37, 4608
F. P. 330 338
DRP. 133 481

Indophenolartige Naphthalinkondensationsprodukte

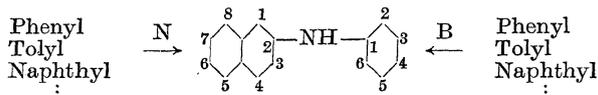


Eine kalte wässrige Lösung des Chinonmonimins (erhalten aus 14,6 T. salzsaurem p-Aminophenol und der berechneten Menge Eisenchlorid) kalt mit einer Lösung von 18 T. salzsaurem 1-Naphthylamin (o-Toluidin usw.) versetzen, filtrieren, waschen, wie üblich reinigen oder direkt auf Schwefelfarbstoffe verarbeiten.

2873 **DRP. 189 212**
A. P. 805 689
E. P. 13 428/07
F. P. 378 923

In trockener Form erhaltbar durch Zusammenreiben von Chinonchlorimiden oder -diimiden mit Phenolen und Soda oder Aminen und Mineralsäuren bei Gegenwart von Koch- oder Glaubersalz als Verdünnungsmittel. — Z. B.: 100 T. 1-Naphthol + 72 T. Soda + 330 T. Kochsalz mit 100 T. Chinonchlorimid oder 61 T. Diimid (evtl. unter Kühlung) verreiben. Oder: 100 T. 1-Naphthylamin (105 T. o-Toluidin, 120 T. Diphenylamin), 100 T. Chinonchlorimid, 400—500 T. Kochsalz mit oder ohne 1 Mol. Salzsäure oder 85 T. Natriumbisulfat verreiben. Aus den erhaltenen Pulvern mit Wasser die Salze extrahieren.

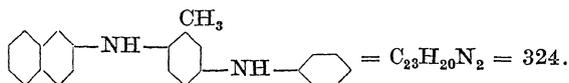
o) Phenyl und Naphthyl als Substituent.



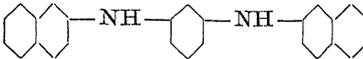
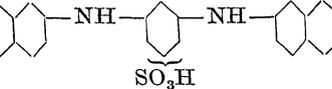
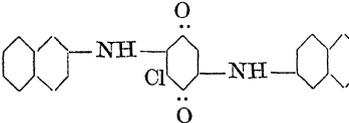
B 2 CH ₃ —5 NH·C ₆ H ₅ (C ₆ H ₄ ·CH ₃)	2874
B 3 NH·C ₁₀ H ₇	2875, 2876
B 3 NH·C ₁₀ H ₇ —SO ₃ H	2877
B 3 NH·CO·C ₆ H ₄ ·NR ₂	417
B 4 NR ₂ —N 7 NH·C ₆ H ₄ ·NR ₂	2878
B 2: O—5: O—4 NH·C ₁₀ H ₇	2879
N 4 NH·C ₆ H ₅	2883
N 4 NH·C ₆ H ₄ ·CH ₃ [NH·C ₆ H ₅ ·(CH ₃)(CH ₃)]	2885—2887
N 4 NH·C ₆ H ₅ —SO ₃ H	2888—2894
N 4 NH·C ₆ H ₅ —SO ₃ H—SO ₃ H	2895
N 4 NH·C ₆ H ₄ ·OH— B 4 OH	2896

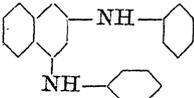
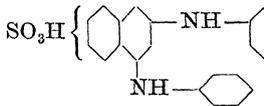
2874 **DRP. 83 159**
E. P. 22 454/94
F. P. 240 571
DRP. 80 977
DRP. 14 612

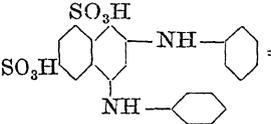
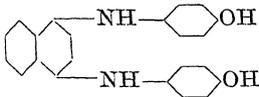
Phenyliminonaphthyliminotoluol



1 T. Phenyl-p-amino-o-toluidin (bzw. p-Tolyl-p-amino-o-toluidin-chlorhydrat) + 2 T. 2-(bzw. auch 1-)Naphthol 20 St. unter Durchleiten eines Kohlen-säurestromes auf 230°—250° erhitzen, sukzessive mit verdünnter Natronlauge auskochen, dann ebenso mit verdünnter Salzsäure. Rückstand aus Benzol, Ligroin, dann aus Spirit umkrystallisieren. Weiße Blätter, Sch.-P. 119°—120°. — **p-Tolyl-p-amino-2-naphthyl-o-toluidin**, Sch.-P. 82°; **p-Tolyl-p-amino-1-naphthyl-o-toluidin**, Sch.-P. 121°.

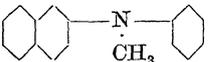
2875	DRP. 74 782	Di-2-naphthyl-m-phenylendiamin
	Ber. 14, 2654 22, 1080	 $= C_{26}H_{20}N_2 = 360.$
		18 T. salzsaures m-Phenylendiamin, feinst gepulvert, in 35 T. auf 280° erhitztes 2-Naphthol rasch eintragen; Reaktion unter stürmischer Salzsäureentwicklung in etwa 1 St. beendigt. Heiß mit verd. NaOH, Dampf einleiten, Sprit auskochen.
2876	DRP. 241 853	Wie [2831, 2939] aus 108 T. m-Phenylendiamin, 432 T. 2-Naphthol und 2—3 T. Jod bei 200°, schließlich 260°. Schmelze pulvern, mit verdünnter Natronlauge, dann mit Salzsäure, dann mit Wasser waschen, mit Sprit und Äther extrahieren und den Rückstand aus Anilin umkrystallisieren. Sch.-P. 234°. Ausbeute 88%. (Identisch mit Ber. 26, 976 und [2875].)
2877	DRP. 77 522 und Zus. DRP. 78 317	Dinaphthylimino-m-(p)-phenylendiaminsulfosäure  $= C_{26}H_{20}N_2SO_3 = 440.$
		Aus 1, 3- oder 1, 4-Dinaphthyl-m- und -p-diiminobenzol durch Behandlung mit Schwefelsäure (66°) bei 80°—100° bis zur Ammoniaklöslichkeit. Die m-Dinaphthyliminosulfosäure ist in kaltem Wasser leicht, das Na-Salz auch in Sprit löslich, aus seinen Lösungen + Kochsalz nur unvollkommen fällbar. Die Dinaphthyläminophenylsulfosäure ist in Wasser schwer löslich, das Na-Salz ist aus seinen Lösungen leicht mit Kochsalz oder Alkalien fällbar.
2878	DRP. 75 044	Tetramethyl-p-diaminodiphenyl-2, 7-naphthylendiamin
		
		1 T. 2, 7-Dioxynaphthalin mit 2 T. Aminodimethylamin 5½ St. auf 200°—220° erhitzen, wobei vorteilhaft Kohlensäure durch den Apparat geleitet wird. Produkt in Wasser gießen, filtrieren, mit verdünnter Natronlauge extrahieren und mit heißem Wasser waschen.
2879	DRP. 253 091 A. P. 1 065 063 E. P. 8886/12 F. P. 442 565	Dinaphthylaminobenzochinonderivate
		 $(?) = (C_{26}H_{15}N_2OCl) = 406.$
		10 T. Di-2- oder -1-naphthylaminodichlorbenzochinon $C_6O_2 \cdot Cl_2(NH \cdot C_{10}H_7)_2$ (aus Chloranil und 2-Aminonaphthalin in heißem Nitrobenzol oder durch Kochen in Spritlösung erhaltbar) 3 St. in Nitrobenzollösung weiterkochen, die grünglänzenden Nadeln filtrieren und mit Sprit waschen. $C_{26}H_{15}N_2O_2Cl$. In Schwefelsäure blau, in Xylol violett mit blauer Fluorescenz, in Sprit und Wasser nicht löslich. Sch.-P. über 300°. — Ebenso durch 10-stündiges Kochen von 50 T. Nitrobenzol und 10 T. Di-2-naphthylaminochlorbenzochinon (aus 2, 6-Dichlorbenzochinon und 2-Aminonaphthalin, Ann. 228, 334) ein Kondensationsprodukt $C_{52}H_{29}ClN_4O_4$, das in Schwefelsäure blauviolett, in Xylol und Nitrobenzol rot löslich ist; ferner aus Di-2-naphthylaminobenzochinon $C_6O_2H_2(NH \cdot C_{10}H_7)_2$ (wie Dianilinobenzochinon nach Ann. 210, 179; 228, 331 erhaltbar) ein ähnliches Produkt. Leichter und glatter erfolgt die Kondensation nach
2880	Zus. DRP. 253 761	durch Beigabe von 12—15% Aluminium- oder 30% Ferrichlorid. Statt der Dinaphthylaminobenzochinone verarbeitet man nach weiterem
2881	Zus. DRP. 255 642	Dianilino-, Di-m-toluidino-, Di-4-chloranilino-, Di-o-anisidino-, Di-p-phenetidino- und Di-2-methoxy-5-chloranilino-benzochinon oder -chlor- oder -dichlorbenzochinon , die aus Chloranil (2, 6-Dichlorchinon) und den betreffenden Basen erhalten werden. Die Kondensationsprodukte, die durch 20-stündiges Kochen der Halogenarylechinone mit Nitrobenzol oder Naphthalin evtl. bei Gegenwart von Kupferchlorür usw. erhalten werden, sind gefärbte Krystalle oder Krystallpulver, die sich in Xylol mit gelbgrüner Fluorescenz und in Schwefelsäure rein blau lösen. Mit Wasser gefällt erhält man braune, rote, blaue bis braunschwarze Niederschläge. — Nach dem schließlichen

2882	Zus. DRP. 257 834	verarbeitet man ebenso die z. B. aus Chloranil und 2, 5- oder 2, 8-Naphthylaminsulfosäuren erhaltlichen Disulfonaphthylaminidichlorbenzochinone , indem man sie in der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure 15 Min. auf 140°—150° oder mit der 8-fachen Menge Chlorzink 5 Min. auf 230° erhitzt. Diese Produkte sind schon Farbstoffe. — Wertvolle Zwischenprodukte, zugleich Küpenfarbstoffe, entstehen ferner nach einem weiteren Zusatzpatent (A. P. 1 209 212) durch Erhitzen von Arylamino- oder Diarylaminderivaten von halogenierten Benzochinonen in geeigneten Lösungs- und Verdünnungsmitteln in Gegenwart von Metallpulver bzw. von Kupferpulver.
2883	DRP. 75 296	Diphenyldiaminonaphthaline  = C ₂₂ H ₁₈ N ₂ = 310.
		Diphenyl-1, 3-diaminonaphthalin: 1-Aminonaphthalin-3-sulfosäure oder 1-Phenylaminonaphthalin-3-sulfosäure mit Anilin evtl. unter Zusatz von salzsaurem Anilin auf 160° erhitzen. Nach
2884	Zus. DRP. 76 414 u. DRP. 77 866	werden ebenso 1-Naphthylamino-3,6- und 3,7-disulfosäuren, ferner Naphtholdisulfosäuren, z. B. die durch Verkochen der entsprechenden Aminosäure erhaltbare 2-Naphthol-4, 7-disulfosäure, verarbeitet.
2885	DRP. 78 854	Ebenso werden die Homologen des Anilins verarbeitet und man erhält so z. B. Tolyldiaminonaphthalin und kann auch Alkyl-substituierte Diaminonaphthaline mit zwei verschiedenen Resten in den beiden Aminogruppen darstellen.
2886	DRP. 40 886 A. P. 369 764 E. P. 14 283/86 F. P. 178 364 — Ber. 20, 1317 DRP. 14 612	Diphenyl-2, 7-diaminonaphthalin: 2, 7-Dioxy-naphthalin mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 150°—160° erhitzen. Aus Toluol dann Eisessig, dann Sprit silberglänzende Krystalle vom Sch.-P. 163°—164°. Gibt mit Chlorzink verrieben vorübergehend eine leuchtsinrote Färbung. Di-2-tolyl-2, 7-diaminonaphthalin schmilzt bei 106°, Di-4-tolyl-2, 7-diaminonaphthalin bei 236°—237°, Di-m-xylyl-2, 7-diaminonaphthalin bei 130°.
2887	DRP. 54 087 — Ann. 241, 369 Ber. 9, 609; 20, 1371	Diphenyl-2, 6-diaminonaphthalin: 2, 6-Dioxy-naphthalin mit Anilin bei Gegenwart von Salzsäure erhitzen. Das Produkt hat den Sch.-P. 163°. Das Isomere aus dem Dioxy-naphthalin (Sch.-P. 216°) erhält man durch mehrstündiges Erhitzen von 30 T. 2-Naphthol-3-sulfosäure mit 70 T. Anilin und 25 T. salzsaurem Anilin auf 170°. Schmelze mit verdünnter Salzsäure erwärmen, filtrieren, Filtrat mit Soda fällen.
2888	DRP. 77 866	Diphenyl-1, 3-diaminonaphthalinsulfosäuren  = C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₃ S = 390. Diphenyl-1, 3-diaminonaphthalin-5-sulfosäure: 2-Amino- (oder -Oxy-) naphthalin-4, 8-disulfosäure oder nach
2889	DRP. 78 854	Phenyl-2-aminonaphthalin-4, 8-disulfosäure mit Anilin und salzsaurem Anilin (bzw. den Homologen) erhitzen.
2890	DRP. 76 414	Diphenyl-1, 3-diamino-6- bzw. -7-sulfosäure: 1-Aminonaphthalin-3, 6 (7)-disulfosäure mit Anilin und salzsaurem Anilin erhitzen oder ebenso nach
2891	DRP. 77 866	aus 1-Oxy-naphthalin-3, 6 (7)-disulfosäure. Nach
2892	DRP. 78 854	erhält man die 7-Sulfosäure auch durch Erhitzen von Phenyl-1-aminonaphthalin-3, 7-disulfosäure mit Anilin und salzsaurem Anilin. Die Spritlösungen fluorescieren blau.
2893	DRP. 75 296	Diphenyl-1, 3-diaminonaphthalin-8-sulfosäure: Wie [2883] aus 1-Amino- oder -Oxy- oder -Äthyl-1-aminonaphthalin-3, 8-disulfosäure.

2894	DRP. 80 778	Di-<i>α</i>-aryl-1, 3-naphthylendiaminsulfosäure: 1-Naphthylamin-3, 6- (oder 3, 7-) disulfosäure mit primären aromatischen Aminen und deren Salzen auf 150°—180° erhitzen.
2895	DRP. 75 296 DRP. 77 866 DRP. 78 854	<p align="center">Diphenyl-1, 3-diaminonaphthalin-6, 8-disulfosäure</p>  <p align="center">= C₂₂H₁₈N₂O₆S₂ = 470.</p> <p>1-Amino- oder 1-Oxy- oder Phenyl-1-aminonaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure mit Anilin und salzsaurem Anilin erhitzen.</p>
2896	DRP. 168 115 Zusatz zu DRP. 158 077	<p align="center">Dioxydiphenyl-1, 4-naphthylendiamin</p>  <p align="center">= C₂₂H₁₈N₂O₂ = 342.</p> <p>23,1 T. salzsaures Naphthylendiamin, 21,8 T. p-Aminophenol und 10 T. Wasser auf 140° erhitzen, bis eine Probe klar in Natronlauge löslich ist, die Schmelze mit Wasser auskochen, den Rückstand in 300 T. Natronlauge (50%) lösen, filtrieren und das Filtrat mit Salzsäure fällen. Blau, in konz. Schwefelsäure blau lösliche Nadeln.</p>

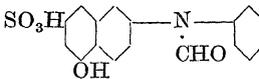
b) R = CH₃, C₂H₅.

Unsubstituiert (B 4 CH₃) 2897, 2898
 B (N) SO₃H 2898

2897	DRP. 96 402 A. P. 603 016	<p align="center">N-alkyl-Phenyl-2-naphthylamin(sulfosäuren)</p>  <p align="center">= C₁₇H₁₅N = 233.</p> <p>Phenyl-2-naphthylamin mit Brommethyl oder Methylalkohol und Salzsäure bei 170° methylieren. Aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 52°—53°. Das Äthylderivat krystallisiert in weißen Blättern vom Sch.-P. 55°.</p>
2898	DRP. 112 116 Ber. 30, 2620 DRP. 96 402	<p align="center">Methylphenyl-2-naphthylamin, Methyl-p-tolyl-2-naphthylamin (aus Sprit umkrystallisiert, Sch.-P. 75°), Äthylphenyl-2-naphthylamin (aus Sprit umkrystallisiert, Sch.-P. 58°), Äthyl-p-tolyl-2-naphthylamin (krystallisiert nicht) werden durch Alkylieren des Phenyl- bzw. p-Tolyl-2-naphthylamins [2897] erhalten. Die neuen Basen bilden keine beständigen Chlorhydrate, werden aus konz. salzsauren Lösungen mit Wasser gefällt. — Herstellung der Sulfosäuren: Eintragen in die 2¹/₂-fache Menge Oleum bei 30°—50°, Erhitzen auf 80°, bis eine Probe in stark verdünnter Natronlauge löslich ist, auf Eis gießen, auskalken und in das Na-Salz überführen.</p>

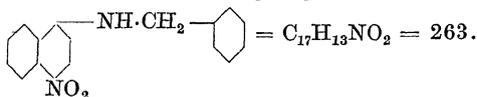
c) R = CHO.

N 5 (8) OH—7 (6) SO₃H 2899

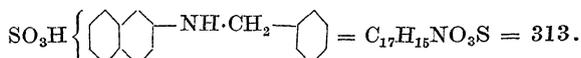
2899	DRP. 245 608	<p align="center">Formylarylamino-naphtholsulfosäuren</p>  <p align="center">= C₁₇H₁₃NO₅S = 343.</p> <p>94,5 T. Phenyl-2, 5-aminonaphthol-7-sulfosäure mit 500 T. Ameisensäure (85%) und 45 T. ihres Na-Salzes etwa 2 St. kochen, die Ameisensäure abdestillieren und den Rückstand in Salzwasser (24°) gießen. Es resultiert ein Harz, das zu weißgrauer Masse erstarrt. Gibt mit salpetriger Säure kein Nitrosamin. — Ebenso wie diese Formylphenyl-2, 5, 7- auch die -2, 3, 6-aminonaphtholsulfosäure. Kuppelt leicht mit Diazverbindungen.</p>
------	---------------------	---

5. X = —NH·CH₂—

N 4 NO₂ 2900
 N 3 (?) SO₃H 2901

2900 **DRP. 117 006****Benzylnitronaphthylamin**

10 T. 1,4-Chlornitronaphthalin in 50 T. Alkohol gelöst mit 10 T. Benzylamin unter Druck 8 St. auf 150° erhitzen. Produkt waschen, aus Benzol umkrystallisieren. Sch.-P. 156°.

2901 **DRP. 41 506****Benzyl-2-naphthylamin-γ-sulfosäure**

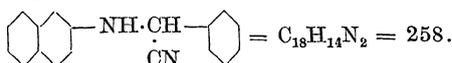
Wie [2384, 2385] aus 100 T. 2-naphthylamin-γ-monosulfosäurem Natrium in 1000 T. Wasser + 55 T. Benzylchlorid + 15 T. Ätznatron (in Wasser gelöst) 6 St. unter Rückfluß kochen oder längere Zeit kalt stehen lassen. Wenn Benzylchlorid verschwunden, die freie Sulfosäure mit Salzsäure fällen, filtrieren, trocknen.

6. X = —NH·CH(CN)—

Unsubstituiert 2902

2902 **DRP. 157 617****Cyanmethylphenyl-1 (2)-naphthylamin**

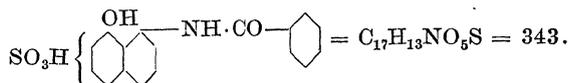
Lit. wie [95]



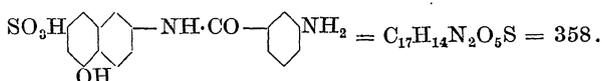
Benzyliden-1- oder -2-naphthylamin (aus 143 T. 1- bzw. 2-Naphthylamin und 106 T. Benzaldehyd im Wasserbade, Sch.-P. 73°—74°) fein zerrieben mit 675 T. Blausäure (4%) 2 St. auf 100° erhitzen. Krystallisiert aus Sprit, Sch.-P. 116°—117°. — Aus Benzyliden-2-naphthylamin (Sch.-P. 112°) ebenso das Nitril vom Sch.-P. 115°.

7. X = —NH·CO—

B 4 NR ₂	417	B 6 COOH—N 5 OH—7 SO ₃ H	2906
N 8 OH	2903	B 4 NH·CO·C ₆ H ₄ ·NH ₂ —N 5 OH	
N 5 OH	2343	—7 SO ₃ H	2907, 2908
B 3 NO ₂ (NH ₂)—N 5 OH—7 SO ₃ H	2904	Gemischte hochmolekulare Harnstoffe	2909
B 3 NO ₂ (NH ₂)—N 3 SO ₃ H—6 SO ₃ H	2904	N-Substitutionsprodukte	2343
B 3 NH·SO ₃ H—N 6 (7) OH—			
—[5 (6) (7) SO ₃ H]	2905		

2903 **DRP. 54 662****Benzoyl-1, 8-aminonaphtholsulfosäure**

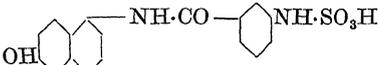
Na-Salz der 1, 8-Aminonaphtholsulfosäure in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid schütteln, mit Salzsäure und Kochsalz fällen.

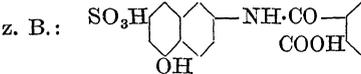
2904 **DRP. 170 045****Aminobenzoylaminonaphtholsulfosäuren**F. P. 321 640
und Zus.

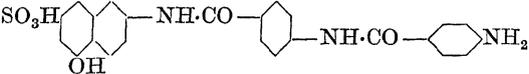
DRP. 54 662
 DRP. 63 074
 DRP. 113 892
 DRP. 101 286
 Vgl. das analoge
 DRP. 151 017

36 T. 2, 5, 7-Aminonaphtholmonosulfosäure in 300—400 T. Wasser und Soda (bis zur Neutralisation) lösen, 20 T. Acetat, dann 30—35 T. m-Nitrobenzoylchlorid (bzw. so viel, bis eine diazotierte Probe beim Alkalischnachen keine Farbreaktion mehr gibt) zugeben, bei gewöhnlicher Temperatur rühren und die **2, 5, 7-Nitrobenzaminonaphtholsulfosäure** aussalzen oder direkt mit 15 T. Essigsäure und 100—200 T.

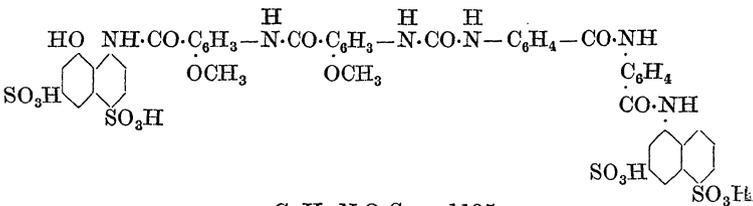
feinverteiltem Eisen während einiger Stunden kochend reduzieren; wenn der Auslauf farblos ist, sodaalkalisch filtrieren und die **2, 5, 7-Aminobenzaminonaphtholsulfosäure** mit Salzsäure als weißen Niederschlag fällen. — Ebenso reagieren die 2, 8-Aminonaphthol-6-mono- und die 1, 8, 3, 6-Disulfosäure mit Mono- und 1, 3, 5-Dinitrobenzoylchlorid, mit Nitrobenzol- oder -toluolsulfochlorid, Acetaminobenzoylchlorid oder Acetaminobenzoylsulfochlorid. Man erhält dann die **Acetylaminobenzolearbmino-** bzw. **-sulfaminonaphtholsulfosäuren**, die, mehrere Stunden mittels 2—5-prozentiger Natronlauge verseift, in die Aminobenzolaminonaphthole übergehen.

2905	DRP. 233 117 F. P. 421 846 <hr/> DRP. 221 301	Sulfaminobenzoylaminonaphthol(-sulfosäuren)
		 $= C_{17}H_{14}N_2O_5S = 358.$
<p>186 T. m-Nitrobenzoylchlorid und 159 T. 1, 6-Aminonaphthol geben bei Gegenwart von Acetat oder Soda kondensiert m-Nitrobenzoyl-1, 6-aminonaphthol. 308 T. des unlöslichen Pulvers mit Wasser + Sprit + 200 T. Acetat + 800 T. Bisulfittlaugte kochen, bis alles gelöst ist und mit Salzsäure in der Kälte kein Niederschlag mehr entsteht. Sprit abdestillieren, Filtrat aussalzen und das Na-Salz der Sulfaminsäure aus Wasser umkristallisieren. Wird, mit Säure gekocht, in Schwefelsäure und m-Aminobenzoyl-1, 6-aminonaphthol gespalten. — Ebenso die Sulfaminsäure aus 338 T. p-Nitrobenzoyl-2, 5-aminonaphthol-7-sulfosäure (wie oben erhaltbar mit der Aminonaphtholsulfosäure); man kocht ohne Sprit, fällt die gebildete Schwefelsäure und noch vorhandenes Sulfit mit Kalk aus, filtriert, stellt sodaalkalisch, filtriert von der Kreide und verarbeitet die im Filtrat enthaltene Sulfaminsäure in Lösung. Zerlegung wie oben. — Ferner ebenso die Produkte aus 1, 7-Aminonaphthol, 1, 8-Aminonaphthol-5-sulfosäure, 2, 8-Aminonaphthol-6-sulfosäure, 2, 3-Aminonaphthol-6-sulfosäure, 2, 5-Aminonaphthol-1, 7-disulfosäure [2731]. Die Sulfaminsäuren sind leichter löslich als die entsprechenden Amine und kalt in saurer Lösung direkt diazotierbar.</p>		

2906	Anm. F. 34 870, Kl. 12 o 13. 10. 13 Höchst	2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure-Acylderivate
		z. B.:  $= C_{18}H_{13}NO_7S = 384.$
<p>2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure bei Gegenwart säurebindender Mittel in einem Lösungsmittel mit Halogeniden aromatischer Dicarbonsäuren kondensieren.</p>		

2907	DRP. 240 827 A. P. 994 420 F. P. 428 138 <hr/> DRP. 151 017	Di-(aminobenzoyl)-2-amino-5-naphthol-7-sulfosäure
		 $= C_{24}H_{19}N_5O_6S = 417.$
<p>35,8 T. m-(o-, p-)Aminobenzoyl-2-amino-5-naphthol-7-sulfosäure in 500 T. Wasser und 5,3 T. Soda neutral lösen, mit 14 T. Acetat und 18,6 T. m-(o-, p-)Nitrobenzoylchlorid bei 50°—60° 2 St. rühren, das Nitroprodukt absaugen, in 1 St. mit 20 T. Eisen, 500 T. Wasser und 1 T. Essigsäure (80%) reduzieren, sodaalkalisch filtrieren, und im Filtrat mit wenig Salzsäure das Na-Salz, mit viel Salzsäure die freie Sulfosäure fällen. Die Produkte ziehen in Substanz farblos auf die Faser, lassen sich dann diazotieren, entwickeln usw. — Oder man arbeitet wie folgt nach</p>		

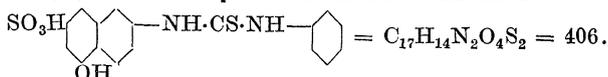
2908	Zus. DRP. 252 159 <hr/> DRP. 230 595	239 T. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure in 5000 T. Wasser und 53 T. Soda lösen, mit weiteren 53 T. Soda bei 80° mit 304,5 T. des aus m-Nitrobenzoyl-m-aminobenzoesäure und Phosphorpentachlorid erhaltbaren Chlorides versetzen, einige Zeit auf 80°—90° erwärmen, mit 500 T. Kochsalz aussalzen und das Produkt mit Eisen und Essigsäure reduzieren.
------	--	--

2909	DRP. 289 163 DRP. 278 122 DRP. 284 938 DRP. 288 272 DRP. 289 273 DRP. 289 107 DRP. 289 270 DRP. 289 271 DRP. 289 272	Naphthalin-Benzol — gemischte Harnstoffe
		 $= C_{51}H_{40}N_6O_2S_4 = 1185.$

10. X = —NH·CS·NH—

N 5 OH—7 SO₃H—(B CH₃ und CH₃, CH₃) 29132913 **DRP. 132 025**

DRP. 136 614

2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure-Thioharnstoffe

Alkalisalz der Sulfosäure in wässriger Lösung mit der berechneten Menge Phenyl-, o- oder p-Tolyl- oder -Xylylsenöl unter kräftigem Rühren mehrere Stunden kochen, filtrieren und mit starken Mineralsäuren fällen. Die ausgefallenen Öle erstarren kristallinisch. Leicht löslich in Wasser und Sprit, schwer löslich in konz. Salzsäure.

11. X = —N:N—

N 1 OR 2914

B 4 NO₂—N 1 NH₂—8 (5) NH₂ 2915B 3 NO₂—2 OH—5 SO₃H—N 2 OH 2916

2914 Anm. W. 8291,

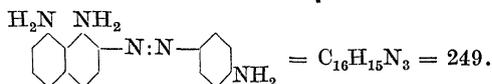
Kl. 22

25. 8. 22

Witt

Benzolazo-1-naphtholäther

2-Benzolazo-1-naphthol mit Zinnchlorid in Lösung desjenigen Alkohols erhitzen, dessen Radikal eingeführt werden soll.

2915 **DRP. 84 657****Triaminobenzolazonaphthaline**

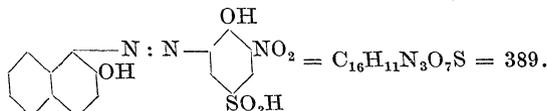
13,8 T. p-Nitranilin diazotieren, Diazoverbindung mit 15,8 T. 1, 8-Naphthylendiamin kombinieren, den Nitrodiaminoazokörper in Sprit suspendieren, mit 40 T. Schwefelnatrium + aq schwach sieden, wobei die blaue Lösung zuerst mißfarbig violett, dann gelbrot wird. In Salzwasser gießen, Aminobenzolazodiaminonaphthalin filtrieren, mit Salzwasser waschen, trocknen. In Wasser oder Äther wenig, in Sprit oder Benzol reichlicher gelbbraunrot löslich. Die Base ist in Eisessig blauviolett, in Schwefelsäure rotviolett, in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure karminrot löslich. Die Salze haben Farbstoffnatur. Mit 1, 5-Naphthylendiamin entsteht ein ähnliches Produkt, das in Eisessig bräunlichrot, in Schwefelsäure kirschrot löslich ist.

2916 Anm. B. 30 664,

Kl. 22

12. 6. 02

Badische

Nitroaminophenolsulfosäureazo-2-naphthol

1-Chlor-2-nitro-6-aminobenzol-4-sulfosäure (Reduktionsprodukt von Chlordinitrobenzolsulfosäure [1037] mit Eisenvitriol und Soda) diazotieren, Diazolösung mit 2-Naphthol kuppeln, Azofarbstoff mit Alkalien behandeln (Cl gegen OH ersetzen).

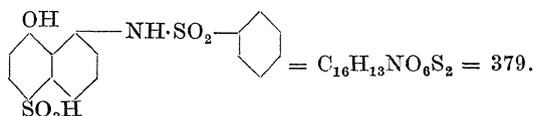
12. X = —NH·SO₂—N 8 OH—5 SO₃H 2917B 3 NH₂—N 5 OH—7 SO₃H 2918B 4 CH₃—N 2 OH—4 (6) SO₃H 2919

B 3 COOH—4 OH—N 7 OH 897, 2920

B 3 COOH—4 OH—N 5 OH—7 OH 897

B 4 CH₃—N 4 N:C₆H₄:O 2922

Substitutionsprod. 2666, 2667

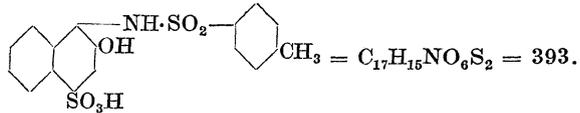
2917 **DRP. 156 157****1-Benzolsulfamino-8-naphthol-5-sulfosäure**

Aus 1, 8-Aminonaphthol-5-sulfosäure durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung. Evtl. filtrieren; Gehalt durch Titration mit p-Nitrodiazobenzol bestimmen. — Ebenso entsteht nach

2918 **DRP. 151 017** *m*-Aminobenzolsulfamid-2, 5, 7-aminonaphtholsulfosäure durch Kondensation von *m*-Nitrobenzolsulfochlorid mit 2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure und Reduktion der Nitrosäure, usw.

2919 **DRP. 193 099**
F. P. 351 125
DRP. 129 000

1, 2-(2, 1)-Aminonaphtholsulfosäurearylsulfosäureester



24 T. 1, 2, 4-Aminonaphtholsulfosäure in 300 T. Wasser oder wässrigem Sprit und 8 T. Ätznatron (oder Ätzkali) lösen, 20 T. *p*-Toluolsulfochlorid eintragen, etwa 1 St. bei 80° rühren, heiß filtrieren, das Filtrat kalt mit Salzsäure fällen und das Produkt absaugen. In Wasser schwerlösliches, blaurotes Pulver, ist mit Mineralsäure als freie Sulfosäure fällbar, die sich diazotieren läßt. — 1, 2, 6- und 2, 1, 4-Aminonaphtholsulfosäure geben mit *p*-Toluolsulfochlorid ähnliche, ebenfalls diazotierbare Körper.

2920 **DRP. 276 331**
F. P. 466 236
—
DRP. 264 786

2-Salicylsulfamino-7-oxynaphthalin



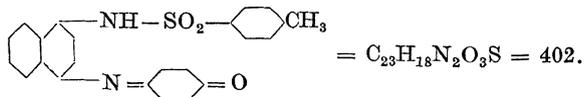
Wie [897] aus 195 T. 2-Amino-7-oxynaphthalin, 136 T. Acetat, 3500—4000 T. Sprit und Wasser bis zur klaren Lösung, mit 236,5 T. Salicylsäuresulfochlorid bei 75°. Mit Soda abstumpfen, Sprit abdestillieren, schwach sodaalkalisch filtrieren, das mit Knochenkohle entfärbte Filtrat ansäuern. Das rötliche Öl gibt aus verdünnter Essigsäure weiße Krystalle vom Sch.-P. 217°—218° unter Zersetzung. — Ebenso die Kondensationsprodukte aus 1-Amino-7-oxynaphthalin, 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure und 1-Amino-8-oxynaphthalin-3, 6- oder -4, 6-disulfosäure mit Salicylsäuresulfochlorid.

2921 **DRP. 285 501**
—
Ber. 30, 2549;
30, 2555

Hierher gehören auch die Thioderivate arom. Amine, die man erhält, wenn man die heißen Lösungen von 6, 4 T. (1 Mol.) Farbstoff aus *p*-Diazobenzolsulfosäure und 1-Naphthol in 150 T. Wasser und von 7 T. (2 Mol.) *p*-Toluolsulfinsäure in 100 T. Wasser kocht, das abgeschiedene neue Produkt filtriert und aus Sprit (Tierkohle) umkrystallisiert. Sch.-P. 211—212°. Die Diazokomponente wird als Sulfanilsäure abgespalten, die Azokomponente gibt ein Aminoderivat, das 2 Arylsulfonreste enthält.

2922 **DRP. 187 823**

1-Naphtharylsulfaminoindophenol



100 T. *p*-Aminophenol in 1000 T. Wasser und 140 T. Natronlauge (35°) lösen, Eis zugeben und eine Lösung von 297 T. 1-Naphthyl-*p*-tolylsulfamid in 1000 T. Wasser und 210 T. Natronlauge (35°) zufließen lassen, mit Hypochloritlösung (32 T. Sauerstoff) unter 0° zusammenoxydieren und das harzige Indophenol direkt verschmelzen oder z. B. nach [1588] mit 360 T. Schwefelnatrium bei 75° reduzieren und die filtrierte Lösung mit Säure fällen.

13. X = —O—

Unsubstituiert 1849, 2923
B 6 COOH 1852
B 3 OH—N1:O—2(4):O 1862

2923 **DRP. 269 543**
—
Lit. wie [1850]

1- und 2-Naphthylphenyläther = C₁₆H₁₂O = 220.

Wie [1850]. — Die 1-Verbindung schmilzt bei 55°—56°, die 2-Verbindung bei 46°.

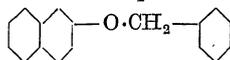
14. X = —O·CH₂(CO)—

Unsubstituiert	2924
N 1 CH ₃	2301
N 4 NO ₂	2333, 2924

2924 Anm. C. 2883
Kl. 22
Cassella

Nitronaphtholalkyläther

Durch Nitrierung z. B. des 2-Naphtholbenzyläthers



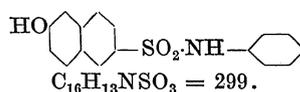
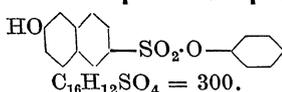
mit Salpetersäure (40°) bei 30—40°. Ebenso gewinnt man die Sulfosäuren durch Nitrierung der Naphtholäthersulfosäuren.

15. X = —SO₂·NH— oder —SO₂·O— (—SO₂—).

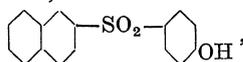
B 4 CH ₃	2289
N 7 OH	2925
N 7 OH—B 3 COOH—4 OH	2926

2925 **DR.P 274 082**
Zusatz zu
DRP. 274 081
F. P. 469 457
E. P. 21 932/13

Naphtholsulfophenolester und -sulfanilide



2-Naphthol-1-carbonsäuresulfochlorid nach evtl. Abspaltung der Carboxylgruppe mit Aminen, Phenolen, Aminophenolen, Aminonaphtholen und ihren Abkömmlingen kondensieren. — Über **Dioxydiarylsulfone**, z. B.

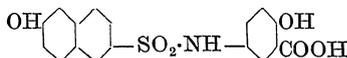


siehe Ber. 50, 953.

2926 **DRP. 278 091**
Zusatz zu
DRP. 276 331

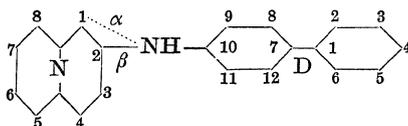
2-Oxynaphthalin-6-sulfophenylester

116 T. Phenolnatrium in 500 T. Wasser mit einer Suspension von 286,5 T. 2-Oxynaphthalin-1-carboxyl-6-sulfochlorid in 1000 T. Wasser kalt kondensieren (da bei 80° die Carboxylgruppe abgespalten wird), in alkalischer Lösung das Na-Salz aussalzen, aus verdünnter Essigsäure kristallisieren. Sch.-P. 131°. — Ebenso wie diesen 2-Oxynaphthalin-6-sulfophenylester gewinnt man aus 2-Oxynaphthalin-1-carboxyl-6-sulfochlorid mit Ammoniakgas das Sulfamid, mit Dimethylaminlösung das Dimethylsulfamid, mit Anilin das 6-Sulfanilid, mit p-Aminosalicylsäure die Verbindung der Konstitution



und mit 1-Amino-8-oxynaphthalin-3, 6-disulfosäure und anderen Aminooxynaphthalin-sulfosäuren die entsprechenden Kondensationsprodukte.

III. Naphthalin und Diphenyl verbunden.

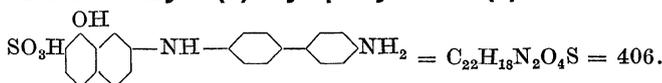


Bindung —NH—.

D 4 NH ₂ —N 8 SO ₃ H	2928	D 4 NH ₂ —3 SO ₃ H—N 5 (8) OH	2927
D 4 NH ₂ —N 5 (8) OH—7 (6) SO ₃ H	2927	—7 SO ₃ H	

2927 **DRP. 254 510**
—
DRP. 122 570
J. pr. 71, 449

2-Aminodiaryl-5 (8)-oxynaphthylamin-7 (6)-sulfosäure

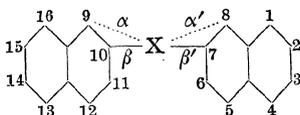


240 T. 2, 8-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure und 184 T. Benzidin mit 2400 T. Bisulfit-lauge (40°) 48 St. kochen, den Niederschlag absaugen, neutral lösen und mit Salzsäure

fällen. **Aminodiphenylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure** krystallisiert als Na-Salz aus Wasser in grauen Blättern, oxydiert sich in alkalischer Lösung. — Aus 2-Amino-5 (8)-oxynaphthalin-7 (6)-sulfosäure und Benzidinmonosulfosäure erhält man ebenso **Sulfoaminodiphenylamino-5 (8)-oxynaphthylamin-7 (6)-sulfosäure**; aus 2,5-Di-oxynaphthalin-7-sulfosäure mit Benzidin die **Aminodiphenyl-5-oxynaphthylamin-7-sulfosäure**, deren gelbbraune Diazoverbindung sich mit Sodalösung in einen unlöslichen, blaueroten Farbstoff verwandelt.

2928	DRP. 271 821	44,6 T. 1-Aminonaphthalin-8-sulfosäure und 55,2 T. Benzidin 10 St. auf 200° erhitzen, die Schmelze in 2000 T. Wasser und 10,6 T. Soda lösen, kochend mit Salzsäure schwach kongosauer stellen, das grüne Kondensationsprodukt filtrieren, zur Reinigung in Soda lösen und das Kalksalz bilden, das durch fraktionierte Krystallisation zwei gleichwertig verwendbare Komponenten ergibt. — Ebenso mit 1-Aminonaphthalin-2-mono- und -4, 8-disulfosäure. Statt Benzidin: p, p'-Diaminodiphenylamin, p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin usw. — Es entstehen vorwiegend $\text{NH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H} \text{ und } \text{NH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3\text{H})_2,$ dagegen die Disulfonaphthylderivate der betreffenden p-Diamine $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{—NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{—NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ nur in untergeordneter Menge.
	DRP. 71 168	

IV. Zwei Naphthalinreste verbunden.



Die Eintrittsstellen (α , α' , β , β') sind aus den Formelbildern ersichtlich.

1. Bindung direkt.

2 OH—3 OH—14 OH—15 OH 2929
 Dibenzoyldinaphthyl 3588

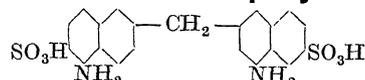
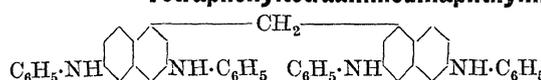
2929	Anm. F. 4712, Kl. 22 25. 8. 90 Höchst	Tetraoxydinaphthyl } OH, OH } OH, OH = C ₂₀ H ₁₄ O ₄ = 318. Aus 2-Naphthochinon (Ber. 26, 85; Sch.-P. 255°).
------	--	--

2. X = —CH₂—

16 NH₂—1 NH·CH₂·SO₃H 2930 | 3 NH·C₆H₅—6 NH·C₆H₅
 7 OH—10 OH 2301, 2931 | —11 NH·C₆H₅—14 NH·C₆H₅ 2932
 5 NH₂—12 NH₂—3 SO₃H—14 SO₃H 2932

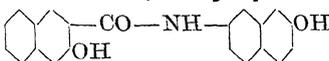
2930	DRP. 148 760	Aminodinaphthylmethan-1-methylimino-ω-sulfosäure $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S} = 364.$ Wie [1338] aus 28,6 T. 1-Naphthylamin, 30 T. Salzsäure (20°), 1500 T. Wasser, 70 T. Bisulfit (38°) und 18,2 T. Formaldehyd in 50 T. Wasser. Sch.-P. 193°—195°. Leicht lösliches Ammonsalz, schwerer lösliche Diazoverbindung.
	Lit. wie [1300]	

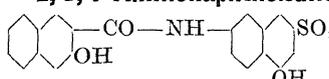
2931	DRP. 87 335	Dioxydinaphthylmethan = C ₂₁ H ₁₆ O ₂ = 300. 1-Sulfomethyl-2-naphthol [2303] mit Alkalien verschmelzen.
------	--------------------	--

2932	DRP. 84 379	<p style="text-align: center;">Diaminodinaphthylmethandisulfosäure</p>  <p style="text-align: center;">$= C_{21}H_{18}N_2O_6S_2 = 458.$</p>
<p>45 T. 1-Naphthylamin-2-sulfosäure als Natronsalz in 1000 T. siedendem Wasser lösen, 7,5 T. Formaldehyd zufügen, mit 30 T. Salzsäure (22°) ansäuern. Die ausgeschiedenen Krystalle der an der Luft blaugrün werdenden Disulfosäure filtrieren.</p>		
2933	DRP. 75 755	<p style="text-align: center;">Tetraphenyltetraaminodinaphthylmethan</p>  <p style="text-align: center;">$= C_{45}H_{36}N_4 = 633.$</p> <p>Tetraoxydinaphthylmethan (Ber. 26, 85; Sch.-P. 255°) + Anilin + Anilinsalz auf 180°—200° erhitzen.</p>

3. X = —CO·NH—

2 OH	2823	11 OH—4 OH—2 SO ₃ H	2935, 2936
11 OH—2 (4) OH	2934	Formaldehydverbindung	2937

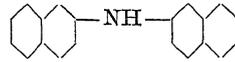
2934	DRP. 284 997	<p style="text-align: center;">2, 3-Oxynaphthoesäureamid</p>  <p style="text-align: center;">$= C_{21}H_{15}NO_3 = 329.$</p> <p>In eine Suspension von 2, 3-Oxynaphthoesäure und 2, 7-Aminonaphthol in Solventnaphtha allmählich Thionylchlorid eintragen und das Gemenge bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung unter Rückfluß erwärmen. Das erhaltene Oxynaphthalin löst sich sehr leicht in warmer Sodalösung und zieht gut auf ungebeizte Baumwolle. — Ähnlich das Oxynaphthoesäure-naphtholimid mit 1, 6-Aminonaphthol und Phosphor-trichlorid; ferner das Produkt mit Phosphorpentoxyd als Kondensationsmittel.</p>
------	---------------------	--

2935	DRP. 295 767	<p style="text-align: center;">2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure-Akylderivate</p>  <p style="text-align: center;">$= C_{21}H_{15}NO_6 = 377.$</p> <p>Man kondensiert 2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure mit 2, 3-Oxynaphthoesäurehalogeniden oder deren o-Akylverbindungen. Die 10, 11-Oxynaphthoyl-2-amino-5-naphthol-7-sulfosäure besitzt starke Affinität zu Baumwolle und Seide, auf die sie aus wässriger Lösung in alkalischer bzw. essigsaurer Lösung aufzieht. Nach</p>
2936	Zus. DRP. 296 446	<p>kondensiert man Acetyl-2, 3-oxynaphthoesäurehalogenid mit Aminonaphtholen und spaltet die Acetylgruppe ab oder vollzieht die Kondensation mit sulfierten Aminonaphtholen ebenso wie im Hauptpatent mit der 2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure. Die unsulfurierten Aminonaphthole werden in verdünnt salzsaurer Lösung mit Acetyl-2, 3-oxynaphthoylchlorid durch Zutropfen von Sodalösung kondensiert.</p>

2937	DRP. 279 314	<p style="text-align: center;">2, 3-Oxynaphthoesäurearylamid-Formaldehydverbindungen.</p> <p>2, 3-Oxynaphthoesäurearylamid und Formaldehyd in alkalischer Lösung einige Zeit rühren, das Kondensationsprodukt mit Salzsäure ausfällen. Die Konstitution ist nicht geklärt, jedenfalls liegt weder ein Dinaphthylmethan noch eine N-Methylolverbindung vor.</p>
------	---------------------	---

4. X = —NH—

Unsubstituiert	2938	SO ₃ H—SO ₃ H	2938
NH ₂	1611	OH—OH—SO ₃ H—SO ₃ H	2938, 2940
Cl—Cl	2939		

2938	DRP. 114 974	<p style="text-align: center;">Dinaphthylamine</p>  <p style="text-align: center;">$= C_{20}H_{15}N = 269.$</p> <p>50 T. Naphthylamin mit 300 T. Alkohol und 300 T. Bisulfit (40°) unter Rückfluß 24 St. sieden, den kalt ausgefallenen Krystallbrei zur Entfernung von Ausgangsmaterial mit heißer verdünnter Salzsäure extrahieren, Rückstand mit verdünntem Sprit auskochen, Produkt aus Benzol umkrystallisieren. — Ebenso Dinaphthylamindisulfosäure und Dinaphthylamindioxydisulfosäure.</p>
------	---------------------	---

2939	DRP. 241 853 — DRP. 14 612 Ann. 243, 302	Kondensation von Naphthylaminen und Aminen oder Phenolen bei Gegenwart von Katalysatoren. — 2-Naphthylamin mit 0,5% Jod 4 St. auf 230° erhitzen und das erstarrte Produkt umkrystallisieren, es resultiert 2, 2'-Dinaphthylamin vom Sch.-P. 170,5°. (Identisch mit Ann. 211, 43; Ber. 16, 17; 18, 1586.) Auch durch 6—8-stündiges Sieden in Anilinslösung erhaltbar. — Ebenso: 1-Phenylaminonaphthalin aus 143 T. 1-Naphthylamin, 93 T. Anilin und 1 T. Jod 6 St. auf 230° und 2 St. auf 250° erhitzen, Schmelze mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser waschen und destillieren. S.-P. unter 10 mm bei 223°, Sch.-P. 60°. Ausbeute 85%. (Identisch mit Ann. 209, 152.) — Analog verarbeitet man: 1-o-Tolylaminonaphthalin , S.-P. unter 9 mm 198°—202°. (Identisch mit Ber. 16, 2084.) — 1-p-Methoxyphenylaminonaphthalin , S.-P. unter 13 mm 250°—252°. (Identisch mit [2835].) — 1-o-Methoxyphenylaminonaphthalin , S.-P. unter 11 mm 226°—228°. Sch.-P. 99,5°. — 1-m-Tolylaminonaphthalin , S.-P. unter 11 mm 234°—237°. — 1-p-Tolylaminonaphthalin , S.-P. unter 10 mm 230°, Sch.-P. 78°. (Identisch mit Ber. 16, 2081.) — 1-m-Xylaminonaphthalin , S.-P. unter 9 mm 227°—232°. — 1-p- und 1-m-Chlorphenylaminonaphthalin , aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 102°—103° bzw. S.-P. unter 12 mm 238°—241° Sch.-P. 72,5°. — Über 8, 9-Dichlor-7, 10-dinaphthylamin und seine Umwandlung in Dinaphthocarbazol siehe Z. f. Farb.-Ind. 1905, 281.
------	--	--

2940	DRP. 121 094	<p style="text-align: center;">Dioxy-2-dinaphthylaminsulfosäuren</p> $\text{SO}_3\text{H} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_1 \quad \text{C}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_3 \quad \text{C}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_5 \quad \text{C}_6 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_7 \quad \text{C}_8 \\ \text{OH} \end{array} \text{—NH—} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_1 \quad \text{C}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_3 \quad \text{C}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_5 \quad \text{C}_6 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_7 \quad \text{C}_8 \\ \text{OH} \end{array} \text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_8 = 397.$ <p>2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure mit Wasser unter Druck auf etwa 200° erhitzen, das gebildete Ammoniak von Zeit zu Zeit abblasen, die Schmelze mit überschüssiger Salzsäure versetzen. — Ebenso verarbeitet man die 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure.</p>
------	---------------------	---

5. X = —N : N—

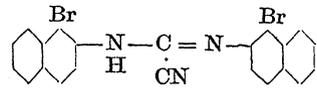
Unsubstituiert	2941
5 (3) SO ₃ H—12 (14) SO ₃ H	2941

2941	DRP. 78 225 — Ann. 190, 73 Ber. 10, 1531; 17, 372; 18, 298; 18, 3252; 20, 1238	<p style="text-align: center;">1-(2)-Azonaphthalin-(sulfosäure)</p> $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_1 \quad \text{C}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_3 \quad \text{C}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_5 \quad \text{C}_6 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_7 \quad \text{C}_8 \end{array} \text{—N=N—} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_1 \quad \text{C}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_3 \quad \text{C}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_5 \quad \text{C}_6 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_7 \quad \text{C}_8 \end{array} = \text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2 = 282.$ <p>28 T. 1-Naphthylamin in verdünnter Salzsäure (21 T. konz. Salzsäure) lösen, verdünnte Schwefelsäure (28 T. konz. Schwefelsäure) zusetzen, mit 14 T. Nitrit diazotieren, filtrieren, Filtrat mit 60 T. Na-Acetat und 31 T. techn. Sulfit versetzen oder Schwefeldioxyd einleiten, Flüssigkeit mit abgeschiedenem gelben Niederschlag kurze Zeit im Wasserbade erwärmen, kalt filtrieren und den Rückstand umkrystallisieren, Sch.-P. 186°. — 2-Azonaphthalin, helleres Produkt, krystallisiert aus Toluol in großen braunen Blättern mit violetter Reflex, Sch.-P. 203°. — Ebenso die Sulfosäuren aus 1, 4- bzw. 2, 6-Naphthylaminsulfosäure.</p>
------	--	---

6. X = —NH · C(CN) : N—

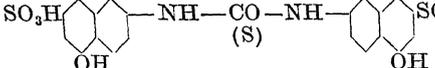
Unsubstituiert	2942
8 Cl—9 Cl	2970
8 Br—9 Br	2943

2942	DRP. 152 019	<p style="text-align: center;">Hydrocyancarbodinaphthylimide</p> $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_1 \quad \text{C}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_3 \quad \text{C}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_5 \quad \text{C}_6 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_7 \quad \text{C}_8 \end{array} \text{—N—} \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CN} \end{array} \text{=N—} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_1 \quad \text{C}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_3 \quad \text{C}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_5 \quad \text{C}_6 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_7 \quad \text{C}_8 \end{array} = \text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_3 = 321.$ <p>10 T. 1- oder 2-Dinaphthylthioharnstoff + 10,5 T. basisches Bleicarbonat + Wasser + Sprit als Paste mit einer wässrigen Lösung von 2,5 T. Cyankalium auf 60°—70° erwärmen. Die Masse wird braun, dann schwarzgrün. Kalt filtrieren, Niederschlag waschen, pressen, trocknen und mit Äther extrahieren. Die 1-Verbindung, aus Benzol umkrystallisiert, ist ein gelber Körper vom Sch.-P. 150°, die 2-Verbindung heller gelb und vom Sch.-P. 166°.</p>
------	---------------------	--

2943	DRP. 264 265	1, 1'-Dibromhydrocyancarbo-2, 2'-dinaphthylimid
	Lit. wie [2970] Ber. 39, 4373	 $= C_{22}H_{13}N_3Br_2 = 479.$
Wie [2970]. — 1-Brom-2-aminonaphthalin mit der berechneten Menge Schwefelkohlenstoff und Wasserstoffsperoxyd (3%) in 1, 1'-Dibrom-2, 2'-dinaphthylthioharnstoff (weiße Krystalle vom Sch.-P. 185°) überführen, diesen nach [2942] mit Bleicarbonat und Kaliumcyanid umsetzen. Aus Benzol gelbe Nadeln vom Sch.-P. 204°.		

7. X = —NH—C(O)(S)(NH)—NH—

8 Br—9 Br		2943
8 NH ₂ —9 NH ₂		1820
4 OH—2 SO ₃ H—13 OH—15 SO ₃ H		2944—2949, 2992
1 NH ₂ —16 NH ₂ —4 N:C ₆ H ₄ :O—13 N:C ₆ H ₄ :O—(:C ₆ H ₂ (Cl) ₂ :)		2951
Hochmolek. Harn- und Thioharnstoffe		2950
N-Substitutionsprodukte		1757

2944	DRP. 116 200	(Thio-)Carbonyldioxydinaphthylamindisulfosäure
	DRP. 116 201	
 $= C_{21}H_{16}N_2O_9S_2 = 504.$		

Aminonaphthole und deren Derivate, bei denen sich Hydroxyl- und Aminogruppe nicht in ortho- oder peri-Stellung zueinander befinden, bei Gegenwart eines salzsäurebindenden Mittels mit Phosgen behandeln. So erhält man die Harnstoffe bzw. Thioharnstoffe aus 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure, Aminonaphtholmonosulfosäure G, 2-Amino-7-naphthol usw.

2945	DRP. 122 286	Ferner erhält man die Thioharnstoffe von Naphthalinderivaten
	und	mit freier Hydroxylgruppe durch Kochen von z. B. 23,9 T. 2-Amino-
	DRP. 123 693	5-naphthol-7-sulfosäure in sodaalkalischer Lösung mit Alkohol und
20—25 T. Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von 0,4—0,5 T. Schwefelpulver; man filtriert, wenn die Schwefelwasserstoffentwicklung nachläßt, säuert an und reinigt die Thiocarbonyldioxydinaphthylamindisulfosäure wie üblich. — Ebenso verarbeitet man 2-Amino-7-naphthol und ferner auch zur Herstellung gemischter Harn- und Thioharnstoffe molekulare Mengen z. B. von 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure und 2-Amino-8-naphthol-7-sulfosäure.		

2946	DRP. 129 418	Naphthalinguanidinsulfosäuren: Wie [2952] aus gemischten Thio-
	Zusatz zu	harnstoffulfosäuren, z. B. der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure und
	DRP. 129 417	2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure mit Ammoniak und Bleioxyd.

2947	DRP. 123 886	Die Thioharnstoffe lassen sich auch aus molekularen Mengen ver-
schiedener Sulfosäuren, z. B. der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure und der 2-Amino-8-naphthol-7-sulfosäure in sodaalkalischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff herstellen.		

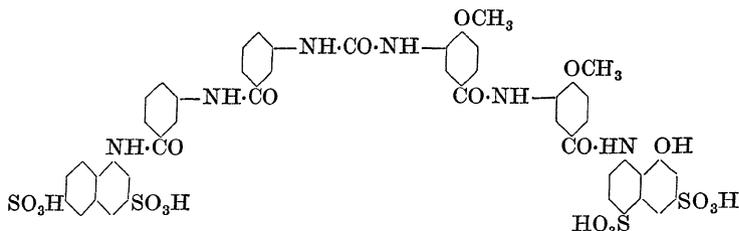
2948	DRP. 135 167	Einwirkung von Phosgen bzw. Schwefelkohlenstoff oder Thio-
phosgen auf 2 Mol. gleicher oder verschiedener Naphthylaminabkömmlinge. — Man arbeitet wie folgt nach:		

2949	DRP. 205 662	12 T. 2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure in 250 T. Wasser + 10 T.
	Zusatz zu	Soda + 20 T. Ammoniak (25%) lösen, bei 40°—50° Phosgen einleiten,
	DRP. 204 102	bis in einer Probe mit Salzsäure kein Niederschlag mehr entsteht, genau
mit Salzsäure neutralisieren, aussalzen, 16 St. rühren und den ausgeschiedenen symmetrischen 2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäureharnstoff filtrieren. Der unsymmetrische Harnstoff wird evtl. aus dem Filtrate abgeschieden. — Oder: 24 T. der Sulfosäure in 250 T. Wasser + 20 T. Kaliumcyanat bei höchstens 50° lösen, bei 20° mit 8 T. Eisessig versetzen und nach 24-stündigem Rühren die silbergrauen Krystalle des unsymmetrischen Harnstoffs filtrieren. — Ähnlich erfolgt die Vereinigung zweier solcher Doppelkerne unter der Einwirkung von Äthylenhaloiden, z. B. zu Dioxydinaphthyläthylen-diamindisulfosäuren [2954] und von Chloracetylchlorid zu Dioxy-carbonylmethylen-dinaphthylamindisulfosäuren [2953]. Die öligen Thioharnstoffe geben mit Ammoniak oder Aminen (auch Anilin) kondensiert Guanidinderivate, z. B. Phenyldioxydinaphthylguanidindisulfosäure .		

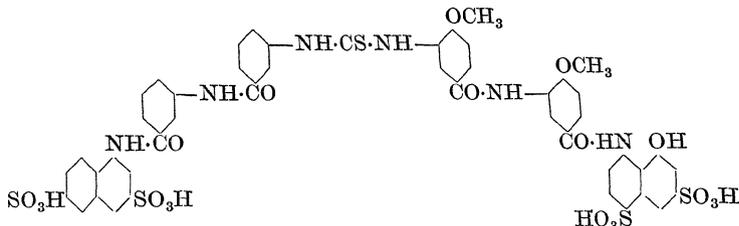
2950

DRP. 278 122
und
DRP. 289 163

Weiter erhält man Harnstoffe der Naphthalinreihe durch Behandlung solcher 1, 8-Aminonaphtholsulfosäure, die in der Aminogruppe ein oder mehrere Male durch den Aminobenzoylrest substituiert sind, mit Phosgen. Hochmolekulare Körper der Konfiguration

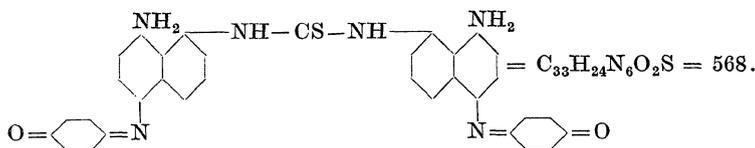


erhält man z. B. durch Einleiten von Phosgen in ein wässriges, mit Soda neutralisiertes Gemenge von 63,9 T. saurem Natriumsalz der Aminoanisoylaminoanisoyl-1-amino-8-naphthol-4, 6-disulfosäure und 56,3 T. saurem Na-Salz der m-Aminobenzoyl-m-aminobenzoyl-1-naphthylamin-3, 6-disulfosäure und 100 T. kryst. Natriumacetat, oder durch Vermischen einer sodaneutralisierten Lösung derselben Mengen derselben Ausgangsmaterialien mit einigen Kubikzentimetern Pyridin und Zusatz von Hexachlordimethylcarbonat bei 40°—50° in kleinen Mengen. Ebenso reagiert Perchlormethylformiat. Einen Thioharnstoff der Formel



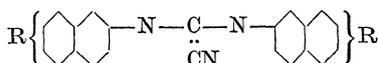
erhält man aus denselben Ausgangsmaterialien in wässriger, mit Soda neutralisierter Lösung, demselben Volumen Sprit, 60—70 T. Schwefelkohlenstoff und 2—4 T. Schwefel am Rückflußkühler.

2951

DRP. 254 859**Naphthalinindophenolthioharnstoffe**

26,3 T. Indophenol aus 1, 8-Diaminonaphthalin und p-Aminophenol oder statt des letzteren 2, 6-Dichlor-1-oxy-4-aminobenzol, 2, 6-Dichlor-4-amino-4-oxybenzol in 150 T. Sprit 15—18 St. mit 10 T. Schwefelkohlenstoff digerieren oder die aus den Indophenolen in 150 T. Sprit mit 7 T. Zinkstaub erhaltbaren Leukoprodukte bei 0° mit 50 Vol.-T. einer Lösung von Phosgen in Benzol (24%) behandeln. Es entstehen so die Leukoindophenole des betreffenden Thioharnstoffes bzw. des Harnstoffes, die sich pulverig abscheiden (evtl. durch Wasserzusatz völlig ausgefällt werden) und direkt zur Verarbeitung auf Schwefelfarbstoffe gelangen. Die Produkte lösen sich in Natronlauge braun (an der Luft zu blau oxydiert), in Schwefelsäure schwer bräunlich.

2952

DRP. 129 417**Naphthalinguanidinsulfosäuren**

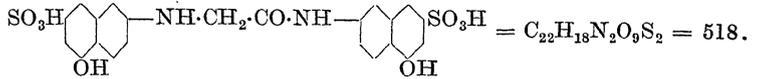
Thiocarbonyldioxydinaphthylamindisulfosäure (aus 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure) in wässriger Lösung mit Ammoniak und Bleioxydpulver unter Rückfluß im Wasserbad erwärmen, wenn keine Zunahme der Bleioxydschwärzung mehr stattfindet, vom Schwefelblei filtrieren, im salzsauren Filtrate die Guanidinsulfosäure aussalzen. — Ebenso die Guanidinderivate anderer aus verschiedenen Aminonaphtholsulfosäuren erhaltener Thio-carbonyldioxydinaphthylamindisulfosäuren.



OH—OH—SO₃H—SO₃H 2949, 2953
 4 OH—13 OH—2 SO₃H—15 SO₃H 2954

2953 **DRP. 126 443**

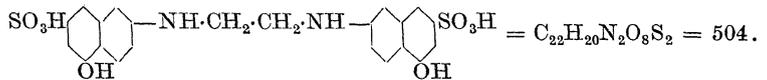
Dioxyacetylmethylenindinaphthylamindisulfosäure



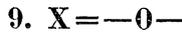
24 T. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure in sodaalkalischer Lösung nach Zusatz eines Moleküls Soda mit 11,3 T. Chloracetylchlorid in Reaktion bringen, weiter 24 T. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure zugeben, mehrere Stunden im Wasserbade erwärmen, die neue Säure kalt aussalzen.

2954 **DRP. 129 478**

Dioxyäthyläthylendiamindisulfosäure



48 T. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure in wässriger Sodalösung mit molekularen Mengen Soda und Äthylendiamid unter Rückfluß kochen, die neue Äthylensäure mit Mineralsäure fällen, filtrieren und trocknen. — Ebenso reagieren Äthylendichlorid und -jodid.

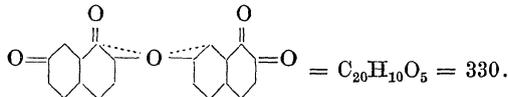


1:O—2:O—15:O—16:O 2955

2955 **DRP. 83 042**

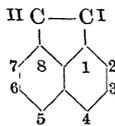
Di-2-naphthochinonoxyd

Ber. 30, 2199



1 T. β-Naphthochinon + 4 T. Eisenchlorid in 40 T. Wasser schütteln, 1/2 St. auf dem Wasserbade erwärmen, das sandige Pulver filtrieren, mit salzsäurehaltigem Wasser waschen, mit Sprit auskochen, Rückstand aus Eisessig umkrystallisieren. Sch.-P. 250°. Mit Wasser gekocht entstehen Hydrate, die Farbstoffe sind.

V. Naphthalin und Fünfringe.

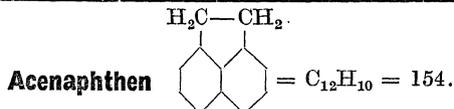


1. Acenaphthen (C—C).

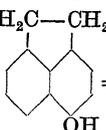
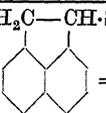
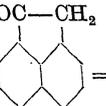
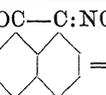
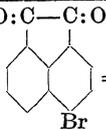
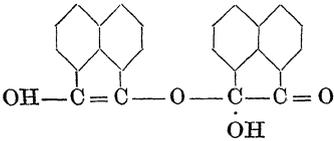
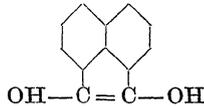
<p>I H₂—II H₂ 2956 I H₂—II H₂—4 OH 2957 I H₂—II CH₂·SO₃H 2958 IO—II H₂ 2959 IO—II H·CHO 2108</p>	<p>IO—II NOH 2960 IO—II O—4 Br 2961 IOH—II OH 2962 Reduktionsprodukt 2962</p>
--	--

2956 **DRP. 277 110**

Ann. 172, 264
 Ber. 43, 439

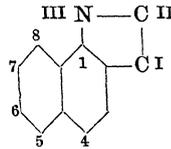
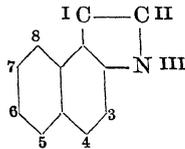


Gewinnung aus Steinkohlenteerölen bzw. Trennen des in den Nachläufen enthaltenen Acenaphthens vom Diphenylenoxyd und Fluoren, durch Destillation der Mischkrystalle mit Methyl- und Dimethylnaphthalinen. Die Fraktion 250°—270° scheidet reines Acenaphthen aus.

2957	DRP. 237 266	4-Oxyacenaphthen	 $= C_{12}H_{10}O = 170.$
4-Aminoacenaphthen diazotieren und umkochen. Aus Benzol farblose Nadelchen vom Sch.-P. 126°, S.-P. unter 40 mm bei 221°.			
2958	DRP. 248 994	Acenaphthen-1-sulfosäure	 $= C_{12}H_{10}O_3S = 234.$
15,4 T. Acenaphthen in 150 T. Nitrobenzol heiß lösen, bei 0°—3° in die entstandene Suspension 12 T. Chlorsulfonsäure eintropfen lassen, die Temperatur auf 15°—20° steigern, in Wasser gießen, die wässrige Schicht abziehen, die Nitrobenzolschicht nochmals mit Wasser extrahieren, die Auszüge mit Soda neutralisieren, die Lösung eindampfen oder aussalzen und das Na-Salz zur freien Säure umsetzen. Sehr reaktionsfähig, gibt mit Ätzalkali verschmolzen Acenaphthylen			
			
die Sulfogruppe befindet sich daher an einer CH ₂ -Gruppe des Fünfringes.			
2959	DRP. 230 237	Acenaphthenon	 $= C_{12}H_8O = 168.$
Ann. 276, 12; 290, 195 DRP. 218 992	10 T. 1-Naphthylessigsäurechlorid (S.-P. unter 23 mm bei 188°, riecht stechend) in 20 T. Nitrobenzol lösen, eine Lösung von 8,5 T. Aluminiumchlorid in 17 T. Nitrobenzol zufügen, wenn die Reaktion beendet ist, auf Eis gießen, Dampf einleiten und im Destillat das Produkt vom Nitrobenzol durch Destillation im Vakuum trennen, evtl. aus Ligroin umkrystallisieren.		
2960	DRP. 228 698	Acenaphthenchinonoxim	 $= C_{12}H_7NO_2 = 197.$
E. P. 19 341/10 F. P. 419 379	50 T. Acenaphthen in 250 T. Amylalkohol lösen, siedend mit Chlorwasserstoffgas sättigen, weiterleiten und 152 T. Amylnitrit innerhalb 1 St. zutropfen lassen, kochen bis das Stickoxyd vertrieben ist, die zuerst violette, dann gelbrote Flüssigkeit verdünnen, Amylalkohol mit Dampf verjagen, den weichen Rückstand in Natronlauge lösen, filtrieren, das Filtrat mit Tierkohle schütteln, filtrieren, das Filtrat mit Kohlendioxyd fällen und die gelben Krystalle des Acenaphthenchinonmonoxims filtrieren. — Verpufft bei 160°, öfter aus Eisessig umkrystallisiert schmilzt es bei 220°, wird wieder fest und schmilzt dann viel höher wieder. Im Oximfiltrat ist mit Salzsäure Naphthalsäure fällbar.		
2961	DRP. 212 870	4-Bromacenaphthenchinon	 $= C_{12}H_5O_2Br = 245.$
Monobromacenaphthen (Ber. 7, 1095) nach Ann. 276, 4 oxydieren, wie man Acenaphthen zum Chinon oxydiert.			
2962	DRP. 224 979	Acenaphthenchinon-Reduktionsprodukte	
DRP. 224 158	I.		II.
			
Acenaphthenchinon mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert gibt Acenaphthenon [Ann. 276, 12; 290, 195]. Bei gelinder Reduktion von 18 T. Acenaphthenchinon z. B. mit 25 T.			

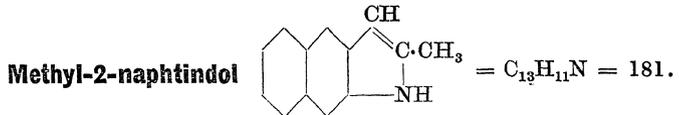
Schwefelnatrium und 5 T. Wasser ($\frac{1}{2}$ St. vermahlen, mit 50 T. Wasser verdünnt filtrieren und kalt waschen) erhält man tiefblaue Nadeln des Produktes I. In Wasser schwer löslich bildet mit Alkalien tiefblaue Salze, Eisessig acetyliert zum Teil, die Bisulfitverbindung ist durch Säuren oder Alkalien zerlegbar; aus Tetrachloräthan gelbliche Krystalle vom Sch.-P. 248°. 18 T. Acenaphthenchinon oder das Produkt I als freie Säure mit 50 T. Eisen, 200 T. Wasser und 5 T. Essigsäure (50%) $\frac{1}{2}$ —1 St. reduzieren, sodaalkalisch mit 50 T. Kochsalz aussalzen, kalt filtrieren, den Rückstand mit Sprit extrahieren und einengen: Krystalle des Produktes II. Mit wenig Alkali farblose, mit Überschuß violettblaue Salze, in Wasser leicht löslich, Eisessig acetyliert völlig, Bisulfitverbindung wie I; aus Sprit Nadeln vom Sch.-P. 254°. — Ebenso reagiert das rohe Acenaphthen-Oxydationsprodukt, das Acenaphthenchinon, Acenaphthen und Naphthalsäure enthält; dadurch wird zugleich das Acenaphthenchinon isoliert.

2. Naphthindol, -indoxyl, -isatin (C—C—N).



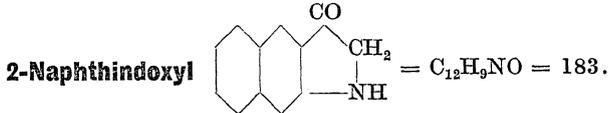
I H—II CH ₃ —III H	2963	I O—II NH·C ₆ H ₅ (C ₆ H ₄ ·CH ₃)(C ₁₀ H ₇)	2967
I O—II H ₂ —III H	2964	I O—II·N·C ₁₀ H ₆ ·Cl—4 Cl	2970
I O—II OH	2965	I O—II O—III H	2970
I O—II OH—Br	2966	I O—II O—Cl(Br)—Cl(Br)	2970

2963 **DRP. 38 784**
E. P. 7137/86
F. P. 176 701
Lit. wie [2046]
Ber. 38, 217



Wie [2046] aus Aceton-2-naphthylhydrazin (durch Lösen von 2-Naphthylhydrazin in Aceton erhaltbar) mit Chlorzink. Durch Destillation im Vakuum reinigen. Rotes Pikrat. Salzsäure-Fichtenspanreaktion: blauviolett.

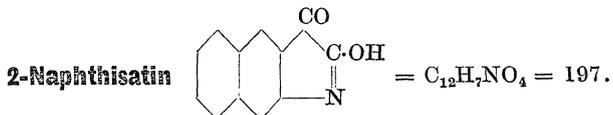
2964 **DRP. 216 639**



1 T. 2-Naphthylglycinäthylester mit $\frac{1}{2}$ T. Aluminiumchlorid evtl. mit einem Verdünnungsmittel vorsichtig auf 100°—110° erhitzen, wenn die Salzsäuregasentwicklung beendet ist, die kalte, gemahlene Schmelze unter Luftabschluß in heißer verdünnter Natronlauge lösen, rasch filtrieren, 2-Naphthindoxyl mit Salzsäure fällen und mit kalter verdünnter Sodalösung das durch Verseifung des Esters entstandene Naphthylglycin herauslösen. Olivgelbes, grün werdendes Pulver, das aus organischen Lösungsmitteln in kleinen Nadeln vom Sch.-P. 80°—85° auskristallisiert.

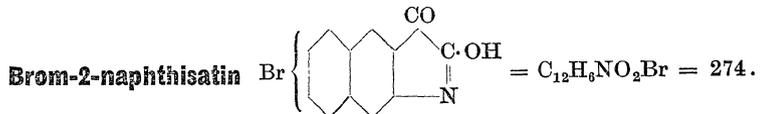
2965 **DRP. 107 719**

Lit. wie [2111]



Wie [2111]. — 2 T. 2-Naphthindoxylsäureäthylester mit 90° warmer Lösung von 8 T. Ferricyankalium und 10 T. Natronlauge (40°) in 160 T. Wasser oxydieren, von etwas Harz filtrieren und das Filtrat mit Salz- oder Essigsäure fällen. Tiefrotes Krystallpulver.

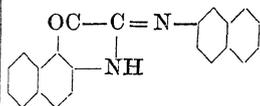
2966 **DRP. 241 826**



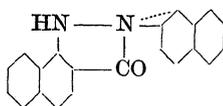
2-Naphthisatin in Eisessiglösung bromieren.

2967 **DRP. 152 019**
F. P. 326 168

DRP. 113 980
Ber. 21, 115;
21, 117



1 (2)-Naphthisatinnaphthalide



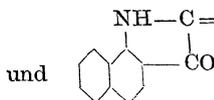
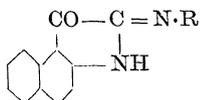
= C₂₂H₁₄N₂O = 322.

1 T. Hydrocyanarcobodinaphthylimid [2942] rasch in 4 T. 85°—90° warme Schwefelsäure (66°) eintragen, die violette Lösung auf 100°—105° erhitzen, bis sie dunkelrot ist, kalt in Eiswasser gießen, den rotbraunen Niederschlag filtrieren, mit Soda zersetzen, filtrieren, waschen und trocknen. Das erhaltene 2-Naphthisatin-1-naphthalid aus Sprit oder Benzol umkrystallisiert schmilzt über 180°. — Ebenso die 1, 1-Verbindung mit 60° warmer Schwefelsäure. — Nach

2968 **Zus.**
DRP. 153 418

arbeitet man wie [2967] mit Verwendung von gemischten Hydrocyan-carbo-1- und -2-naphthylaniliden und -naphthyltolylimiden der allgemeinen Form: 1- oder 2-Naphthylamin —C=2 Naphthylamin-Anilin
CN

oder o- oder p-Toluidin herstellbar nach [2942] aus den entsprechenden Thioharnstoffen. Man erhält so 1-substituiertes 1-Naphthalid und 1-substituiertes o- und p-Toluidid des 2- oder 1-Naphthisatins



R = 1-Naphthyl, Phenyl,
o- und p-Tolyl;

R' = Phenyl,
o- und p-Tolyl.

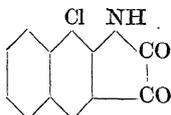
Bei längerer Einwirkungsdauer der Schwefelsäure entstehen leicht Sulfosäuren, die dann reduziert auch Naphthalinindigosulfosäuren geben. — Statt mit Schwefelsäure nach

2969 **DRP. 269 750**
E. P. 30 072/13

321 T. β -Hydrocyanarcobodinaphthylimid in 3200 T. Benzol verrührt bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb $\frac{1}{2}$ St. unter äußerer Kühlung mit 300 T. Aluminiumchlorid versetzen, das blauschwarze Produkt ab-saugen, mit Benzol waschen und vorsichtig in kalte konz. Salzsäure eintragen. Das erhaltene aluminiumfreie 2-Naphthisatin- α , 2'-naphthalid krystallisiert aus Benzol in grün-schwarzen Nadeln vom Sch.-P. 230°. In Sprit gelbrot, + Natronlauge grün, in Schwefel-säure braunrot löslich. Gibt mit Mineralsäure gekocht β -Naphthisatin.

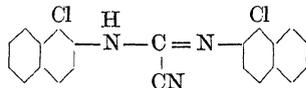
2970 **DRP. 264 265**
A. P. 1 083 518
E. P. 21 915/12
F. P. 459 628

1-Halogen-2-naphthisatin (-1'-halogennaphthalide)

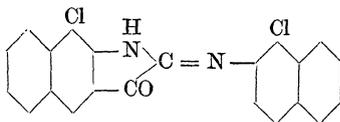


= C₁₂H₆NO₂Cl = 232.

In einem Lösungsmittel suspendiertes β -Hydrocyanarcobodinaphthylimid [2942] bei gelinder Wärme mit der berechneten Menge Sulfurylchlorid chlorieren. Es entsteht α , α' -Dichlor- β -hydrocyanarcobodinaphthylimid



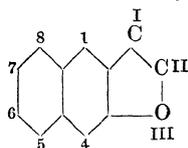
(aus Chlorbenzol gelbe Nadelchen vom Sch.-P. 201°), von dem 390 T. zur Überführung in das Isatinderivat in 1000 T. Benzol suspendiert, bei 30°—35° mit 350—400 T. wasser-freiem Aluminiumchlorid behandelt werden. Die Masse wird (ohne besondere Salzsäure-entwicklung) blauschwarz. In Eiswasser gießen, Benzol mit Dampf abblasen und das α -2'-Chlornaphthalid des 1-Chlor-2, 3-naphthisatins



aus Nitrobenzol umkrystallisieren. Braune Nadeln vom Sch.-P. 280° unter Zersetzung. In organischen Lösungsmitteln schwer, rotviolett, in Schwefelsäure rotbraun, in Sprit + Natronlauge (40%) grünblau löslich. Zur Verseifung in die 10-fache Menge Schwefel-säure (66°) kalt eintragen, in Eiswasser gießen, kochen bis die Flüssigkeit rot ist, das

Isatin absaugen, mit Bisulfit umlösen und umkrystallisieren. Rote Nadeln des **Mono-chlornaphthhisatins** vom Sch.-P. 258°—259°. Gibt in Nitrobenzollösung bei 160° bromiert **Brom-1-chlor-2, 3-naphthhisatin** vom Sch.-P. 313°, mit Sulfurylchlorid chloriert: **Dichlor-2, 3-naphthhisatin** vom Sch.-P. 258°—259°. — Ebenso aus Dibromhydrocyanarobodinaphthylimid über das α , 1'-Bromnaphthalid des 1-Brom-2, 3-naphthhisatins (aus Nitrobenzol violette Nadelchen vom Sch.-P. 266°). Gibt in Nitrobenzollösung weiterbromiert **Dibrom-2, 3-naphthhisatin** vom Sch.-P. 295°.

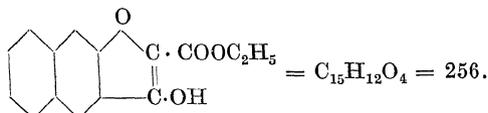
3. Naphthocumaran (C—C—O).



I OH—II COOC₂H₅ 2971

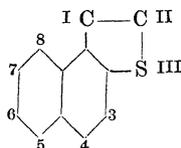
2971 **DRP. 105 200**

Lit. wie [2147]

Naphthoketocumaran-carbonsäureäthylester

Wie [2147] aus 2-Naphthoxylessigsäure-3-carbonsäurediäthylester [2311]. Sch.-P. 124°.

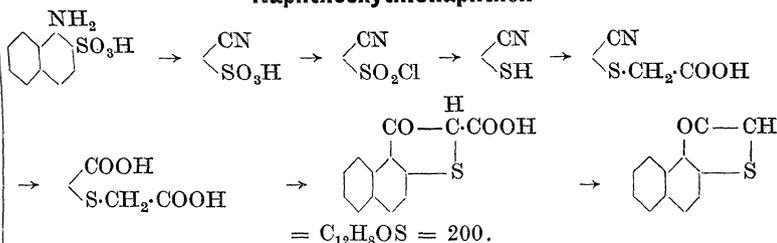
4. Naphthothionaphthen (C—C—S).



I O—II H, COOH 2972

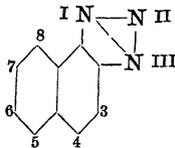
2972 **DRP. 239 093**

Zusatz zu
DRP. 237 680
A. P. 888 852
E. P. 15 607/07
F. P. 377 540

Naphthoxythionaphthen

23,9 T. 1-Naphthylamin-2-sulfosäure diazotieren, wie [1064] mit Kupfercyanür umsetzen, 25,5 T. des ausgesalzten Na-Salzes der **1-Cyannaphthyl-2-sulfosäure** mit 22 T. Phosphorpentachlorid + 5 T. Phosphoroxychlorid auf 100° erhitzen, die flüssige Masse (Erwärmung vermeiden!) in Eis gießen und das abgeschiedene **1-Cyannaphthyl-2-sulfochlorid** (aus Chloroform + Ligroin umkrystallisieren, Sch.-P. 143°) filtrieren. 20 T. hiervon in 180 T. Wasser + 60 T. Schwefelsäure (66°) mit 40 T. Zinkstaub rühren, aufkochen, kalt filtrieren, Rückstand mit Sodalösung auskochen, 20 T. Natronlauge (40°) zugeben, filtrieren, sofort mit 15 T. chloressigsaurem Natrium und 10 T. Natronlauge (40°) auf 100° erhitzen, kalt filtrieren, im Filtrat das entstandene Gemenge von **Naphthalin-2-thioglykol-1-carbonsäure** und **1-Cyannaphthyl-2-thioglykolsäure** aussalzen und dieses mehrmals aus Wasser umlösen oder direkt wie [2168] verschmelzen und zur **Naphthoxythionaphthencarbonsäure** bzw. durch Erwärmen in Sodalösung zum Naphthoxythionaphthen (Sch.-P. 118°—119°) aufarbeiten.

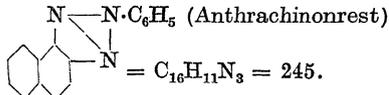
5. Naphthotriazol (N—N—N).



II C ₆ H ₅	2973	II C ₆ H ₄ ·NO ₂ (NH ₂)—3 SO ₃ H—6 SO ₃ H	2975
II C ₆ H ₄ ·NH ₂ —3 OH—6 SO ₃ H	2974	II C ₆ H ₄ ·NH ₂ —8 OH—3 SO ₃ H—6 SO ₃ H	2976
II C ₆ H ₄ ·NH ₂ —3 SO ₃ H—8 SO ₃ H	2975		

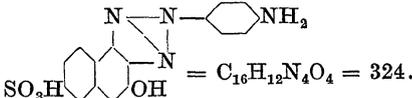
2973 **DRP. 245 973**
und
DRP. 273 443
Ber. 18, 3136

2, 1-Naphtho-N-phenyl-(anthrachinonyl-)triazol (4-azimid)



23 T. 2-Aminoanthrachinon diazotieren, Diazolösung mit 2-Naphthylamin kuppeln, 100 T. des Azofarbstoffes in 500 T. Nitrobenzol gelöst bei 120° mit der Lösung von 100 T. Natriumbichromat in 500 T. Eisessig oxydieren. Kalt die Krystalle filtrieren, mit Sprit waschen; aus Nitrobenzol Sch.-P. etwa 300°. Nur in konz. H₂SO₂ rotbraun löslich. Pigmentfarbstoff.

100 T. Azofarbstoff aus Diazobenzol und 2-Naphthylamin mit 1 T. Kupferpulver und 1000 T. Nitrobenzol 5 St. kochen, Kupfer entfernen, mit Dampf das Nitrobenzol abtreiben, Rückstand aufarbeiten. — Ebenso aus 100 T. des in DRP. 245 973 beschriebenen Azofarbstoffes aus 2-Diazoanthrachinon und 2-Naphthylamin in 1000 T. Nitrobenzol mit 3 T. Eisenpulver 5 St. unter Rückfluß gekocht. Das kalte auskrystallisierende 2, 1-Naphtho-N-2'-antra-chinonyltriazol vom Eisen befreien. Ausbeute quantitativ. — Naphthotriazole z. B.:



2974 sind auch die Azofarbstoff-Oxydationsprodukte der Produkte des

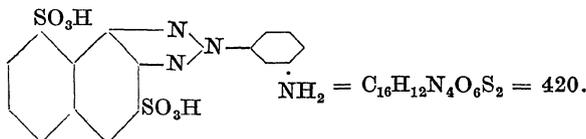
DRP. 107 498

Ann. 240, 110;
249, 350;
255, 339
(Triazole
aus o-Diamin
+ Nitrit.)
Ber. 18, 3134;
21, 1635
(Pseudoazimid);
27, 2374;
27, 2376;
28, 2201

25,5 T. Farbstoff aus diazotiertem p-Aminoacetanilid + Amino-R-Salz in wässriger Lösung (2—3%) mit 25—50 T. Schwefelsäure (66°) ansäuern, bei gewöhnlicher Temperatur Lösung von 3,2 T. Permanganat in 300 T. Wasser zugeben, wenn entfärbt aufkochen (zugleich Verseifung der Acetylgruppe), sodaalkalisch stellen, kalt filtrieren, Filtrat direkt zur Farbstoffbildung verwenden oder mit festem, schwefelsaurem Ammon ausfällen. Ebenso führt die Oxydation des p-Nitranilinazoamino-R-Salzfärbstoffes (500 T. in 30—40-facher Menge Wasser + 900 T. Natronlauge (35°) gelöst) mit 360 T. Bleisuperoxyd (rasch eintragen!) nach dem Neutralisieren mit 450 T. Schwefelsäure (mit Wasser verdünnt) und Ausfällen des Filtrates mit K-Chlorid zu einem citronengelben Oxydationsprodukt. Ähnlich erfolgt die Oxydation des Naphthionsäureazo-2-naphthylaminfarbstoffes mit Natriumhypochlorit in alkalischer Lösung, ferner jene der Sulfanilsäureazoamino-R-Salz- und Sulfanilsäureazo-Brönnersäurefarbstoffe mit Chlorkalklösung bzw. Ferricyankalium, beide ebenfalls in alkalischer Lösung. Farblose bis schwachgelbliche, kristallinische Stoffe, die in Schwefelsäure mit gelblicher oder bräunlicher Farbe und geringer Fluoreszenz löslich sind.

2975 **DRP. 174 548**

3-Aminophenyl-1, 2-naphthotriazol-3, 8-disulfosäure

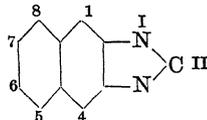
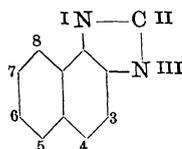


14 T. m-Nitroanilin mit 50 T. Salzsäure und 7 T. Nitrit diazotieren, die Diazoverbindung mit 33 T. 1, 3, 8-Naphthylamin-disulfosäure als Mono-Na-Salz unter Zusatz von 14 T. Soda kuppeln, 20 St. rühren, auf 70°—75° anwärmen, langsam 300 T. Hypochlorit

(4,7% Chlor) zufließen lassen, aussalzen, die als Na-Salz abgeschiedene 3-Nitrophenyl-1, 2-naphthotriazol-3, 8-disulfosäure absaugen, mit 30 T. Eisen, 3 T. Salzsäure, 400 T. Wasser $\frac{1}{2}$ St. siedend reduzieren, sodaalkalisch filtrieren und das Filtrat mit Salzsäure fällen. — Ebenso die **4-Nitro-(Amino-)phenyl-1, 2-naphthotriazol-3-oxy-naphthalin-3, 6-disulfosäure** nach

- 2976 **DRP. 146 375** | 4,5 T. Na-Salz der 1-Naphthylamin-3, 6, 8-trisulfosäure in 10 T. Wasser gelöst, mit einer konz. wässrigen Lösung von 3 T. Acetat, dann mit einer Diazolösung aus 1,4 T. p-Nitroanilin versetzen, die Farbstofflösung auf 50° erwärmen, 25 T. Javellelauge (8% Chlor) zugeben, die hellgelb gewordene Lösung mit 10 T. Kochsalz aussalzen; Triazol filtrieren, pressen, mit 1 T. Essigsäure (40%) anrühren und langsam in eine kochende Mischung von 10 T. Wasser und 1,5 T. Eisenspänen eintragen. Sodaalkalisch filtrieren und das Produkt mit Salzsäure fällen. Mit der fünf-fachen Menge Natronlauge (60%) 5 St. auf 200° erhitzt erhält man das **B-4-Aminophenyl-3, 6-disulfonaphthyltriazol** durch Fällen der verdünnten Schmelze mit Salzsäure als saures Na-Salz. Schwach grünliche Krystalle aus Wasser. Statt p-Nitroanilin: m-Nitroanilin und die Nitrotoluidine, statt der Trisulfosäure die 2, 5, 7- oder 2, 6, 8-Naphthylamindisulfosäure verwendbar.

6. Naphthimidazol (N—C—N).



- II $C_6H_4 \cdot NH_2 - 5 SO_3H(OH) - 7 SO_3H$ 2977
 II $CH_3(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot NO_2)(C_6H_4 \cdot COOH) - 5 OH - 7 SO_3H$ 2978
 II $CH_3(C_6H_4 \cdot SO_3H) - 5 OH(SO_3H) - 7 SO_3H$ 2979
 II $C_6H_4 \cdot NH_2 - 3 OH - 6 SO_3H$ 2979, 2981
 II $C_6H_4 \cdot NO_2(C_6H_4 \cdot SO_3H) - 5 (SO_3H)OH - 7 SO_3H$ 2979, 2981
 II $C_6H_4 \cdot SO_3H - 3 NH_2 - 4 N(R) - 5 OH - 7 SO_3H$ 2981
 II $C_6H_4 \cdot NH_2 - 5 (8) OH - 8 (4) SO_3H - SO_3H$ 2981, 2982
 II $C_6H_5 - III CH_2 \cdot C_6H_5 - 5 OH - 7 SO_3H$ 2983

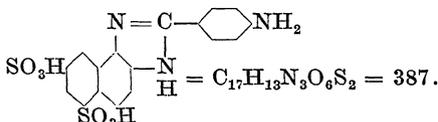
2977 **DRP. 167 139**

E. P. 11 759/05

F. P. 361 543

Ber. 38, 366

Phenylnaphthimidazolsulfosäuren



34 T. saures Na-Salz der 1, 2-Naphthylendiamin-5, 7-disulfosäure (Reduktion des Azofarbstoffes aus Diazoverbindung und Naphthylaminsulfosäuren, bei denen die Azogruppe in o-Stellung zur Aminogruppe treten kann), in Wasser lösen, ansäuern, bei 60° eine Lösung von 15,1 T. m-Nitrobenzaldehyd und 36 T. Bisulfitlauge (33%) in 200 T. Wasser zugeben, das ausgeschiedene sandige, graugelbe Pulver nach einigen Stunden filtrieren, das erhaltene Imidazol in Wasser suspendieren, mit Kreide neutralisieren, in ein kochendes Gemenge von 50 T. Eisen, 5 T. Salzsäure und 100 T. Wasser eintragen, sodaalkalisch filtrieren und das Filtrat zur Trockne dampfen. 46 T. dieses Produktes in 130° heißes Gemenge von 70 T. Ätzkali und 20 T. Wasser eintragen, auf 170° erhitzen, nach 1 St. auf Eis gießen, mit Salzsäure ansäuern und die **3-Aminophenyl-5-oxy-1, 2-naphthimidazol-7-sulfosäure** filtrieren, waschen und trocknen. — Ähnlich reagieren andere o-Naphthylendiamin-sulfosäuren und andere Aldehyde. Man erhält so wie oben, jedoch mit 15 T. p-Nitrobenzaldehyd die isomere Verbindung **4-Aminophenyl-5-oxy-1, 2-naphthimidazol-7-sulfosäure**; aus 3 T. 2, 3-Naphthylendiamin-5, 7-disulfosäure [2690] und 15 T. m-Nitrobenzaldehyd: **3-Aminophenyl-5-oxy-2, 3-naphthimidazol-7-sulfosäure** usw.

2978 **DRP. 172 319**

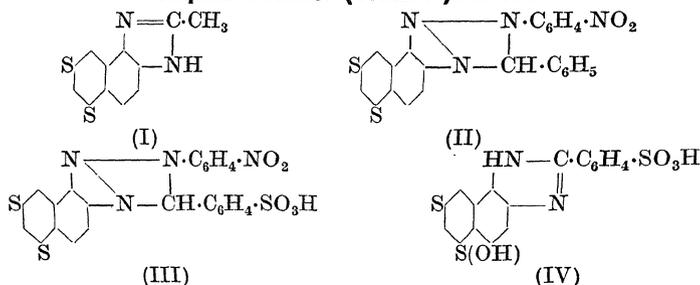
A. P. 792 600

E. P. 1675/05

F. P. 353 273

5, 8 T. salzsaures Salz der 1, 2-Diamino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure (reduktive Spaltung des Azofarbstoffes p-Nitrodiazobenzolchlorid + 2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure mit Zinnchlorür und Salzsäure) in 200 T. Wasser + 2 T. Soda neutral lösen, langsam bei Zimmertemperatur 2,5 T. Essigsäureanhydrid und jeweilig Soda zugeben, um neutrale Reaktion zu erhalten, rühren bis eine Probe mit Nitrit und Salzsäure keine Färbung mehr zeigt, deutlich mineralsauer stellen, einige Zeit kochen, und die abgeschiedene **II-Methyl-**

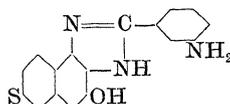
1, 2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure filtrieren. — Mit Benzoylchlorid erhält man ebenso **II-Phenyl-1, 2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure**, mit *m*-Nitrobenzoylchlorid: **II-*m*-Nitrophenyl-1, 2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure**, die wie [2985] reduziert die Aminoverbindung gibt. — 4,2 T. der 1, 2-Diamino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure mit 4 T. Acetat in 500 T. Wasser bei 30° unter Sodazusatz bis zur Neutralität gelöst, geben mit 2,5 T. gepulvertem Phthalsäureanhydrid wie oben 2—3 St. gerührt und aufgearbeitet ($\frac{1}{2}$ St. kochen, Säure filtrieren, in Soda lösen) **II-Carboxyphenyl-1, 2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure**, die aus der Sodalösung ausgesalzen wird.

2979 **DRP. 181 178****Naphthimidazol-(Triazin-)Derivate**

34 T. 1, 2-Diaminonaphthalin-5, 7-disulfosäure mit 11 T. Benzaldehyd einige Stunden erhitzen, kalt die **Phenyl-1, 2-naphthimidazol-5, 7-disulfosäure** filtrieren, evtl. umlösen. Auch erhaltbar in einer Operation aus dem Azofarbstoff [14 T. *p*-Nitranilin diazotieren (50 $\frac{1}{2}$ T. Salzsäure (12°), 7 T. Nitrit) mit 35 T. 2-naphthylamin-5, 7-disulfosaurem Natrium kuppeln], rote Lösung erwärmen und 11 T. Benzaldehyd zu geben. Beim Kochen geht die dunkelviolette Benzylidenaminoazoverbindung in das farblose Triazin über. Evtl. kalt die **4-Nitro-*N*-phenyl-1, 2-naphthodihydro- α -triazin-5, 7-disulfosäure (II)** aussalzen und aus Wasser umkrystallisieren. — Gelbliche Krystalle. — Mit 300 T. Eisen, 30 T. Salzsäure (12°) und 500 T. Wasser reduzieren (zugleich wird *p*-Phenylendiamin abgespalten); aus dem vom Eisen befreiten Filtrat krystallisiert das Mono-Na-Salz der oben direkt erhaltenen Sulfosäure aus. 1 T. der Imidoazolsulfosäure mit 6 T. Kalilauge (50%) 6 St. auf 160°—180° erhitzt gibt **II-Phenyl-5-oxy-1, 2-naphthimidazol-7-sulfosäure**. Mit Acetaldehyd (4,4 T. rein auf 13,8 T. *p*-Nitranilin) erhält man **II-Methyl-5-oxy-1, 2-naphthimidazol-7-sulfosäure (I)**, die in Alkali mit blauer Fluorescenz löslich, in Wasser unlöslich ist. — Ebenso gewinnt man mit Benzaldehyd-3-sulfosäure und der sauren Farbstofflösung aus 14 T. diazotiertem *p*-Nitroanilin nach dem Verkothen zu Triazin und Aussalzen die **3-Sulfo-*C*-phenyl-4-nitro-*N*-phenyl-1, 2-naphthodihydro- α -triazin-5, 7-disulfosäure (III)** als rötlichgelbes Na-Salz. Mit Eisenchlorür reduziert entsteht die **II-Sulfo-phenyl-1, 2-naphthimidazol-5, 7-disulfosäure (IV)**, die man aus saurer Lösung aussalzen kann. Mit der vierfachen Menge Ätzkali 1 St. bei 175° verschmolzen resultiert die **II-Sulfo-phenyl-5-oxy-1, 2-naphthimidazol-7-sulfosäure**. — Ebenso wurden die betreffenden Verbindungen mit *p*-Oxybenzaldehyd und 6-Oxy-3-methyl-1-benzaldehyd hergestellt. — Ferner erhält man ***m*-Aminophenyl-1, 2-naphthimidazol-3-oxy-6-sulfosäure** nach

2980 **DRP. 233 939**

F. P. 371 899



durch Kondensieren von 1, 2-Diamino-3-naphthol-6-sulfosäure (erhalten durch Reduktion des sauer gebildeten Azofarbstoffes aus 2, 3-Aminonaphthol-6-sulfosäure) mit Amino-benzaldehydbisulfit. Gut krystallisierendes, schwerlösliches Na-Salz.

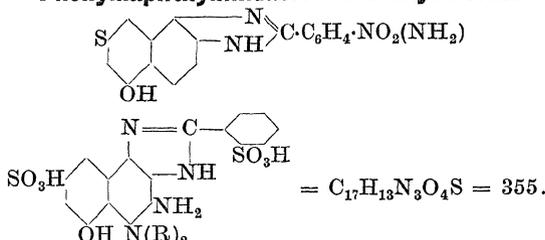
2981 **DRP. 193 350**

F. P. 361 863

Ber. 29, 1500

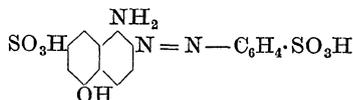
Phenyl-naphthylimidazol-Aminoxyderivate

oder z. B.



In 25,4 T. 1, 2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure, mit wenig Wasser angerührt, bei 50° eine Lösung von 15,1 T. *m*-Nitrobenzaldehyd in 30 T. Sprit einfließen lassen, den gelb-

lichen, voluminösen Niederschlag der Benzylidenverbindung mit 20 T. Salzsäure (12°) unter Rückfluß kochen und kalt die **m-Nitrophenyl-5-oxy-naphthimidazol-7-sulfosäure** filtrieren. 39 T. hiervon in 500 T. heißem Wasser und 6 T. Soda lösen, bei 90° mit 75 T. Eisen und 30 T. Essigsäure (30%) reduzieren, sodaalkalisch filtrieren und im Filtrat mit Salzsäure das Aminoindazolderivat fällen. Grauer, in Alkalien leicht löslicher Körper. Man kann auch ohne Isolierung der Diaminonaphtholsulfosäure die Reduktionslösung z. B. des Azofarbstoffes

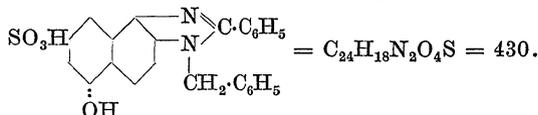


verwenden, den man aus 23,9 T. 1, 8-Aminonaphthol-4-sulfosäure und der Diazoverbindung aus 23 T. krystallisiertem sulfanilisaurem Natrium, 45 T. Salzsäure (12°) und 6,9 T. Nitrit in schwach saurer Lösung erhält. Reduziert wird er z. B. mit 45 T. Zinnchlorür und 50 T. Salzsäure (12°) bei 50°. — Ebenso wie **3-Aminophenyl-3-oxy-4-sulfo-1, 2-naphthimidazol** erhält man **4-Aminophenyl-3-oxy-3, 6-disulfo-1, 2-naphthimidazol** und **3-Amino-4-dimethylamino-6-sulfo-phenyl-5-oxy-7-sulfo-1, 2-naphthimidazol** aus 1, 8-Aminonaphthol-3, 6-disulfosäure bzw. 1, 2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure u. a. — **3-Aminophenyl-5-oxy-1, 2-naphthimidazoldisulfosäure** erhält man nach

2982 **DRP. 186 883**
E. P. 24 598/06
F. P. 381 373
1 T. 3-Aminophenyl-5-oxy-1, 2-naphthimidazol-7-sulfosäure (nach [2981] erhaltbar aus der Benzylidenverbindung aus m-Nitrobenzaldehyd und einem von der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure abgeleiteten o-Amino-azofarbstoff) mit 4 T. Oleum (25%) im Wasserbade sulfieren, bis eine alkalische Probe mit Tetrazodiphenyl einen löslichen Farbstoff gibt. In Eiswasser gießen, die Disulfosäure filtrieren. In Mineralsäuren unlöslich. Gelbes, schwerlösliches Kupfersalz.

2983 **DRP. 172 981**
F. P. 361 393
Ber. 29, 1502

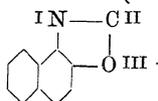
**5-Oxynaphthobenzaldehydin-
und 5-Oxynaphthodiaminobenzaldehydin-7-sulfosäure**



25,4 T. 1, 2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure mit 21,2 T. Benzaldehyd (2 Mol.) kochen und die abgeschiedene **5-Oxynaphthobenzaldehydin-7-sulfosäure** kalt filtrieren. — Direkt rein, gelbes Pulver. Mit 24,2 T. m-Amino-(Nitro-)benzaldehyd resultiert **5-Oxynaphthodiaminobenzaldehydin-7-sulfosäure** (bzw. das Reduktionsprodukt der Nitroverbindung), die eine gelbe, n Sodalösung rote Tetrazoverbindung liefert. Nach

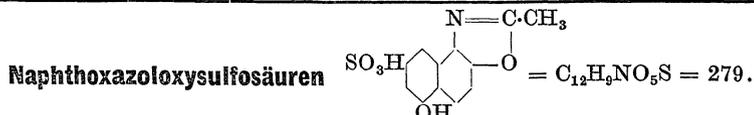
2984 **Zus.**
DRP. 175 023
A. P. 807 117
wie oben mit zwei verschiedenen aromatischen Substituenten im Fünfring. — 12,1 T. m-Aminobenzaldehyd mit der berechneten Menge Bisulfid in Lösung bringen, 25,4 T. 1, 2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure zugeben, 1 St. sieden, ansäuern, wenn Schwefeldioxyd verschwunden ist, den Niederschlag filtrieren. Dieses Monobenzylindiazolzwischenprodukt in Soda lösen, eine Lösung von 10,6 T. Benzaldehyd in Bisulfitlauge hinzufügen, 1 St. kochen, ansäuern und die gebildete **II-Aminophenyl-p-phenyl-naphtholimidazol-sulfosäure** filtrieren. Amorph, sauer und basisch, leicht diazotierbar. — Indophenol aus heterocyclischen 1, 8-Naphthylendiaminoderivaten und p-Aminophenol und seinen Derivaten sind in A. P. 1 209 580 beschrieben.

7. Naphthoxazole (N—C—O).



II $\text{CH}_3-5\text{OH}-7\text{SO}_3\text{H}$ 2985
II $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2(\text{NH}_2)-5\text{OH}-7\text{SO}_3\text{H}$. . . 2985

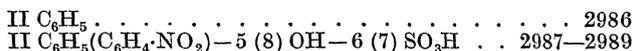
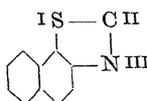
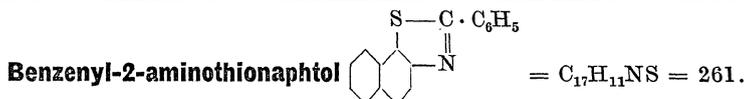
2985 **DRP. 165 102**
E. P. 1675/05
F. P. 353 273



1-Amino-2, 5-dioxynaphthalin-7-sulfosäure (farbloses, in alkalischer Lösung violett werdendes Pulver aus der durch Behandlung von 2, 5-Dioxynaphthalin-7-sulfosäure mit

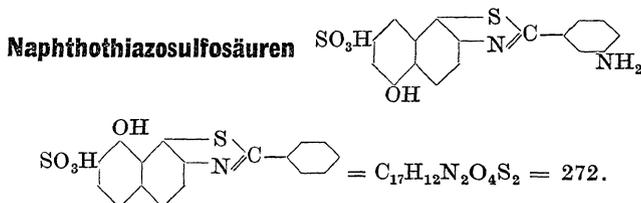
Nitrit in essigsaurer Lösung darstellbaren Nitrosoverbindung durch Reduktion mit Zinkstaub erhalten) mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid mehrere Stunden unter Rückfluß kochen, Essigsäureanhydrid abdestillieren, Rückstand in Soda lösen, mit Salzsäure **II-Methyl-1, 2-naphthoxazol-5-oxy-7-sulfosäure** fällen. — Mit 30 T. fein pulverisiertem m-Nitrobenzoylchlorid und Soda entsteht bei 40°—50° aus 40 T. derselben Aminodioxynaphthalinsulfosäure in 800 T. Wasser neutral bis schwach sauer gelöst und gerührt, bis eine sodaalkalisch gestellte Probe sich an der Luft nicht mehr violett färbt, nach dem Aufkochen ansäuern, weiterkochen, die **II-Nitrophenyl-1, 2-naphthoxazol-5-oxy-7-sulfosäure**, die man nach dem Erkalten filtriert. Diese Nitrosäure, kochend, während 3 St. reduziert (mit 100 T. Eisen, 500 T. Wasser, 3 T. Schwefelsäure), wobei die Brühe stets sauer bleiben muß, gibt durch Aussalzen des sodaalkalischen Eisenfiltrates **II-Aminophenyl-1, 2-naphthoxazol-5-oxy-7-sulfosäure** als Na-Salz.

8. Naphthothiazol (N—C—S).

2986 **DRP. 55 878**

Wie [2217] aus Benzyl-2-naphthylamin. Reinigung: Schmelze in Benzol lösen, mit Petroläther versetzen, bis die Krystallisation beginnt. Aus Spirit umkrystallisieren, Sch.-P. 107°—108°. Gibt bei gewöhnlicher Temperatur nitriert **Mononitrobenzyl-2-aminothionaphthol**, Sch.-P. 202°—203°.

2987 **DRP. 165 126**
A. P. 795 869
F. P. 353 928

DRP. 135 335

Ohne Farbstoffcharakter entsprechend dem Benzenyl-o-aminothiophenol [2217]. — Z. B.: 22,5 T. 2, 6-Naphthylaminsulfosäure in 200 T. Wasser mit Soda neutralisieren, 15,1 T. m-Nitrobenzaldehyd zugeben, die Lösung der Benzylidenverbindung mit einer konz. Lösung von 30 T. Schwefel in 75 T. Schwefelnatrium 24 St. unter Rückfluß kochen, vom Schwefel filtrieren, das Filtrat ansäuern und die gelben Nadeln der **Aminophenyl-1, 2-thiazolnaphthalin-6-sulfosäure** filtrieren. Zur Reinigung in Wasser + Acetat lösen, vom Schwefel filtrieren und das Filtrat aussalzen. — Ebenso mit 26,8 T. 2, 5- oder 2, 8-aminonaphthol-7- bzw. -6-sulfosäurem Natrium und Benz- oder m-Nitrobenzaldehyd. Nach

2988 **Zus.**
DRP. 165 127
F. P. 353 928
und Zus.

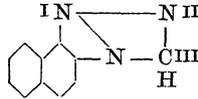
verwendet man statt der Benzyliden- die Benzylverbindungen. Z. B.: 29,5 T. p-nitrobenzyl-2, 5-aminonaphthol-7-sulfosäures Natrium in 200 T. Wasser gelöst mit 75 T. Schwefelnatrium + 30 T. Schwefel wie [2987] 24 St. kochen und aufarbeiten. Identisch mit der Thiazolsulfosäure.

Nach

2989 **Zus.**
DRP. 235 051

arbeitet man wie oben mit Thiosulfat statt mit Polysulfiden. — Die Benzylidenverbindung aus 22,5 T. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure und 10,6 T. Benzaldehyd mit 100 T. Natriumthiosulfat in 80 T. Wasser 10—20 St. kochen, das Thiazol-Na-Salz aussalzen und mit Salzsäure zur freien Säure umsetzen. — Ebenso verarbeitet man die Benzylidenverbindung aus 26 T. 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure und 15,1 T. m-Nitrobenzaldehyd und die aus 26 T. Na-Salz der 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure und 12,6 T. Benzylchlorid bei Gegenwart von Acetat erhaltene Benzylaminonaphthol-7-sulfosäure.

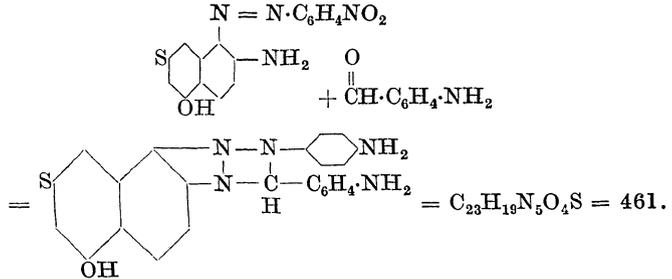
9. Naphthotriazin (N—N—C—N).



II C ₆ H ₄ ·NH ₂ —III C ₆ H ₄ ·NH ₂ —5 OH—7 SO ₃ H	2990
II C ₆ H ₄ ·NO ₂ —III C ₆ H ₃ (C ₆ H ₄ ·SO ₃ H)—5 SO ₃ H—7 SO ₃ H	2979, 2990
Naphtho-Bis-Imidazole, -Triazole, -Imidazotriazole, -Thiazole, -Triazine	2991

2990 **DRP. 180 031**
Ber. 30, 2595

5-Oxy-1, 2-naphthotriazin-7-sulfosäure-Aminoarylderivate

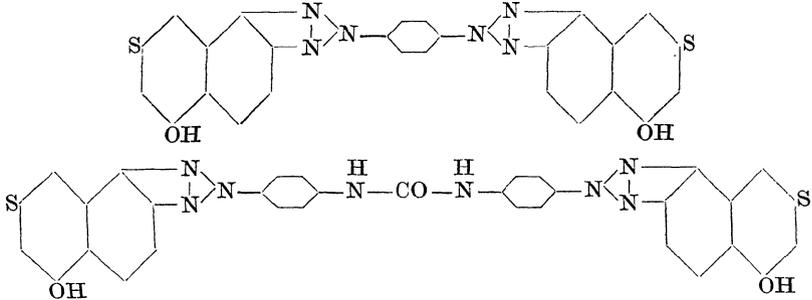


Den Farbstoff aus 9,3 T. diazotiertem Anilin und 23,9 T. 2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure mit 12 T. m-Aminobenzaldehyd und 2000 T. Salzsäure (10—12%) kochen bis entfärbt und kalt die Aminodiphenyloxynaphthotriazin-sulfosäure filtrieren. — Ebenso die analogen Körper mit m- und o-Nitrobenzaldehyd.

2991 **DRP. 248 383**

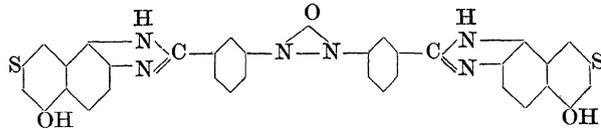
Naphtho-Bis-Imidazole, -Triazole, -Imidazotriazole, -Thiazole, -Triazine

Bistriazole bzw. ihre Harnstoffabkömmlinge (I)



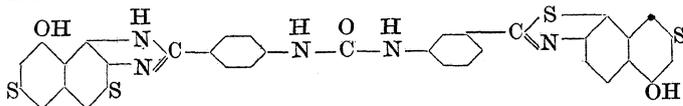
gewinnt man durch Verschmelzen der Bistriazoltetrasulfosäure (ihrerseits herstellbar durch Oxydation von Phenylendiamindisazo-2-naphthylamindisulfosäure oder Aminophenyl-1, 2-naphthotriazoldisulfosäure-azo-2-naphthylamin-5, 7-disulfosäure) mit Ätzalkali oder sie entstehen auch als Einwirkungsprodukt von Phosgen auf Aminophenylloxynaphthotriazolsulfosäure (II).

Die **Bisimidazole** sind erhaltbar durch Kondensation von 1 Mol. m-Azoxybenzaldehyd [1787]

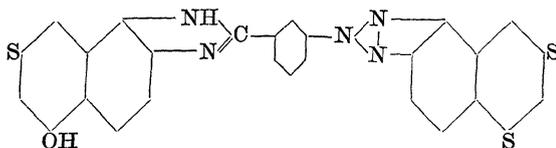


mit 2 Mol. 1, 2-Diaminonaphtholdisulfosäure oder durch Behandlung der Aminophenylloxynaphthimidazolsulfosäure mit Phosgen.

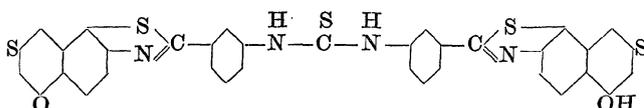
Die **Imidazothiazole**



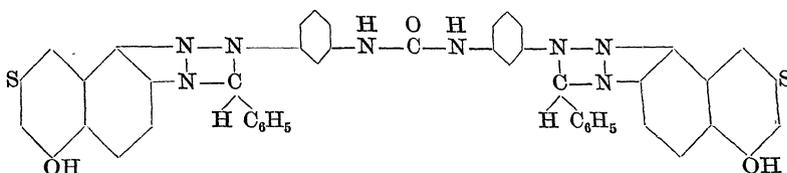
und die **Imidazoltriazole** erhält man durch Verschmelzen der durch Oxydation kombinierten Diazoaminophenyl-1, 2-naphthimidazoldisulfosäure + 2-Naphthylamindisulfosäure erhaltenen Imidazoltriazoltetrasulfosäure mit Ätzalkali



Naphthobisthiazol

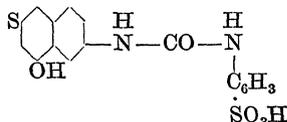


entsteht aus Aminophenylloxynaphthothiazolsulfosäure und Thiophosgen.
Naphthobistriazin



entsteht durch Kondensation von 3, 3-Diaminodiphenylcarbamiddisazo-2-amino-5-naphthol-7-sulfosäure mit Benzaldehyd oder durch Einwirkung von Phosgen auf Aminodiphenylloxynaphthotriazin-sulfosäure. Die Harnstoffe können z. B. nach

- 2992 **DRP. 266 356** | erhalten werden aus 130 T. 2, 5-Aminonaphthol-7-sulfosäure als Na-Salz, 150 T. des Na-Salzes der Aminobenzolsulfosäure und 80 T. Acetat in 3000—3500 T. Wasser durch Einleiten von Phosgen bei 40°—50°. Gegen Schluß fügt man noch 210 T. Soda hinzu, kocht die alkalische Flüssigkeit auf und salzt das gemischte Harnstoffprodukt als Na-Salz aus.



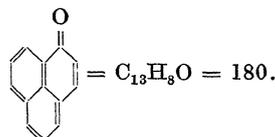
VI. Naphthalin und Sechsringe.

Andere Ringsysteme.

1. Pyrenketon.

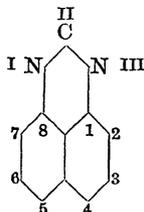
- 2993 **DRP. 283 066**
Ann. 240, 159

Ketonartiges Kondensationsprodukt



1 T. 1- oder 2-Naphthol, 1 T. Glycerin und 15 T. Schwefelsäure (82%) $\frac{1}{2}$ St. auf 150° erhitzen, Schmelze in Wasser eintragen, das neue Produkt $C_{13}H_8O$ (Pyrenketon) als gelbes Pulver vom Sch.-P. 152° mit Äther extrahieren.

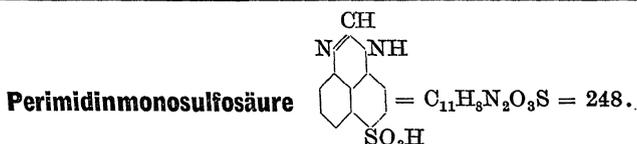
2. Perimidin.



II H—III H—4 SO ₃ H	2994	I H—III H—II S	2999
II C ₆ H ₄ .COOH—I H	2995	I H—III H—4 N:C ₆ H ₂ (Cl) ₂ :O—II subst.	3000
I, II CO.C ₆ H ₄	2995	II CH ₃ —I H—4 N:C ₆ H ₂ (Cl) ₂ :O	
I, II CO.C ₆ H ₄ —3 SO ₃ H—6 SO ₃ H	2996, 2997	u. a. Indophenole	3000
I H—III H—II O	2999		

2994 **DRP. 264 292**

Ann. 365, 83



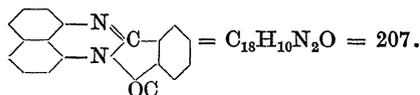
1, 8-Naphthylendiamin-4-sulfosäure mehrere Stunden mit Ameisensäure kochen. Hellgelbes, in Spirit unlösliches, alkalilösliches krystallinisches Pulver.

2995 **DRP. 202 354**

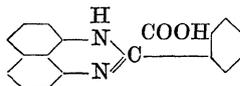
E. P. 7575/08

F. P. 388 955

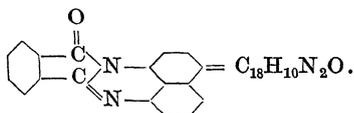
Ber. 30, 775

Phthaloperinon(-disulfosäuren)

15,8 T. 1, 8-Naphthylendiamin und 14,8 T. Phthalsäureanhydrid in Spirit- oder Benzol-lösung kurze Zeit kochen, kalt das intensiv gelbe Zwischenprodukt **Perimidyl-o-benzoesäure**



filtrieren. — Beim Erhitzen auf 185° oder aus den Komponenten ohne Lösungsmittel bei 160°—200° entsteht das chromophore Hauptprodukt **Phthaloperinon**



Ähnliche Körper erhält man aus Citronen-, Malein-, Bernsteinsäure oder Saccharin mit 1, 8-Naphthylendiamin. — Man kann auch nach

2996 **DRP. 263 903**

Ann. 365, 77 f.

1, 8-Naphthylendiamin-3, 6-disulfosäure und Phthalsäureanhydrid in wässriger Lösung kochen. Die kalt abgeschiedene **Perimidyl-o-benzoesäure-5, 8-disulfosäure** (in Schwefelsäure orangerot löslich) gibt auf 180°—200° erhitzt unter Wasserabspaltung die **Phthaloperinon-5, 8-disulfosäure**. Oder

2997 **DRP. 122 854**

31,8 T. 1, 8-Diaminonaphthalin-3, 6-disulfosäure + 16,6 T. Phthalsäureanhydrid + 100 T. Schwefelsäure (66°) auf 140°—180° erhitzen, in Kochsalzlösung gießen, filtrieren, waschen, trocknen. (Farbstoffe.)

2998 Anm. F. 35 427

Kl. 12 p

I. 11. 12

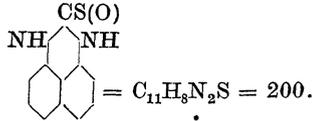
Höchst

Mononitrophthaloperinon.

Aus Phthaloperinon und Salpetersäure in indifferenten Lösungsmitteln.

2999 **DRP. 264 293**
Ann. 365, 77, 141

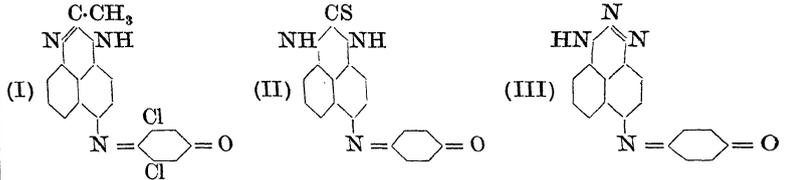
Perinaphthylharn-(thioharn-)stoff(-sulfosäuren)



1, 8-Naphthylendiamin-3, 6-disulfosäure in wässriger Spritlösung mit Schwefelkohlenstoff behandeln und die gelblichweißen Blätter filtrieren. Die 4-Monosulfosäure erhält man aus 1, 8-Naphthylendiamin-4-sulfosäure mit Schwefelkohlenstoff. Aus Wasser grauweiße Blätter. — **Mono-** und **Dinitrooperinaphthylendiaminthioharnstoffe** gewinnt man durch Erwärmen (gelinde) einer Suspension von Naphthylenthioharnstoff in Eisessig mit 1 bzw. 2 Mol. Salpetersäure. Braune, in Schwefelsäure bräunlich, in verdünnter Natronlauge orangerot lösliche Pulver. — Das schwefelfreie Ketoanalogon Dihydroperimidon (II) erhält man nach Ann. 365, 135 aus benzolischer Naphthylendiaminlösung mit Phosgen.

3000 **DRP. 243 545**
Ann. 365, 83

Perimidinindophenole



18,2 T. 2-Methylperimidin in 500 T. Wasser und 100 T. Essigsäure (25%) lösen, eine wässrige Lösung von 21,5 T. 2, 6-Dichlor-p-aminophenol zugeben, bei 40° 30,5 T. Natriumbichromatlösung (44% CrO₃) einfließen lassen, Indophenol filtrieren (I). Feine, bronze-glänzende Krystalle, die in Natronlauge blau löslich sind. — Ebenso reagieren 20,5 T. salzsaures Perimidin, 500 T. Wasser, 40 T. Natronlauge (40°) und 14,2 T. Chinonchlorimid (Eis). Indophenol mit Salzsäure fällen. — Ähnliche Produkte gibt 2-Phenylpyrimidin [Ann. 365, 94]. — Ebenso erhält man nach

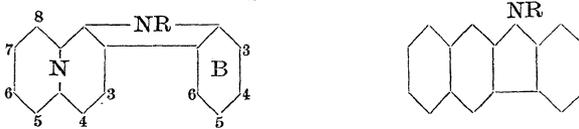
3001 **Zus. DRP. 247 592**

aus 20 T. Dihydrothiooperimidon-2 (Ann. 365, 141) (II) in 500 T. Wasser und 15 T. Natronlauge (40°) mit 14,2 T. Chinonchlorimid eine tiefblaue Lösung, aus der das Indophenol mit Säure ausgefällt wird. — Analog reagieren auch 17 T. der aus 1, 8-Diaminonaphthalin erhältlichen Aziminoverbindung (III) (Ber. 7, 315; Ann. 247, 365) mit 21,1 T. Dichlorchinonchlorimid und das mit Dihydroperimidon [Ann. 365, 135] erhaltene Indophenol.

3002 Anm. F. 33 183
Kl. 12 p
12. 10. 11
Elberfeld

Man kann auch umgekehrt die Indophenole oder Leukoindophenole mit Phosgen bzw. Schwefelkohlenstoff behandeln, um die Perimidin- bzw. Thiooperimidinindophenole zu erhalten.

3. Naphthocarbazol.

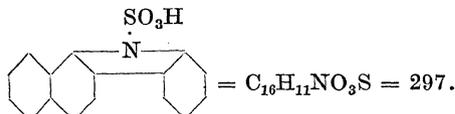


Unsubstituiert (B CH₃); R=H oder SO₃H
2939, 3003
N 5 OH; R=H 3004
N 8 SO₃H 3006

N 5 OH-7 SO₃H; R=H 3005
B 4 NH₂-N 5 OH-7 SO₃H; R=H . . . 3005
N 6 SO₃H-8 SO₃H; R=H 3006

3003 **DRP. 208 960**
J. pr. 77, 403

Pheno-α-naphthocarbazol-N-sulfosäure

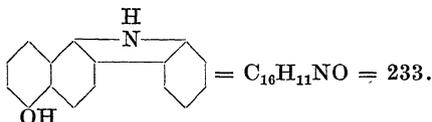


1 T. 1- bzw. 2-Naphthol, 1 T. Phenylhydrazin, 5 T. Bisulfidlösung (40°) und 1 1/2 T. Wasser unter Rückfluß kochen, bis das Naphthol verschwunden ist. Als Hauptprodukt

sind neben anderen vorhanden pheno-1- bzw. -2-naphthocarbazol-N-sulfosaures Natrium; die Nebenprodukte und Naphthol mit Äther entfernen, die sirupöse Sulfosaure als Na-Salz auf Grund ihrer spezifischen Schwere von der bisulfit-hydrazinhaltigen Mutterlauge trennen, mit überschüssiger Salzsäure im Wasserbade erwärmen und das abgeschiedene **Pheno- α -naphthocarbazol** filtrieren. — Ebenso **Tolunaphthocarbazole** mit p-Tolyldiazin.

3004 **DRP. 269 123**

Vgl. Ber. 38, 136
2, 2-Dinaphtho-
1, 1-imin

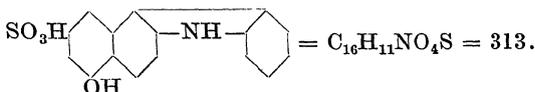
2, 1-Pheno-5-oxynaphthocarbazol

Carbazol aus 2-Aminonaphthalin-5-sulfosaure und Phenylhydrazin mit Alkalien verschmelzen.

3005 **DRP. 228 959**

E. P. 8127/10
F. P. 414 523

DRP. 208 960
J. pr. 77, 403;
79, 369

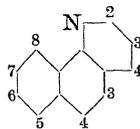
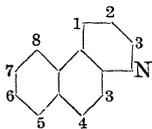
Phenonaphthocarbazolderivate

239 T. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosaure mit 1500 T. Bisulfitlösung (38°), 120 T. Natronlauge (40°) und 150 T. Phenylhydrazin 5—10 St. im Wasserbade erhitzen, stark alkalisch stellen, Dampf einleiten, den Rückstand ansäuern, Schwefeldioxyd wegkochen und die saure Lösung eindampfen, wobei sich das Carbazol als wasserlösliches Öl abscheidet. Bildet mit Anilin usw. schwerlösliche Salze und kann so isoliert werden. — Ebenso das Carbazolderivat mit p-Aminophenylhydrazin, das man in acetylierter Form verwendet; beim Dampfeinleiten in die alkalische Flüssigkeit wird dann zugleich verseift. Die mikrokristallinische Masse ist in kaltem Wasser schwer, in Soda leicht löslich. — Ebenso nach

3006 **DRP. 234 338**

E. P. 1235/11

das Produkt aus 2, 8, 6-Aminonaphtholsulfosaure von ähnlichen Eigenschaften. — Die **Naphthocarbazol-8-sulfosaure** erhält man nach J. pr. 81, 25.

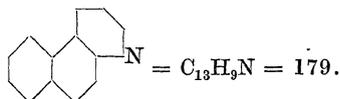
4. Naphthochinolin.

Unsubstituiert 3007
N SO₃H(OH) 3008
N 4 SO₃H(OH) 3009

N OH—OH 3010
N 5 OH—7 SO₃H 3011

3007 **DRP. 87 334**

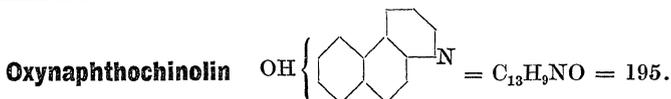
Ber. 29, 703

2-Naphthochinolin

Wie [1995] mit 60 T. Glycerin + 60 T. konz. Schwefelsäure unter Kühlung + 30 T. 2-Naphthylamin + 30 T. Arsensäure. Nach der Reaktion 4—4½ St. sieden (zuletzt gelinder), stark verdünnen, 12 St. stehenlassen, filtrieren, im Filtrat die Schwefelsäure mit Natronlauge abstumpfen, filtrieren, alkalisch stellen, den dicken Niederschlag in Spritlösung mit Tierkohle kochen, filtrieren, Filtrat mit Wasser fällen oder in Spritlösung Chlorwasserstoff einleiten und das salzsaure Salz fällen.

3008 **DRP. 26 430**

Ber. 17, 192

Oxynaphthochinolin

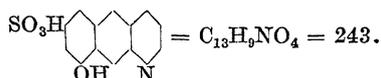
100 T. 1-Naphthylaminsulfosaure + 200 T. Glycerin + 200 T. Schwefelsäure (66°) + 50 T. Nitrobenzol 4—6 St. im Ölbad auf 140°—160° erhitzen. Mit Wasser verdünnen,

1-Naphthochinolinsulfosäure abfiltrieren. Diese mit Kaliumbichromat in verdünnter Lösung kochen (Entfernung unveränderter 1-Naphthylaminsulfosäure) mehrere Male in Soda lösen, mit Salzsäure fällen. Aus Wasser farblose Nadeln der reinen **Oxynaphthochinolinsulfosäure**. Mit Ätznatron verschmolzen resultiert Oxynaphthochinolin. Sch.-P. 270°—274°.

3009 Anm. F. 29 410,
Kl. 12 p
19. 12. 10
Elberfeld
1-Naphthochinolin-4-sulfosäure mit Ätzalkalien erhitzt gibt **4-Oxy-1-naphthochinolin**.

3010 **DRP. 110 175**
Dioxynaphthochinolin erhält man ferner durch Verschmelzen von Naphthochinolindisulfosäure und Ätzalkali während 3—4 St. unter Druck bei 200°—220°. Aus wässrigem Alkohol Krystalle vom Sch.-P. 290°—295°.

3011 **DRP. 102 157** **Oxynaphthochinolinsulfosäure**



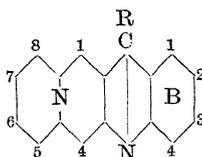
50 T. 1-Oxy-7-naphthylamin-3-sulfosäure mit 60 T. Glycerin, 12 T. Nitrobenzol und 50 T. Schwefelsäure nach Beendigung der bei 130° einsetzenden heftigen Reaktion 4 St. auf Temperatur halten, verdünnen, filtrieren, Rückstand in Natronlauge lösen, filtrieren, Filtrat mit Salzsäure fällen, zur Entfernung unveränderter G-Säure in salzsaurer Suspension mit Nitrit verkochen und die Oxynaphthochinolinsulfosäure weiter reinigen.



1 H—2 H—3 OH 3012

3012 **DRP. 196 563**
14,4 T. 2-Naphthol in natronalkalischer Lösung mit der theoretischen Menge Nitrit versetzen, verdünnte Schwefelsäure eintropfen lassen, die eiskalte Suspension des Nitrosokörpers mit trockener Soda verrühren, Acetaldehyd und eine konz. Lösung von Salmiak zufließen lassen, etwas anwärmen und kalt die ausgeschiedenen Krystalle filtrieren. Zur Reinigung in verdünnter Natronlauge lösen, mit verdünnter Essigsäure fällen.

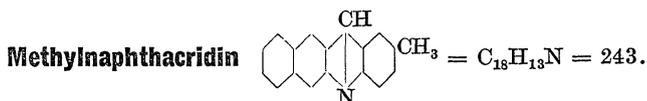
6. Naphthacridin



B 2 CH₃; R=H 3013, 3015 | B OH 3016
B 2 CH₃—4 CH₃ 3014 | B 2 CH₃; R=C₆H₅ 3017
B 2 NH₂(NH.COCH₃); R=H 3016 | B 2 CH₃; R=C₆H₄.NO₂ 3018

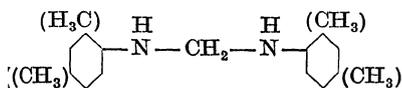
3013 **DRP. 117 472**

Ber. 33, 905;
35, 316;
37, 2922



1.: 16 T. 2-Naphthol + 11 T. p-Toluidin + 2 T. Trioxymethylen auf 150° erwärmen (Dampfentwicklung und Schäumen). Dünflüssige Schmelze weiter auf 200°—250° erhitzen und das gelbrote Produkt fraktioniert destillieren. Den über 300° übergehenden Teil mit Natronlauge vom Naphthol befreien und den Rückstand aus Ligroin umkrystallisieren. Sch.-P. 158°. Gelbe, leichtlösliche Salze. Lösung in Schwefelsäure (66°) fluoresciert blaugrün. — Oder 2.: 10 T. Anhydroformaldehyd-p-toluidin + 10 T. 2-Naphthol wie oben verarbeiten. — Nach

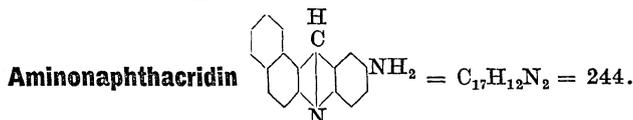
- 3014 **Zus.**
DRP. 123 260 | 10 T. 2-Naphthol + 8 T. Anilin + 1 T. Trioxymethylen, oder 6 T. Anhydroformaldehydanilin und 10 T. 150° heißes 2-Naphthol zuerst auf 160°, dann die gelbrote Masse stärker erhitzen und so Anilin und Naphthol entfernen. Bei 400° und mehr geht das Produkt über. Mit Natronlauge extrahieren und den Rückstand aus Benzol + Ligroin umkrystallisieren. Gelbliche Krystalle, Sch.-P. 130°. Auch aus 5 T. Methylendiphenyl-(xylyl-, tolyl-) diimid



und 4 T. geschmolzenem 2-Naphthol erhaltbar. Das entstehende Hydroderivat wird z. T. schon während der Reaktion, vollständig erst nachträglich mit Luft, Salpetersäure usw. oxydiert. — Dimethylnaphthacridin gewinnt man wie folgt: 5 T. Xylidin-Formaldehydbase [90] mit 3,5 T. 2-Naphthol verschmelzen, auf 200° erhitzen, in verdünnte Natronlauge eintragen, mit Dampf das Xylidin abtreiben und den Rückstand waschen. Aus Sprit oder Benzol gelbliche Nadeln, Sch.-P. 152°.

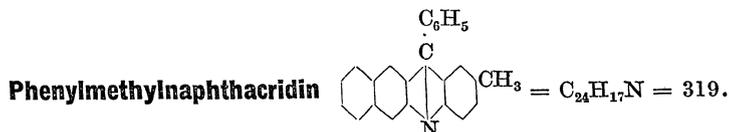
- 3015 **DRP. 119 573**
Ber. 33, 907 | 30 T. Dioxydinaphthylmethan + 10 T. p-Toluidin + 10 T. salzsaures Toluidin auf 200° erhitzen, in die alkalische Schmelze Dampf einleiten, den Rückstand mit Salpetersäure in das Nitrat überführen, mit Alkali zersetzen und das Tolunaphthacridin aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 158°.

- 3016 **DRP. 123 260**
Zusatz zu
DRP. 117 472
Z. f. Farb.-Ind.
4, 521



5 T. Anhydroformaldehydacet-p-phenylendiamin (aus den berechneten Mengen der Komponenten in heißem Wasser erhaltbar; kalt weiße Krystalle, Sch.-P. 195°—200°) mit 12 T. 2-Naphthol bei 150°—180° verschmelzen, mit verdünnter Natronlauge behandeln und den Rückstand aus Sprit umkrystallisieren. Gelbe Nadeln des Acetaminonaphthacridins. Sch.-P. 255°. Verseift resultiert die Base. Aus Sprit gelbe Nadeln, Sch.-P. 238°: Über Oxynaphthacridine s. Ber. 38, 3787.

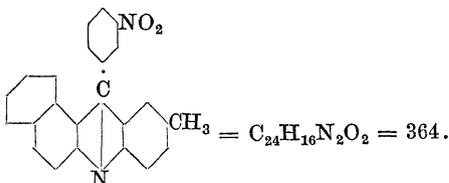
- 3017 **DRP. 117 472**
Ber. 33, 905;
35, 316



Öliges Kondensationsprodukt aus je 10 T. Benzaldehyd und p-Toluidin in 20 T. 180° heißes 2-Naphthol eintragen, auf 200° erhitzen, kalt mit Natronlauge alkalisch stellen, Dampf einleiten, Rückstand in verdünnter Salpetersäure lösen. Kalt krystallisiert das Nitrat der Base aus. Mit Wasser waschen, mit Alkali zersetzen und die freie Base aus Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 213° [3013, 3014].

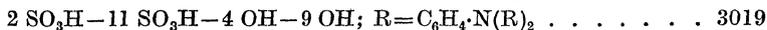
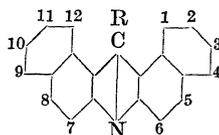
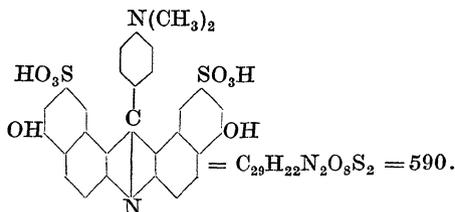
- 3018 **DRP. 117 472**
Ber. 33, 905;
35, 316

m-Nitrophenylmethylnaphthacridin



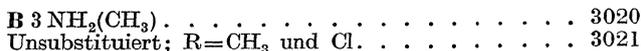
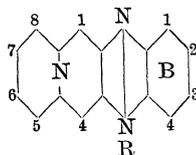
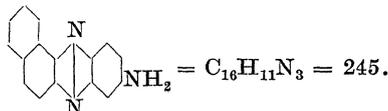
m-Nitrobenzyliden-p-toluidin (gelbe Nadeln aus 15 T. m-Nitrobenzaldehyd und 11 T. p-Toluidin) in 20 T. 180° heißes 2-Naphthol eintragen, auf 195°—200° erhitzen, Schmelze in Sprit lösen und das Produkt aus Benzol oder Eisessig umkrystallisieren. Schwachgelbe Krystalle vom Sch.-P. 275°. In Schwefelsäure (66°) gelbrot mit grüner Fluoreszenz löslich, mit Wasser wird die Farbe gelbgrün [3013].

7. Dinaphthacridin

3019 **DRP. 272 612****Aminooxynaphthalinsulfosäure-Acridinderivate**

Einwirkung von tertiären Aminen und Formaldehyd in saurer warmer Lösung auf 1- oder 2-Aminooxynaphthalinsulfosäure mit freier 2- bzw. 1-Stelle. — Z. B.: 75 T. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure mit 40 T. Dimethylanilin, 40 T. konz. Salzsäure, 25 T. Formaldehyd (40%) und 2000 T. Wasser 2 St. auf 70°—100° erwärmen, den orangefarbenen Niederschlag kalt filtrieren, waschen, gelinde trocknen, in konz. Salzsäure lösen, filtrieren und mit viel Wasser fällen. In Alkali und in Salzsäure ist diese **p-Dimethylamino-ms-phenyl-4, 9-dioxy- α -naphthacridin-2, 11-disulfosäure** gelb, in Schwefelsäure und in Oleum ebenso mit grüngelber bzw. blauer Fluorescenz löslich.

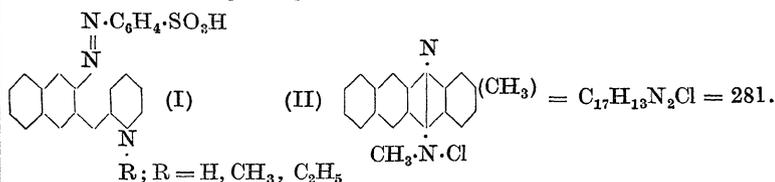
8. Naphthophenazin

3020 **DRP. 157 861**Ber. 20, 578;
21, 1599;
27, 2777**Naphthazinderivate**

In 15 T. geschmolzenes 2-Naphthol 10 T. Chrysoidinbase (Diaminoazobenzol) eintragen, auf 210°—215° erhitzen, Anilin und Wasser abdestillieren, die kalte Schmelze mit Sprit extrahieren. Als Rückstand bleibt Aminonaphthazin. In konz. Schwefelsäure braunrot, in Eisessig rotviolett, in Äther gelb mit grüner Fluorescenz löslich. — Ebenso **Tolunaphthazin** aus o-Aminoazotoluol und 2-Naphthol. Über das Pikrat reinigen. Sch.-P. aus Benzol umkrystallisiert 169°. — Eine Bildungsweise der Azine aus 1-Nitroso-2-naphthol und o-Phenylendiamin ist in Ber. 42, 4263 angegeben. — Über die Bildung der Naphthazine durch Luftoxydation der Komponenten (1, 3-Naphthylendiamin und Diamin) bei Gegenwart von Kupferoxydammoniak siehe **DRP. 206 646**.

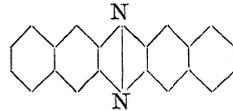
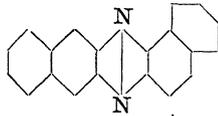
3021 **DRP. 112 116**

Ber. 30, 2620

Naphthophenazoniumverbindungen

Spaltung von Azokörpern (I) in Sulfanilsäure und Base (II) mit verdünnten Säuren. II sind Wollfarbstoffe. — Eine Synthese des Naphthazins aus o-Aminoazokörpern ist in Ber. 38, 1811 beschrieben. — **Naphthylphenylaminsulfid** (Thiophenyl-2-naphthylamin) und **Thio-p-tolyl-2-naphthylamin** siehe [1979, 1980].

9. Dinaphthazin



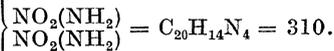
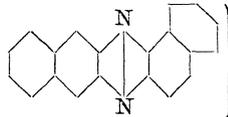
Unsubstituiert 3022 | NO₂-NO₂ 3024
 OH(NO₂)(NH₂) 3023 | NH₂-NH₂ 3024

3022 **DRP. 78 748** 50 T. feingepulvertes 2-Naphthylamin mit Wasser als beweglichen Brei auf dem Wasserbade bei 40°—50° portionenweise (je 2—3 T.) mit 150 T. Chlorkalk (25%) versetzen, rühren (die orangegelbe Masse darf nicht braun werden und muß schaumig locker bleiben), nach 1/4 St. mit Wasser verdünnen, mit überschüssigem Ammoniak aufkochen, kalt ansäuern (Chlorgeruch darf nicht auftreten!), den grüngelben Niederschlag filtrieren, waschen, mit starker Salzsäure auskochen, Rückstand filtrieren, waschen, trocknen. Sch.-P. 260°—270°; in Schwefelsäure dunkelblau löslich, sublimiert unter teilweiser Verkohlung in Nadeln, Sch.-P. dann rein bei 276° [1965, 1971].

3023 **DRP. 165 226** 500 T. geschmolzenes Ätzkali und 100 T. 2-Naphthylamin 1—2 St. auf 190°—200° erhitzen, die Schmelze mit Wasser auslaugen, den Rückstand mit Sprit, dann mit verdünnter Salzsäure auskochen. Der Rückstand bildet gelbe Nadeln vom Sch.-P. 279°. Sulfiert und die Sulfosäure mit Alkali verschmolzen entsteht **Oxynaphthazin**, nitriert und die Nitroverbindung reduziert **Aminonaphthazin**. Dinaphthazin entsteht auch bei der Kalischmelze des 2, 2-Azonaphthalins (Ber. 36, 4154).
 Ber. 34, 2443;
 33, 2711
 DRP. 78 748

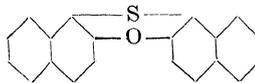
3024 **DRP. 166 363**

DRP. 78 748
 Ber. 8, 39

Diaminodinaphthazin

27,6 T. [3023] in 280 T. Schwefelsäure (66°) lösen, bei 0°—5° mit 50,4 T. Nitriersäure (25% Salpetersäure) nitrieren, einige Stunden zimmerwarm stehen lassen, auf Eis gießen und das gelbe Dinitrodinaphthazin filtrieren. Aus Nitrobenzol gelbe Nadeln, Sch.-P. über 300°, in Schwefelsäure karmoisinrot löslich. — 36,6 T. Dinitroverbindung als Paste mit 200 T. Schwefelnatrium und 600 T. Wasser bei 90°—100° reduzieren, die rote Base filtrieren, in heißer verdünnter Salzsäure lösen und mit Soda fällen. Sch.-P. über 300°, löslich wie [3020].

10. Thiodinaphthyloxyd



Unsubstituiert 3025

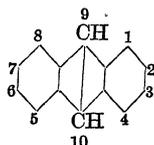
3025 **DRP. 64 816**

Thio-2-naphthol (Ber. 21, 260) in Natronlauge lösen, filtrieren, kalt mit Kaliumferricyanidlösung versetzen. Den Niederschlag filtrieren, gut waschen, bei 50°—60° trocknen. Orangefarbig, in Wasser und Natronlauge unlöslich, in Sprit schwer, in den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Anthracen.

I. Ein Anthracenring im Molekül.

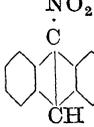
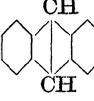
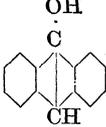
A. Anthracen

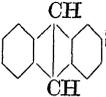
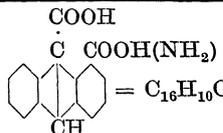
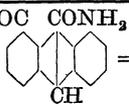
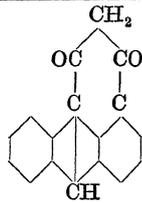


a) Anthracenring ohne, mit ein und zwei Substituenten.

Anthracenreinigung 3026—3034 9 NO ₂ 3035 2 NH ₂ 3036 1 NH ₂ 3037 9 OH(OR) 3038—3040 1 (2) SO ₃ H 3041—3043 9 Cl—10 Cl 3056 2 CH ₃ —1 CO·CH ₂ ·COCl 3046 1 COOH—9 COOH 3044	1 COOH—9 CONH ₂ 3045, 3576 [1 H—9 CO·CH ₂ OH] Anhydr. 3046 [1 COOH—9 CONHH] Anhydr. 3576 2 CH ₃ —9 OH 3039 2 NH ₂ —6 NH ₂ 3036 NH ₂ —9 OH 3039 9 O(H)—10 OH(OR) 3047 SO ₃ H—SO ₃ H 3048, 3049
--	--

3026	DRP. 12 933	Anthracen = C ₁₄ H ₁₀ = 178. Gewinnung aus Teer.
3027	DRP. 38 417 E. P. 10 695/86	Hochprozentig erhaltbar aus Gemengen mittels Ölen, Fetten usw.
3028	DRP. 42 053 E. P. 3785/87 Ch.-Ztg. 1888, 155	Reinigung mittels Pyridin, Anilin, Chinolin usw. mit oder ohne Benzolzusatz. Das Anthracen krystallisiert in der Kälte aus, Verunreinigungen und Carbazol bleiben in Lösung.
3029	DRP. 68 474 E. P. 5539/92 F. P. 220 621	Mittels flüssiger schwefliger Säure.
3030	DRP. 78 861	Reinigung durch Erwärmen mit Aceton auf 60°, filtrieren, waschen. Der Gehalt steigt von 34—35% auf 82%.
3031	DRP. 111 359 E. P. 7868/99 F. P. 287 935 — Vgl. DRP. 113 291	Rohanthracen schmelzen, partiell krystallisieren lassen, die Krystalle zur Entfernung des Carbazols bei 260° mit Ätznatron verschmelzen, und dem carbazolfreien Anthracen mit Benzol das Phenanthren entziehen.

3032	DRP. 122 852 A. P. 685 895 E. P. 14 462/00 F. P. 302 998	Durch Einleiten von Salpetrigsäuregas die Nitrosocarbazole herstellen und diese mit Benzol extrahieren. — In ähnlicher Weise arbeitet man mit Benzol nach DRP. 141 186 .
3033	DRP. 164 508 F. P. 349 337	Eine Lösung des Rohanthracens z. B. in Solventnaphtha mit Schwefelsäure behandeln, die die Verunreinigungen enthaltende Schwefelsäureschicht abtrennen und das Lösungsmittel verdampfen.
3034	DRP. 178 764 Lösungsmittel (p-Toluidin, Pyridin usw.) und Abschleudern des auskrystallisierenden Reinanthracens nach Erkalten der Lösung.	Destillieren des mit Ätzalkali verschmolzenen Rohanthracens im Vakuum, Aufnehmen des Destillates mit einem heißen, hochsiedenden Lösungsmittel (p-Toluidin, Pyridin usw.) und Abschleudern des auskrystallisierenden Reinanthracens nach Erkalten der Lösung.
3035	DRP. 127 399 Ber. 13, 1584; 34, 219	<div style="text-align: center;">  Mesonitroanthracen = $C_{14}H_9NO_2 = 223$. </div> <p>40 T. Anthracen mit 20—30 T. Nitrobenzol (oder Eisessig) anrühren, gekühlt mit genau 1 Mol. Salpetersäure (5,9 T. 60-prozentige S.) auf 30°—40° erwärmen. Die erhaltene gelbe Lösung entweder 1. in Wasser gießen, das gelbliche, zähe Zwischenprodukt von der Mutterlauge getrennt mit verdünnter Natronlauge erwärmen und das lockere Pulver der Nitroverbindung filtrieren. Oder 2. mit 2—5 T. konz. Schwefelsäure gelinde erwärmen und kalt das krystallinische Nitroanthracen filtrieren. Oder 3. kalt mit 10 T. konz. Salzsäure versetzen, nach einigen Stunden die weißen Krystalle des Anthracennitrochlorides abpressen (aus Benzol Nadeln vom Sch.-P. 163°) und ohne Trocknung mit 23 T. Natronlauge (10%) kalt oder gelinde warm digerieren, den gelben Brei der Nitroverbindung absaugen und waschen.</p>
3036	Anm. C. 20 445, Kl. 12 q 12. 2. 12 Elektron A. P. 1 028 521 E. P. 3513/12 F. P. 440 129	<div style="text-align: center;">  2-Aminoanthracen = $C_{14}H_{11}N = 193$. </div> <p>2-Aminoanthrachinon oder sein alkalilösliches Reduktionsprodukt in alkalischer Lösung bis zur Alkaliumlöslichkeit mit Zink behandeln, z. B. mit 2 T. Zinkstaub und 10 T. Ammoniak unter Rückfluß kochen. Es resultieren kanariengelbe Krystalle des 2-Anthramins. — Ebenso aus 2, 6-Diaminoanthrachinon das 2, 6-Diaminoanthracen vom Sch.-P. 275°.</p>
3037	Anm. C. 24 071, Kl. 12 q 12. 11. 13 Weiler-ter Meer	1-Aminoanthracen und 1-Aminodihydroanthracen: 1-Nitro- oder 1-Aminoanthrachinone oder deren Abkömmlingen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung unter Druck bei Temperaturen über 100° reduzieren.
3038	DRP. 172 930 A. P. 795 751 E. P. 1817/05 F. P. 355 929 Ber. 20, 2470; 20, 1854 Hydroanthranol: J. pr. 23, 146	<div style="text-align: center;">  Anthranolderivate = $C_{14}H_{10}O = 194$. </div> <p>100 T. Anthranol in 300 T. Schwefelsäure (62°) eintragen, mit 15 T. Benz- bzw. 10 T. Paraldehyd 24 St. bei 30°—35° rühren, in Wasser gießen, das Benzaldehydprodukt ausäthern, Dampf einleiten und den Rückstand aus Sprit umkrystallisieren. Hellgelbe Nadeln vom Sch.-P. 113°. Das Paraldehydprodukt scheidet sich direkt in braunen Flocken aus. In Schwefelsäure rot bzw. rotbraun löslich. Die Konstitution der indifferenten Körper ist unbekannt.</p>
3039	DRP. 201 542	In eine Lösung von 100 T. Anthrachinon in 1500 T. Schwefelsäure (66°) allmählich bei höchstens 30°—40° 25 T. Aluminiumpulver oder 35 T. Kupferpulver eintragen, die schließlich farblose Lösung in 10 000 T. Wasser gießen, aufkochen, Anthranol filtrieren, waschen und aus Eisessig + etwas Aluminium und Salzsäure umkrystallisieren. — Ebenso aus Aminoanthrachinon Aminoanthranol , ferner wurden β-Methylanthranol , β-Methylaminoanthranol , 1, 5-Dichloranthranol und 1-Amino-2, 4-dibromanthranol dargestellt. In Schwefelsäure, Eisessig oder Pyridin sind die Körper meist gelb bis braun löslich.

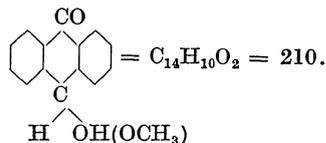
3040	DRP. 249 124 A. P. 999 062 E. P. 1728/11 F. P. 426 994 — Ber. 20, 1854 DRP. 201 542	50 T. feinverteiltes Anthrachinon mit 10 T. Eisen und 1000 T. Eisenchlorürlösung auf 200° und höher erhitzen, bis sich eine Probe in Natronlauge gelb löst, kalt absaugen, waschen, den Rückstand in Natronlauge lösen und in Salzsäure einfiltrieren. — Auch in essigsaurer Lösung erhaltbar, dann jedoch am Rückflußkühler kochen; in diesem Falle kann die erhaltene Anthranollösung mit Eisenchloridlösung gleich weiter zu Dianthron verarbeitet werden.
3041	DRP. 72 226 E. P. 1280/93 F. P. 227 296 und 2 Zus.	Anthracenmonosulfosäure  $= C_{14}H_{10}SO_3 = 258.$
3042	DRP. 77 311	100 T. Anthracen (80%) + 140 T. Natriumbisulfat innigst gemischt 5–6 St. auf 140°–150° erhitzen, verdünnen, filtrieren. In der Mutterlauge sind Disulfosäuren.
3043	DRP. 251 695 E. P. 3318/12 F. P. 446 918 — Ann. 212, 43 Ber. 8, 246 J. pr. 2, 225	300 T. Anthracen in 600 T. Eisessig unter guter Kühlung mit 200 T. Schwefelsäurechlorhydrin versetzen, schnell auf 95° erhitzen, 5 St. halten, die hellolivgrüne Lösung in 5000 T. Wasser gießen und aussalzen. Das Produkt mit 4500 T. Wasser aufkochen, filtrieren und im Filtrat die Anthracen-1-sulfosäure mit 120 T. Kochsalz aussalzen. Durch Extraktion des Rückstandes mit sehr viel Wasser gewinnt man die Anthracen-2-sulfosäure (Ber. 28, 2258). — Statt Schwefelsäurechlorhydrin sind auch 250 T. Oleum (20%) auf 200 T. Anthracen und 500 T. Eisessig verwendbar. Ausbeute: 50% α -, 30% β -Verbindung.
3044	DRP. 280 092	Anthracen-1, 9-dicarbonssäure  $= C_{16}H_{10}O_4 = 266.$
3045	DRP. 282 711 — Ber. 45, 2088	Anthracendicarbonssäuremonamid  $= C_{16}H_{11}NO_3 = 265.$ Aceanthrenchinonmonoxim mit Eisessig und Essigsäureanhydrid ⁹ kochen, Chlorwasserstoffgas einleiten.
3046	DRP. 275 248 — Ber. 45, 2090 Ann. 373, 302	1, 9-Malonylanthracen  $= C_{17}H_{10}O_2 = 246.$ 10 T. feinverteiltes Anthracen in 100 T. Schwefelkohlenstoff suspendieren, unter Eiskühlung 25 T. Malonylchlorid zusetzen und je 2 Partien je 15 T. gepulvertes Aluminium.

chlorid eintragen. Schwarze Masse nach längerer Zeit mit Eiswasser zersetzen, Salzsäure zugeben, Schwefelkohlenstoff abdestillieren. Das bordeauxrote Produkt löst sich in Schwefelsäure (66°) carminrot mit starker Fluorescens. — Oder: Man trägt 20 T. Malonylchlorid und dann 20 T. Aluminiumchlorid in eine Suspension von 20 T. 2-Methylantracen in 300 T. Trichlorbenzol ein, rührt 2 St. bei gewöhnlicher Temperatur, erwärmt auf 50°, läßt 12 St. bei dieser Temperatur stehen, verdünnt, setzt etwas Salzsäure zu, leitet Dampf ein, löst den Rückstand in Natronlauge, filtriert und fällt das **Malonylmethylantracen** mit Säure aus. Rotbraunes, in Schwefelsäure bordeauxrot lösliches Pulver.

3047 **DRP. 250 075**

Ann. 379, 37;
379, 73;
323, 236

Oxanthron und seine Äther

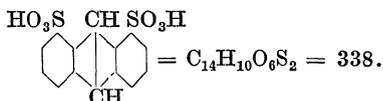


3,4 T. Anthracen in 200 T. Aceton lösen, mit 200 T. Eiswasser fällen, 6,4 T. Brom einrühren, wobei sich vermutlich Anthracen-9, 10-dibromid bildet, und aus der klaren Lösung mit viel Wasser das Oxanthron fällen. Aus Benzol gelbliche Nadeln. — In Eisessiglösung entsteht mit Chlor ebenso **Anthrahydrochinon**, in Eisessiglösung mit Brom in Methylalkohol **Methoxyanthron (Oxyanthronmethylether)** vom Sch.-P. 102°. — Ferner erhaltbar durch Kochen von **Bromanthranol** (richtiger **Bromanthron**, nach Ber. 20, 2437 durch Bromieren von Anthranol in Schwefelkohlenstofflösung erhaltbar) mit Wasser, bis der Niederschlag alkalilöslich, also Oxanthron geworden ist.

3048 **DRP. 76 280**

Zusatz zu
DRP. 72 226
und Zusatz
DRP. 73 961

Anthracendisulfosäure



Sulfierung wie nach [3041], jedoch mit der 4—5-fachen Menge Schwefelsäure (53 bis 58%) bei 140°—150°. 30—40% des Anthracens werden in Disulfosäure verwandelt, daneben entsteht etwas Monosulfosäure.

3049 **DRP. 73 961**

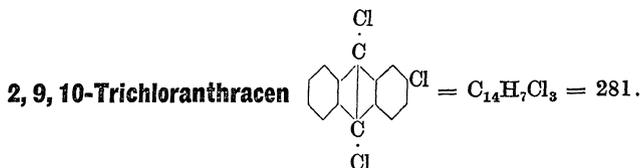
Zus. DRP. 72 226

Mutterlaugen der Monosulfosäure [3041] mit Salzsäure (15%) ansäuern, im Autoklaven 5 St. unter 12—15 Atm. Druck auf 210°—215° erhitzen. Filtrieren, Filtrat konzentrieren, mit 30% Kochsalz fällen, Niederschlag aus Wasser krystallisieren, wässrige Lösung mit Bariumchlorid fällen: Ba-Salze der den beiden Anthracenchinonsulfosäuren α und β (1,8 und 1,5) entsprechenden Anthracensulfosäuren. Mit heißem Wasser behandeln: Salz der γ -Säure bleibt ungelöst, jenes der neuen β -Säure in Lösung. Krystallisiert aus heißem Wasser völlig rein $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba$ mit 2 aq, die es bei 110°—120° völlig verliert; an der Luft nimmt es wieder 2 aq auf. Na-, Ca-, Mg-Salze leicht, Pb-Salz schwer löslich. — Man kann auch das Sulfierungsgemisch [3041] in kochendes Salzwasser laufen lassen, warm filtrieren, die Laugen mit Kalk entfärben, bis zur Krystallisation des Kochsalzes eindampfen, kalt filtrieren, aus sehr wenig Wasser krystallisieren, erhaltenes Gemisch der beiden Säuren über die Ba-Salze trennen. γ -Disulfosäure bildet sich nur in geringen Mengen (Flavopurpurin), jene für Anthrapurpurin ist das Hauptprodukt.

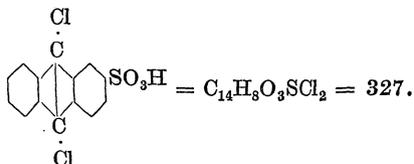
b) Anthracen mit drei und mehr Substituenten.

(Anthracen mit Benzolresten).

9 H ₂ —10 H ₂ —1 NH ₂	3037	2 Br—4 Br—1 NH ₂ —9 OH	3039
2 Cl—9 Cl—10 Cl	3050	Cl—Cl—SO ₂ Cl—SO ₂ Cl	3058
1 Cl—5 Cl—9 OH	3039	1 OH—4 OH—9 OH—10 OH	3059
9 Cl(Br)—10 Cl(Br)—2 SO ₃ H	3051, 3052	Cl—Cl—Cl—Cl—Cl	3060
2 Cl—[1 COOH—9 COOH] Anhydr.	3044	Cl—Cl—Cl—Cl—Cl—Cl	3060
2 CH ₃ —1 COOH—9 COOH	3044	Cl—Cl—Cl—Cl—Cl—Cl—Cl	3061, 3062
2 CH ₃ —NH ₂ —9 OH	3039	Cl—Cl—Cl—Cl—Cl—Cl—Cl—Cl	3061, 3062
1 OH—8 OH—9 OH	3053, 3054		
1 Cl—3 Cl—9 Cl—10 Cl	3055		
9 Cl—9 Cl—10 Cl—10 Cl	3056, 3072	9: N·C ₆ H ₅ —10: N·C ₆ H ₅	3063
2 Cl—3 Cl—9 Cl—10 Cl	3056	2 CO·C ₆ H ₄ ·COOH	3064
9 Cl—10 Cl—9 NO ₂ —10 HO	3057		

3050 **DRP. 292 356**

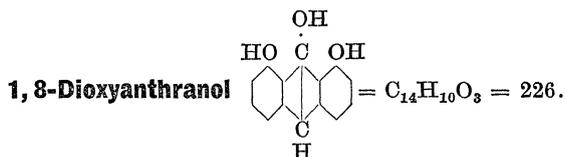
247 T. 9, 10-Dichloranthracen in 500 T. Nitrobenzol und 150 T. Sulfurylchlorid 5 bis 6 St. im Wasserbade erwärmen, Produkt aus Benzol umkrystallisieren.

3051 **DRP. 260 562**
E. P. 3318/12
F. P. 446 918**Mesohalogenanthracen- β -monosulfosäure**

100 T. Dichloranthracen in 1000 T. Chloroform bei 30° langsam mit 50 T. Chlorsulfonsäure versetzen, 4 St. bei 40° rühren und kalt absaugen. Es entsteht fast reine 2-Verbindung, ein gelbes, in Wasser leicht, mit blauer Fluorescenz lösliches Pulver. — Ebenso **Dibromanthracen- β -monosulfosäure**. — Auch in Monohydratlösung (300 T.) mit Chlorsulfonsäure (50 T.) ausführbar.

3052 **DRP. 292 590**

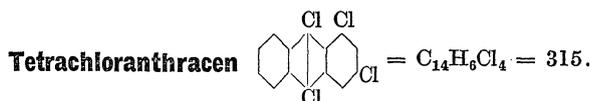
50 T. 9, 10-Dichloranthracen in 180 T. Nitrobenzol suspendieren, bei 10°—15° allmählich 100 T. Oleum (20%), die mit 75 T. Nitrobenzol verdünnt wurden, zusetzen, einige Stunden rühren, bis eine Probe in Spirit völlig löslich ist, Nitrobenzol abtreiben und die Sulfosäure als schwerlösliches Na-Salz aussalzen.

3053 **DRP. 296 091**
Ind. Ges. Mülhaus.
75, 415

5 T. 1, 8-Dioxyanthrachinon in 100 T. kochendem Eisessig mit 8 T. Zinkstücken und allmählich mit 10—15 T. konz. Salzsäure versetzen und kochen, bis das Spektrum einer in konz. Schwefelsäure gelösten Probe kein Ausgangsmaterial mehr anzeigt. Bis zur Trübung mit heißem Wasser versetzen, filtrieren, das kalt auskrystallisierende Anthranol aus Benzol umkrystallisieren. Sch.-P. 178°—180°. Nach

3054 **Zus.**
DRP. 305 886

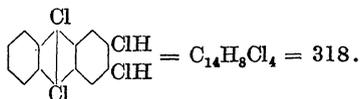
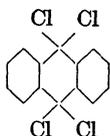
verwendet man an Stelle der Oxyanthrachinone ihre Alkaliäther, die nach [3128, 3136, 3279] aus 1-Nitro- bzw. 1, 8-Dinitroanthrachinon durch Kochen mit alkoholischer Lauge sehr glatt entstehen.

3055 **DRP. 282 818**

389 T. Dichloranthracentetrachlorid (Ber. 19, 1108) mit einer Lösung von 20—100 T. benzylsulfanilsäurem Natrium in 400 T. Wasser anrühren, 1383 T. Natronlauge (40°) zusetzen und 4—6 St. unter Ersatz des verdampfenden Wassers auf 90°—110° erhitzen. Nach dem Absaugen soll man ein Filtrat von 35°—40° B ϵ starker Natronlauge erhalten, die von neuem verwendet wird. Filtrerrückstand mit Wasser auskochen und das zurückbleibende **1, 3, 9, 10-Tetrachloranthracen** trocknen.

3056 **DRP. 283 106**
Ber. 10, 376

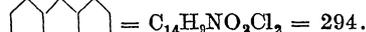
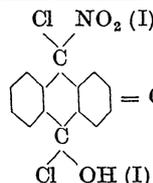
Tetrachlordihydroanthracen



247 T. 9, 10-Dichloranthracen in 1500 T. trockenem, spritfreiem Chloroform suspendieren und bei 2° bis zur Sättigung Chlor einleiten. Das erhaltene **9, 9, 10, 10-Tetrachlordihydroanthracen** schmilzt bei 180°. Chloriert man 178 T. Anthracen, in 400 T. Benzol suspendiert, zunächst bei 15°—20°, solange Chlorwasserstoff entweicht und chloriert den erhaltenen Brei von **9, 10-Dichloranthracen** bei 60° Innentemperatur bis zur klaren Lösung weiter, so erhält man farblose Krystalle des **2, 3, 9, 10-Tetrachlordihydroanthracens** vom Sch.-P. 139°—140°.

3057 **DRP. 296 019**

9, 10-Dichloranthracenderivate



2 T. 9, 10-Dichloranthracen in 4 T. Eisessig gelöst, zwischen 15° und 18° mit 1 T. Salpetersäure (1,43) versetzen. Das farblose Additionsprodukt (I) geht beim Stehen mit konz. Schwefelsäure oder beim Erhitzen in Anthrachinon über. — Ebenso erhält man **2-Chloranthrachinon** aus 2, 9, 10- und **1, 3-Dichloranthrachinon** aus 1, 3, 9, 10-Tri- bzw. Tetrachloranthracen.

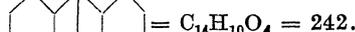
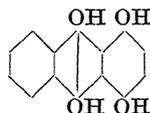
3058 **DRP. 281 911**

Dichloranthracendisulfosäurechlorid: 1 T. Anthrachinon mit

4 T. Chlorsulfonsäure 16 St. im Wasserbad erwärmen, gelben Krystallbrei kalt absaugen, mit konz. Schwefelsäure, dann mit Wasser waschen, trocknen. Aus Nitrobenzol gelbe Nadeln, Sch.-P. 278°, in Schwefelsäure kaum, in Oleum (38%) grün löslich, liefert mit kochender Natronlauge verseift das Na-Salz einer in Wasser blauviolett, in Schwefelsäure türkisblau fluoreszierenden, in Oleum (40%) grün löslichen Sulfosäure.

3059 **DRP. 183 332**
Zusatz zu
DRP. 148 792

1, 4, 9, 10-Tetraoxyanthracen



10 T. 2, 4-Dinitro-1-oxyanthrachinon mit 60 T. Zinnchlorür und 120 T. konz. Salzsäure warm reduzieren, 8 St. unter Rückfluß weiterkochen, kalt verdünnen und das **Leukoehinizarin** filtrieren. (Die β-Aminogruppe wird abgespalten.) Ebenso die Produkte aus Tetranitroanthrachinon- und -chryszin.

3060 **DRP. 282 818**

Penta- und Hexachloranthracen.

460 T. Dichloranthracenhexachlorid bzw. -octochlorid mit der alkalischen Lösung von benzylsulfanilsäurem Natrium 8 St. auf 100° bzw. 110° erhitzen, Produkte aus Chloroform umkrystallisieren. Sch.-P. 170°—180° bzw. 225°. In Schwefelsäure oder Oleum (20%) heiß violettgrau, bzw. schwach erwärmt blau, heiß violett löslich. — Über **Dibromanthracentetramid** siehe Ber. 37, 4706.

3061 **DRP. 284 790**

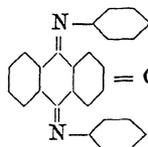
Dichloranthracenhexa- und -octochlorid $C_{14}H_8Cl_8 = 460.$

182 T. Anthracen (98%) in 1300 T. Tetrachlorkohlenstoff suspendieren, 1 T. Jod zusetzen, dann bei 15°—20° bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung, schließlich bei 70° chlorieren und, wenn das gebildete 9, 10-Dichloranthracen in Lösung gegangen ist, unter Eiskühlung weiter Chlor einleiten, bis keine Gewichtszunahme mehr erfolgt. Absaugen, mit etwas Tetrachlorkohlenstoff und Äther waschen und das unlöslich zurückgebliebene, farblose **Dichloranthracenoctochlorid** $C_{14}H_2Cl_{10}$ vom Sch.-P. 280° aus Nitrobenzol umkrystallisieren. Die Lösung völlig eindampfen, aus dem harzigen Rückstand mit Dampf die Reste des Lösungsmittels entfernen und das bei 90°—95° schmelzende **Dichloranthracenhexachlorid** $C_{14}H_8Cl_8$ abscheiden. Durch Erhitzen des Octochlorides für sich oder mit Alkalien erhält man unter Salzsäureabspaltung zwei isomere **Hexachloranthracene** vom Sch.-P. 280° bzw. 225°. Nach

3062 **Zus. DRP. 289 133** arbeitet man wie oben, jedoch z. B. mit 1000 T. Sulfurylchlorid statt Tetrachlorkohlenstoff auf 247 T. 9, 10-Dichloranthracen, in Gegenwart von 2 T. Jod im lebhaften Chlorstrom bei 60°—65°, kühlt dann stark ab und leitet weiter Chlor ein, solange sich der entstehende Niederschlag noch vermehrt. — Auf dem Filter reines Octo- aus dem eingedampften Filtrat rohes Hexachlorid. Beide mit warmem H₂O reinigen.

3063 **DRP. 148 079**

N-haltige Anthrachinonderivate

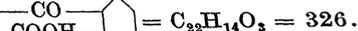
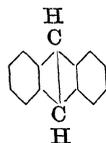


Wie [3452]. — Z. B.: 10 T. Anthrachinon in 200 T. Anilin (p-Toluidin) lösen, mit 10 T. Zinnchlorür und 10 T. Borsäure kochen, nach etwa 5—6 St. kalt in verdünnte Salzsäure gießen und die gelbgrünen Flocken filtrieren und waschen. Zwei Körper: A, in Pyridin schwer löslich, kristallisiert mit Krystall-Pyridin, ist in Schwefelsäure farblos mit blauer Fluorescenz löslich; sonst wie [3452]. Mit Anilin weiterbehandelt entsteht der Körper B, der in Pyridin leicht löslich ist und dessen Fluorescenz in schwefelsaurer Lösung auch bei längerem Erwärmen nicht verschwindet. A enthält 1, B 2 Mol. Anilin.

3064 **DRP. 193 961**

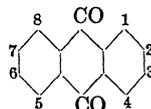
Lit. wie [2812]

Anthracoylbenzoesäure



Wie [2812] aus 50,4 T. Phthalsäure, 90 T. Anthracen, 200 T. Benzol und 100 T. Aluminiumchlorid durch bloßes 24-stündiges Rühren.

B. Anthrachinon



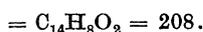
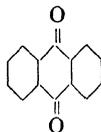
1. Anthrachinon ohne und mit einem Substituenten.

a) Substituent: Hal. oder mit C beginnend.

Anthrachinonabscheidung u. -reinigung	2 C : Br ₃ (Cl ₃)	3094
23, 648, 3065—3079	2 CH : CH-COOH	3095, 3173
1 Cl(Br)	2 CHO	1371, 3096, 3097
2 Cl(Br)	1 (2) CN	3100, 3103
3057, 3081—3094, 3185	1 COOH	3044
7 Cl	1 (2) (3) COOH(R)	3096, 3102, 3103
2 J	2 COO-CH ₂ -COOH(R)	3104
2 CH ₂ -Br(Cl)		
2 CH-Br ₂ (Cl ₂)		
3086, 3094, 3096		

3065 **DRP. 4570**

Anthrachinon



Oxydation des Anthracens mit chromsaurem Kali und Salzsäure und Regeneration des Chroms aus den Laugen mittels Weldonschlamm. Die Reinigung erfolgt nach

DRP. 137 495

durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder Anilin.

3066 **DRP. 160 104**

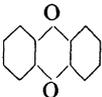
DRP. 149 801
DRP. 157 123

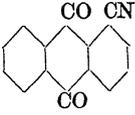
Abspaltung der SO₃H-Gruppe aus 10 T. anthrachinon-1-sulfosaurem Kali (1, 5- oder 1, 8-disulfosaurem Kalium oder auch 1, 8-Nitro- bzw. 1, 5-Aminosulfosäure) durch Erhitzen mit 100 T. Schwefelsäure (60°) und 0,5 T. Mercurosulfat 2—3 St. auf 180°—200°. Man gießt in Wasser bzw. läßt auskrystallisieren und erhält so Anthrachinon- bzw. **1-Nitro-** und **1-Aminoanthrachinon**.

3067	DRP. 215 335 Zusatz zu DRP. 207 170	Erhitzen von 1 T. Anthracen mit 2 T. der aus schwach basischem Zinkoxyd und Stickoxyden gebildeten Verbindung im Luft- oder Sauerstoffstrom auf 250°—350°. Anthrachinon sublimiert über.
3068	DRP. 234 289 E. P. 16 312/09 — DRP. 215 335 E. P. 16 312/09 Ber. 9, 668	Einwirkung von Stickoxyden (Stickstoffdioxyd) auf Anthracen über 100°, am besten bei 200°. Das erhaltene Stickmonooxyd wird oxydiert und wieder verwendet. Unter 100° entstehen Nitroanthracene. Nach
3069	Zus. DRP. 254 710	wird das Anthracen vor Behandlung mit Stickstoffdioxyd bei 100° bis 200° zur Vermeidung der Bildung verunreinigender Nitroverbindungen mit Asbest- oder Bimssteinpulver gemischt. — Nach
3070	DRP. 256 623	setzt man zur Bindung der entstehenden salpetersauren Metalle oder Metalloxyde z. B. Zinkstaub oder Bleioxyd zu, wodurch zugleich die Reaktionstemperatur auf 100° und weniger herabgesetzt wird. — Nach
3071	DRP. 268 049 A. P. 1 083 051 — Ber. 13, 1584	trägt man 25 T. Anthracen bei 15° in ein Gemisch von 100 T. Nitrobenzol und 30 T. Stickstoffdioxyd ein, läßt einige Stunden stehen, heizt langsam auf 100°, kühlt nach Beendigung der Stickstoffentwicklung ab und filtriert das Anthrachinon.
3072	Anm. M. 46 377, Kl. 12 o 30. 5. 12 Meyer	Aus Anthracen mit neutralen oder sauren Lösungen von Ferrisalzen über 100°. Die entstehenden Ferrosalze werden mit Luftsauerstoff unter Zusatz von Nitrit als Katalysator regeneriert. — Nach einer anderen Anmeldung [F. 35 563, Kl. 12 o, Höchst] behandelt man 9, 9, 10, 10-Tetrachlordihydroanthracen (durch Chlorierung von Anthracen in gut gekühltem Chloroform erhalten) mit Verseifungsmitteln.
3073	DRP. 273 318	182 T. Anthracen (98%) mit 10 000 T. Essigsäure (5%), 106,5 T. Natriumchlorat und Eisenchlorid (entsprechend 108 T. Fe ₂ Cl ₆) 3 St. offen kochen. Das Eisenchlorat wirkt ohne Überträger. Nach
3074	Zus. DRP. 273 319	verwendet man Erdalkalichlorate und andere in 2- und 3-wertiger Form auftretende Metalle.
3075	DRP. 277 733	Gemenge von 20 T. Anthracen, 80—100 T. Bittersalz und 25 T. Natriumnitrat auf 210° erhitzen, auf 120° abgekühlt 70 T. Wasser zusetzen, abermals langsam auf 210° erhitzen, das Verfahren evtl. wiederholen und bei 290° bis 300° das Anthrachinon sublimieren. — Nach E. P. 5514/1915 oxydiert man Anthracen in Lösung oder Suspension mit ozonisierter Luft.
3076	DRP. 283 213	117 T. Anthracen (85%) in 300 T. Nitrobenzol (oder Eisessig, Chlorbenzol, Trichlorbenzol usw.) suspendieren, bei 20° 460 T. Salpetersäure (31%) zulaufen lassen, mehrere Stunden auf 35° erwärmen. Filtrieren, 392 T. unverbrauchte Salpetersäure von 13,4° Bé abscheiden, das Nitrobenzolfiltrat mit 50 T. Salpetersäure (48°) auf 105° erhitzen, bis die bei 50° beginnende Entwicklung roter Dämpfe aufhört. Das Produkt ist sehr rein. — Oder man arbeitet nach
3077	Zus. DRP. 284 084	117 T. Anthracen (85,5%) in 300 T. Nitrobenzol suspendieren, bei 30° innerhalb 3 St. die Lösung von 15 T. Quecksilber in 460 T. Salpetersäure (31%) einfließen lassen, 3 St. bei 35° rühren, filtrieren, Salpetersäure abtrennen und in die Nitrobenzollösung einen starken Chlorstrom einleiten, während gleichzeitig in 20 Min. auf 100° erwärmt wird. Temperatur steigt spontan auf 110°—120°. Statt Chlor können auch Braunstein, Stickoxyde und andere Oxydationsmittel verwendet werden. Nach
3078	Zus. DRP. 284 083	arbeitet man wie in [3076] bei Gegenwart von Quecksilbersalzen, oxydiert zur Zerstörung organischer Quecksilberverbindungen nach beendeter Reaktion mittels Chlor und erreicht so, auch bei minder reinen Anthracensorten, daß Nitrierungen der äußeren Kerne nur in geringem Maße eintreten. Nach
3079	DRP. 284 179	leitet man in eine Suspension von 109,5 T. Anthracen (91,3%) und 10 T. Quecksilbernitrat in 400 T. Nitrobenzol unter Kühlung 1½ St. Stickstoffdioxyd ein, erwärmt nach 12-stündigem Stehen 1½ St. auf 100° und rührt bei 100° bis 110° Öltemperatur 8 St. weiter. Kalt absaugen, mit Nitrobenzol und Petroläther waschen, trocknen, entweder mit verdünnter Salpetersäure auskochen oder kurze Zeit in der Wärme Chlor einleiten. 100 T. Anthracen geben so 109—115 T. Anthrachinon.

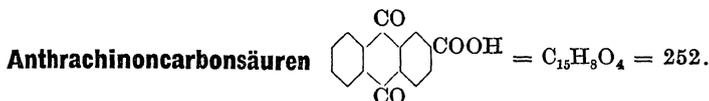
3080	DRP. 292 681	300 T. wässriger Anthracenpaste (30%), 1000 T. Wasser, 250 T. Ammoniak (25%) und 5 T. Kupferoxyd, in einer Bombe gut gemengt unter Druck mit der für 3 Atome Sauerstoff berechneten Sauerstoffmenge oder der entsprechenden Luftmenge unter Röhren 20 St. auf 170° erhitzen. Das so erhaltene rohe Anthrachinon schmilzt bei 280°.
3081	DRP. 131 538	Halogenanthrachinone. 20 T. Monoaminoanthrachinon in 200 T. Salzsäure (15°) als feine Paste mit 12,5 T. Nitrit diazotieren, die abgesaugte Diazoverbindung mit verdünnter Salzsäure rühren und kalt in eine Lösung von 7,5 T. Kupferchlorür in 300 T. Salzsäure (15°) einfließen lassen. Wenn die Stickstoffentwicklung beendet ist, das abgeschiedene α -Chloranthrachinon filtrieren. Aus Toluol kaum gefärbte, in Schwefelsäure braungelb, in Nitrobenzol oder Eisessig leicht, in Sprit schwer lösliche Nadeln. — Ebenso in 200 T. Schwefelsäure (66°) lösen, diazotieren, die Diazolösung mit so viel Eis versetzen, daß die Diazoverbindung in gelben Krystallen ausfällt, nach 2 St. absaugen, mit 200 T. Bromwasserstoff (15°) zur Paste rühren und wie oben weiterbehandeln. Aus Nitrobenzol umkrystallisieren. — Das Monobromanthrachinon ist in Schwefelsäure gelb löslich.
3082	DRP. 75 288 Ann. 233, 238	0,1 T. Phthalsäureanhydrid in 1 T. Chlorbenzol lösen, heiß Aluminiumchlorid in kleinen Mengen eintragen, solange Chlorwasserstoff entweicht. Nach einigen Stunden kalt in Wasser gießen, ausgefallenes Aluminiumsalz der Chlorbenzoylbenzoesäure mit kochender Sodaauslösung zerlegen, Na-Salzlösung von der Tonerde filtrieren, Filtrat mit Schwefelsäure fällen, Niederschlag mit heißem Wasser auskochen, Rückstand aus Benzol umkrystallisieren. Glänzende Krystalle, Sch.-P. 147°—148°. In Sprit und Äther, auch kalt, leicht löslich, in Schwefelsäure gelb löslich. Zur Ringschließung 1 T. der Säure mit 10 T. Schwefelsäure (66°) einige Stunden auf 100°—160° erhitzen, in Wasser gießen, filtrieren, mit Wasser, dann mit Sodaauslösung, dann wieder mit Wasser waschen, trocknen, das β -Chloranthrachinon zur Reinigung in Benzol lösen, filtrieren, Filtrat mit Sprit fällen. Gelbe Nadeln, Sch.-P. 204°.
3083	DRP. 205 195 E. P. 1822/08 F. P. 386 599	In 20 T. anthrachinon- α -sulfosaures Kali + 1500 T. Wasser + 60 T. Salzsäure (20°) bei 100° Chlor einleiten, bis die Abscheidung des α -Chloranthrachinons beendet ist. — Ebenso β -Chloranthrachinon. — Aus 20 T. 1, 5-anthrachinondisulfosaurem Natrium, 400 T. Wasser, 40 T. Salzsäure (20°) und einer Lösung von 40 T. chlorsaurem Natrium in 300 T. Wasser erhält man ebenso bei 100° 1, 5-Dichloranthrachinon , aus 10 T. 1, 5-anthrachinondisulfosaurem Natrium, 12 T. Brom und 40 T. Wasser in 10 St. unter Druck bei 190° nach dem Auskochen des Rohproduktes mit 500 T. Wasser 1, 5-Dibromanthrachinon . — Ebenso aus dem K-Salz der α -Anthrachinonmonosulfosäure das α - Monobromanthrachinon . — Unter anderen Bedingungen wird nur eine SO ₂ H-Gruppe ausgetauscht [3204].
3084	DRP. 267 544 F. P. 446 323	16 T. K-Salz der 1-Anthrachinonsulfosäure und 35 T. Thionylchlorid 6 St. unter Druck auf 170° erhitzen, Schwefeldioxyd abblasen, das 1-Chloranthrachinon in heißem Wasser lösen, filtrieren, den Rückstand in verdünnter Natronlauge erwärmen und so reinigen. — Nach
3085	Zus. DRP. 271 681	tauschen auch Anthrachinondisulfosäuren und Nitroanthrachinonsulfosäuren mit Thionylchlorid die Sulfogruppen gegen Chlor aus, wobei Sulfochloride als Zwischenprodukte entstehen. Man erhält so 1, 5- und 1, 8-Dichloranthrachinon bzw. 1, 8- und 1, 5-Nitrochloranthrachinon aus den Alkalisalzen der 1, 5- (1, 8-)Anthrachinondisulfosäure bzw. 1, 8- (1, 5-)Nitroanthrachinonsulfosäure.
3086	DRP. 252 578 E. P. 28 166/11 DRP. 214 150	80 T. 1-Nitroanthrachinon in 400 T. Trichlorbenzol lösen, bei 160° bis 165° Chlor durchleiten und kalt die citronengelben Krystalle des 1-Chloranthrachinons absaugen. Aus 1-Nitro-2-methylanthrachinon erhält man bei derselben Behandlung nach Abdestillieren des Trichlorbenzols im Vakuum ein Gemenge von vorwiegend ω - Dichlor-2-methylanthrachinon neben ω - Mono- und ω - Trichlor-2-methyl-1-chloranthrachinon . — Ebenso 1, 5-Dichloranthrachinon aus 1, 5-Dinitroanthrachinon . — Analog reagieren nach
3087	Zus. DRP. 254 450	die 2-Nitroanthrachinone. So entstehen aus 2-Nitro-3-methylanthrachinon vorwiegend ω - Trichlor-3-methyl-2-chloranthrachinon neben ω - Dichlor-3-methyl-2-chloranthrachinon , die mit warmer Schwefelsäure unter Salzsäureentwicklung in ein mittels verdünnter Sodaauslösung leicht trennbares Gemisch von 2-Chloranthrachinon-3-carbonsäure (Sch.-P. 280°, Ber. 41, 3638) und

2-Chloranthrachinon-3-aldehyd (Sch.-P. 229°) übergehen. — Aus dem technischen Gemisch von 1, 6- und 1, 7-Dinitroanthrachinon erhält man durch Aufnahme des Chlorierungsgemenges mit Ligroin die hellgelben Krystalle eines Körpers $C_{14}H_5O_2Cl_2$, der bei wiederholtem Umlösen aus Ligroin **1, 6-Dichloranthrachinon** vom Sch.-P. 202°—204° gibt.

3088	Anm. W. 37 551, Kl. 12 o 30. 9. 12 Wedekind	β -Diazoniumanthrachinonsulfat in Salzsäure suspendieren und bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 50°—60° chlorieren. — Nach einer anderen Anmeldung [W. 42 454] erhält man Chlor- und Bromanthrachinon aus den entsprechenden Anthrachinondiazoniumsalzen durch Erhitzen mit konz. Halogenwasserstoffsäuren.
3089	DRP. 284 976 Zusatz zu DRP. 267 544	Wie [3084] mit Anthrachinon- β -sulfochloriden, statt 1-Anthrachinonsulfosäure und Thionylchlorid. — Vgl. die Halogenisierung des Anthrachinons bei Gegenwart von Chlorsulfonsäure, nach einer Höchster Anmeldung (F. 28 542).
3090	DRP. 284 976 — Zusatz zu DRP. 267 544 F. P. 446 323	Anthrachinon-β-chlorderivate: 50 T. Anthrachinon- β -sulfochlorid und 50 T. Thionylchlorid 8 St. auf 220°—230° erhitzen, die Masse mit Wasser zersetzen, Rückstand in alkalischem Hydrosulfit lösen, mit Luft fällen, 2-Chloranthrachinon in 70—80% Ausbeute filtrieren. — Ebenso 2, 7-Dichloranthrachinon aus Anthrachinon-2, 7-disulfochlorid.
3091	DRP. 290 879 E. P. 5182/15	1-Chloranthrachinon: 1 T. 1-Oxyanthrachinon zur Entfernung der Feuchtigkeit mit 10 T. Nitrobenzol $\frac{1}{2}$ St. sieden, bei 150° 1 T. Phosphorpentachlorid eintragen, 3 St. unter Rückfluß kochen, Nitrobenzol abblasen, Produkt aus Eisessig umkrystallisieren. — Ebenso 1, 4-Dichloranthrachinon aus 4-Chlor-1-oxyanthrachinon und Phosphortri- bzw. -pentachlorid.
3092	DRP. 121 121 A. P. 631 607 E. P. 8051/99 F. P. 292 271 DRP. 106 227 DRP. 113 011 DRP. 113 292 DRP. 114 262 DRP. 114 840	Je 10 T. α - oder β -Anilidoanthrachinonmonosulfosäure in verdünnter oder konzentrierter wässriger Suspension mit 8, 12, 16, 32 T. Brom behandeln. Es entstehen stets verschiedene Körper, die sich in Wasser, Sprit, Schwefelsäure, mit oder ohne Borsäure oder Anilin verschiedenfarbig lösen. Ein Chloranthrachinon entsteht z. B. aus 10 T. p-Toluidanthrachinonsulfosäure, 2 T. Kaliumchlorat und 15 T. konz. Salzsäure.
3093	DRP. 224 982	2-Jodanthrachinon erhält man nach Ber. 40, 1696, ähnlich wie 2-Methyl-1-jodanthrachinon aus 2-Aminoanthrachinon herstellbar ist. Farblose, in Nitrobenzol leicht lösliche Nadeln vom Sch.-P. 170°.
3094	DRP. 216 715 A. P. 893 507 Ber. 8, 676; 10, 1886	<p style="text-align: center;">2-Methylantrachinone, seitenkettenhalogenisiert</p> <div style="text-align: center;">  $CH_2Br = C_{15}H_9O_2Br = 301.$ </div> <p>10 T. 2-Methylantrachinon und 8 T. Brom unter Druck 6 St. auf 170° erhitzen, verdünnen, das Produkt mit Sprit extrahieren. Im Rückstand bleibt Monobrom-2-methylantrachinon, das aus Eisessig umkrystallisiert wird. Sch.-P. 200°—202°. — Mit 16 T. Brom resultiert Dibrom-2-methylantrachinon. — Aus 2-Methylantrachinon und Chlor (einleiten bis zur Gewichtszunahme von 20—25%) erhält man bei 160° ein Gemenge von Mono- und Dichlorprodukt; pulvern, waschen, mit Sprit auskochen, der nur das Monochlorderivat löst, und den Rückstand aus Eisessig umkrystallisieren. Das erhaltene Dichlor-2-methylantrachinon, das auch mit 12 T. Sulfurylchlorid in 6 St. bei 170° entsteht, schmilzt bei 200°. — Aus 1-Chlor-2-methylantrachinon erhält man mit 7 oder 14 T. Brom unter denselben Bedingungen Mono- bzw. Dibrommethylchloranthrachinon, mit 24 T. Brom aus Methylantrachinon ein sehr schwer lösliches Tribrommethylanthrachinon.</p>

3095	DRP. 282 265	<p style="text-align: center;">Anthrachinonyl-2-akrylsäure</p> <div style="text-align: center;">  $\text{CH: CH-COOH} = \text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_4 = 278.$ </div> <p>5 T. Anthrachinon-2-aldehyd, 2,5 T. wasserfreies Na-Acetat und 30 T. Essigsäureanhydrid 1—1½ St. kochen, filtrieren, im Rückstand mit Salzsäure die schwerlösliche Säure abscheiden. Das Na-Salz krystallisiert gelb und ist in Wasser und Sprit schwer löslich.</p>
3096	DRP. 174 984	<p style="text-align: center;">Anthrachinonaldehyd</p> <div style="text-align: center;">  $\text{CHO} = \text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_3 = 236.$ </div> <p>10 T. ω-Dichlor-2-methylanthrachinon (erhalten durch Chlorieren von 2-Methylanthrachinon, Sch.-P. 200°) mit 100 T. Schwefelsäure (66°) 5—6 St. auf 130° erhitzen, bis in einer verdünnten, neutral gewaschenen Probe kein Halogen mehr nachweisbar ist, in Wasser gießen, den Niederschlag filtrieren, waschen und aus Sprit umkrystallisieren: 2-Anthrachinonaldehyd gibt oxydiert glatt Anthrachinon-2-carbonsäure. — Ebenso 1-Chloranthrachinon-2-aldehyd aus 10 T. ω-Dibrom-1-chlor-2-methylanthrachinon, 100 T. Schwefelsäure (66°) und 10 T. wasserfreier Borsäure 6—7 St. bei 130°, ferner 1-Oxy-4-bromanthrachinon-2-aldehyd aus ω-Dibrom-4-brom-1-oxy-2-methylanthrachinon. — Die Aldehyde lösen sich in Schwefelsäure gelb, in Anilin rotgelb, sind in Natronlauge unlöslich, bis auf die letztgenannte Verbindung, die sich violettrot löst.</p>
3097	DRP. 267 081 E. P. 10 791/12 F. P. 456 768 — DRP. 101 221	<p>256 T. 4-Chlor-1-methylanthrachinon mit 200 T. gefälltem Mangansuperoxyd gemengt in 2560 T. Schwefelsäure eintragen, die spontane Temperatursteigerung bei 40° halten, in Wasser gießen, filtrieren, etwas Carbonsäure des Rückstandes mit Soda extrahieren und den 4-Chlor-1-anthrachinonaldehyd über die Bisulfitverbindung reinigen. Sch.-P. 210°. In Schwefelsäure gelb, erwärmt blau löslich. — Ebenso erhält man aus 110 T. 2-Methylanthrachinon, 90 T. Superoxyd und 1100 T. Schwefelsäure bei 20° den 2-Anthrachinonaldehyd. Die Aldehyde geben nach</p>
3098	Anm. A. 23 081, Kl. 22o Berlin	mit der berechneten Menge Mangansuperoxyd und 10 T. Schwefelsäure bei 60° weiteroxydiert die Carbonsäuren. — In Nitrobenzollösung unter Zusatz von Kupferpulver und Pottasche gekocht entstehen aus Halogenanthrachinonaldehyden nach DRP. 241 472 neue Kondensationsprodukte.
3099	DRP. 293 981	Wie [1372] durch höheres Erhitzen auf 160°—180°, wobei innerhalb 2 St. unter Wasserabspaltung der Ringschluß der Aldehydbenzophenon-o-carbonsäure zum Anthrachinon-2-aldehyd erfolgt.
3100	DRP. 271 790 — Ann. 388, 205 Ber. 4, 462; 89, 932 DRP. 243 788	<p style="text-align: center;">Anthrachinon-α-nitrile</p> <div style="text-align: center;">  $= \text{C}_{15}\text{H}_7\text{NO}_2 = 233.$ </div> <p>24 T. 1-Chloranthrachinon, 9 T. Kupfercyanür und 100 T. Pyridin einige Stunden auf 150° erhitzen, mit Ammoniak verdünnen, das rohe Anthrachinon-1-nitril absaugen und aus Chlorbenzol umkrystallisieren. Braune Krystalle vom Sch.-P. 247°. Küpt blau. — Ebenso aus 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon das 2-Amino-3-bromanthrachinon-1-nitril, aus Chlorbenzol gelbliche Nadeln vom Sch.-P. 297°—300°, in Schwefelsäure rotorange, warm rot löslich. Die schwefelsaure Lösung in Wasser gegossen gibt 2-Amino-3-bromanthrachinon-1-carbonsäure. — Ferner aus 1,3-Dibrom-2-oxyanthrachinon das 2-Oxy-3-bromanthrachinon-1-nitril, das als rotes Pyridinsalz ausfällt. In verdünnter Natronlauge lösen und mit Salzsäure das weiße, freie Nitril fällen. Gibt wie oben 2-Oxy-3-bromanthrachinon-1-carbonsäure. Nach</p>
3101	Zus. DRP. 275 517	ist das Verfahren auch auf die 2-Halogenanthrachinone übertragbar und man erhält so Anthrachinon- bzw. 1-Aminoanthrachinon-2-nitril, bzw. -2-carbonsäure, bzw. deren Halogenderivate, z. B. 2-Amino-3-bromanthrachinon-1-nitril .

3102 **DRP. 80 407**

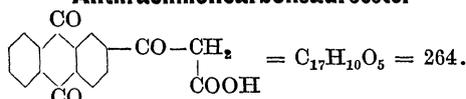


10 T. Toluylbenzoesäure in 200 T. Wasser + Natronlauge lösen, mit der berechneten Menge Permanganat $\frac{1}{2}$ St. auf dem Wasserbade erwärmen, den eventuellen Permanganatüberschuß mit Bisulfit zerstören, vom Braunstein filtrieren, Filtrat ansäuern, ausgefallene weiße Nadeln filtrieren, aus verdünntem Sprit Sch.-P. 234°. In Wasser oder Benzol schwer, in Schwefelsäure gelb löslich. — 20 T. dieser **Terephthaloyl-o-benzoesäure** mit 200 T. Schwefelsäure (66°) einige Stunden auf 150°—180° erhitzen, in Wasser gießen, ausgeschiedene reine **Anthrachinon-3-carbonsäure** aus Eisessig umkrystallisieren. Feine Nadeln, Sch.-P. 284°.

3103 **DRP. 243 788**
E. P. 16 151/10
F. P. 418 088

20 T. 1-Aminoanthrachinon in 100 Vol.-T. Schwefelsäure (66°) mit 7 T. Nitrit diazotieren, nach 1 St. auf 500 T. Eis gießen, das Diazosulfat in eine heiße Lösung von 45 T. Kupfersulfat, 50 T. Kaliumcyanid und 300 T. Wasser portionenweise eintragen, **Anthrachinon-1-nitril** absaugen (Sch.-P. 232°), mit 40 T. Schwefelsäure (66°) und 12 T. Wasser kurze Zeit sieden und die **Anthrachinon-1-carbonsäure** mit Wasser als graues Pulver ausfällen. In Alkali lösen und mit Salzsäure fällen. Sch.-P. 293°, identisch mit Ann. 290, 231. — Ebenso die **Anthrachinon-2-carbonsäure** vom Sch.-P. 290°—292°, ferner aus 1,4-Amino-chloranthrachinon [z. B. 3181] die **4-Chloranthrachinon-1-carbonsäure**, aus Sprit graue Nadeln vom Sch.-P. 228°.

Anthrachinoncarbonsäureester



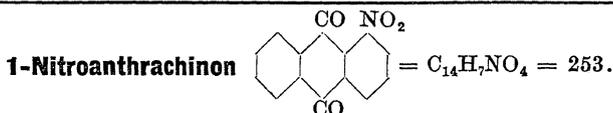
Wie [1570]. — 100 T. anthrachinon-2-carbonsaures Kali, 150 T. Chloressigsäureäthylester und 2 T. Triäthylamin 15 Min. auf 140°—145° erhitzen, mit Sprit aufnehmen, heiß vom Kaliumchlorid filtrieren und kalt den ausgeschiedenen **2-Anthrachinonylecarbonylglykolsäureäthylester** filtrieren. Aus Benzol oder Eisessig gelbliche Nadelchen vom Sch.-P. 130°—140°, die in Schwefelsäure citronengelb löslich sind. — Ebenso resultiert aus 1-chloranthrachinon-2-carbonsaurem Kali mit Benzylchlorid und Pyridin (100, 120, 2 T.) der **1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurebenzylester**, aus Sprit (Tierkohle) gelbliche Nadeln vom Sch.-P. 135°—136°.

b) Substituent mit N beginnend.

1 NO ₂	3066, 3105	1 (2) NH·COOR	3229
1 (2) NH ₂	3066, 3106—3112, 3158	2 N·CO	3125
NH ₂ (Halogenid)	3177	2 NH·NO ₂	3223
2 NH ₂ -Nitrat	3225	2 NH·NH ₂	3126
1 NH·R	3113—3119	NH·NH·SO ₃ H	3126
1 (2) NH·CH ₂ ·COOH	3122	1-Piperido	3245
1 NH·CH ₂ ·C ₂ H ₅ ·O	3120	1 NR ₂	3127
2 NH·COCl	3123	N·(SO ₃ H)·NH·(SO ₃ H)	3126
1 (2) NH·COCH ₃	3124, 3192	N ₂ ·SO ₃	3506

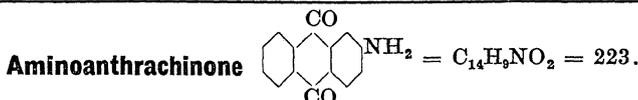
3105 **DRP. 281 490**

Ber. 15, 1787
Ann. 388, 201



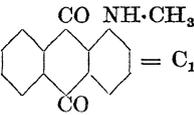
Rohes Nitroanthrachinon unter 7 mm Druck destillieren. Die reine 1-Nitroverbindung geht bei 270°—271° unzersetzt als gelbliche, bald erstarrende Flüssigkeit über.

3106 **DRP. 6526**
E. P. 2177/78

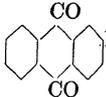


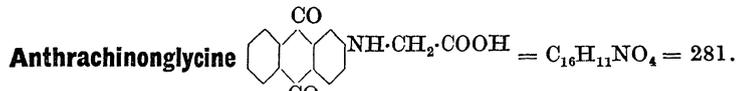
Ann. 160, 145;
166, 177
Ber. 3, 905;
14, 978;
12, 1567
A. P. 1255 719

Nitroanthrachinon + 3 T. konz. Ammoniak einige Stunden im Autoklaven erhitzen (3—4 Atm.) oder ohne Druck mit verdünntem Ammoniak und Zinkstaub bei 100° reduzieren. Mit Wasser auskochen, Luft einblasen, wodurch die Aminokörper (auch **Diaminoanthrachinon**) ausfallen.

8107	DRP. 148 110 — Lit. wie [1375]	25 T. m-Aminobenzoylbenzoesäure [1375] mit 2500 T. Schwefelsäure (90%) 10 Min. auf 200° erhitzen, in Wasser gießen. Der rotbraune Niederschlag ist mittels konz. Salzsäure in 1- und 2-Aminoanthrachinon zerlegbar. Letzteres entsteht ferner nach
8108	DRP. 267 212 — Anthrachinondi- azoniumchloride Ber. 49, 2678	4,12 T. Na-Salz der Anthrachinon-2-sulfosäure, 2,36 T. kristallinisches Bariumchlorid in 7,3 T. Wasser gelöst, mit 20,5 Vol.-T. Ammoniak (25%) im Autoklaven 48 St. auf 170°—177° erhitzen (21 bis 22 Atm.), das Produkt kalt nacheinander mit Wasser, verdünnter Salzsäure und verdünnter Sodalösung auskochen und das 2-Aminoanthrachinon aus Chlorbenzol umkristallisieren. Ausbeute 74% (ohne Beigabe des Ba-Salzes nur 50%). Nach
8109	Zus. DRP. 273 810 A. P. 1 104 943 F. P. 469 741	erhält man ebenso aus anthrachinon-1-sulfosaurem Kali 1-Aminoanthrachinon in 90%, aus der entsprechenden Disulfosäure 1, 5-Diaminoanthrachinon in 55% Ausbeute. Z. B.: 300 T. anthrachinon-1-sulfosaures Kalium in 2700 T. wässrigem 25-prozentigem Ammoniak mit 300 T. Wasser nach Zusatz von 225 T. kryst. Bariumchlorid 20 St. unter Druck auf 180°—186° erhitzen, filtrieren, Rückstand nach Entfernung der alkalilöslichen Nebenprodukte mit Salzsäure erhitzen, wenn der Geruch nach schwefeliger Säure verschwunden ist, mit Soda, dann mit Salzsäure waschen. Ausbeute an 1-Aminoanthrachinon 90%. — Ebenso 1,5-Diaminoanthrachinon aus dem disulfosauren Salz in 55% Ausbeute, ferner 2, 6-Diaminoanthrachinon (70% Ausbeute) und schließlich 1-Amino-5-phenylaminoanthrachinon in 80% Ausbeute aus 1-Phenylaminoanthrachinon-5-sulfosäure. — In ähnlicher Weise erhält man 2-Aminoanthrachinon nach
8110	DRP. 288 996 — als 60-prozentige Paste	100 T. Mesodichloranthracen-2-sulfosäure (als Na-Salz in 50-prozentiger Paste) [3051], 94 T. 80-prozentiger Braunstein (auch CuO) als 60-prozentige Paste und 600 T. Ammoniak (25%) im Rührautoklaven 30 St. auf 200° erhitzen.
8111	DRP. 295 624 — Chem. Ztg. 1909, 872	Rein und nahezu quantitativ ist die 2-Verbindung erhaltbar durch 26-stündiges Erhitzen von 25 T. 2-Chloranthrachinon, 400 T. Ammoniak (20%) und 0,8 T. Kupfervitriol im Autoklaven auf 200°. — Siehe auch die Herstellung des 2-Aminoanthrachinons nach E. P. 127 223.
8112	DRP. 287 756 — Ber. 38, 2862	Wie [1365] gewinnt man 1-Aminoanthrachinon aus 10 T. Anthrachinon, 200 T. Schwefelsäure (66°), 4,2 T. Hydroxylaminsulfat und 12 T. kryst. Eisenoxydulsulfat bei 160°—180°.
8113	DRP. 144 634 Zusatz zu DRP. 136 777 und DRP. 136 778 — Ber. 16, 595	Alkylaminoanthrachinone  = C ₁₅ H ₁₁ NO ₂ = 237.
8114	DRP. 156 056 — DRP. 80 520 DRP. 112 115 DRP. 123 745	10 T. Aminoanthrachinon in 150 T. Schwefelsäure (66°) lösen, zwischen 20° und 30° gekühlt 150 T. Formaldehyd (40%) einlaufen lassen und 2—3 St. auf 55°—60° erwärmen. Die Farbe wird über rotviolett, schmutzighlau und oliv farblos. Kalt fraktioniert mit Wasser fällen, vom dunkeln Niederschlag filtrieren und aus dem Filtrat mit viel Wasser das mit obigem identische N-Methylprodukt ausfällen. Aus Pyridin umkristallisieren. — Aus 1, 5- und 1, 8-Diaminoanthrachinon erhält man ebenso die sym. 1, 5- und 1, 8-Dimethylaminoanthrachinone [3113].
8115	DRP. 165 728 E. P. 11 196/05 F. P. 354 717 — DRP. 116 951 DRP. 158 531	5 T. Erythrooxyanthrachinonphenyläther mit 100 T. Methylamin-Pyridinlösung (10%) im Autoklaven 5 St. auf 150° erhitzen und kalt mit Wasser oder Methylalkohol das 1-Methylaminoanthrachinon [3113] ausfällen. Mit 50 T. Anilin erhält man ebenso 1-Phenylaminoanthrachinon [3177, 3440] mit 25 T. 2-Naphthylamin bei 180° 1-β-Naphthylaminoanthrachinon [3445]. — Ferner aus 10 T. Anthrarufindiphenyläther, 25 T. Methylamin-Pyridinlösung (10%) 4—5 St.

bei 150°—160°: **1, 5-Dimethyldiaminoanthrachinon** [3113]; mit 45 T. Dimethylamin-Pyridinlösung (10%) 3 St. bei 110°—115°: **1-Dimethylamino-5-phenoxyanthrachinon** [3477], Sch.-P. 148°; man löst die ölige, später erstarrte Schmelze in Salzsäure (20%), filtriert, fällt das Filtrat mit Natronlauge und kristallisiert aus Sprit um. 10 T. Anthrarufindiphenyläther mit 100 T. p-Toluidin gekocht, bis die violette Färbung nicht mehr intensiver wird, gibt nach dem Abkühlen oder Fällen mit Wasser oder Methylalkohol **1, 5-Di-p-tolylaminoanthrachinon** [3456]. — 6 T. Chrysacindiphenyläther mit 40 T. Dimethylaminlösung (10%) 3 St. auf 115° erwärmt gibt **1-Dimethylamino-8-phenoxyanthrachinon**, Sch.-P. 127,5°; aus 10 T. des Äthers resultiert durch 5—7-stündiges Kochen mit 100 T. Anilin **1-Phenoxy-8-phenylaminoanthrachinon**, aus Pyridin lange Nadeln vom Sch.-P. 173,5°. — Aus 10 T. Chrysazin-di-p-thiokresoläther (nach [3480] aus 1, 8-Dinitroanthrachinon und p-Thiokresol) wird durch 2-stündiges Erhitzen mit 150 T. Methylamin-Pyridinlösung (10%) auf 130° ebenso **1, 8-Dimethyldiaminoanthrachinon** erhalten wie aus 1-Nitro-8-oxy-anthrachinon-o-kresyläther [3477] mit der 20-fachen Menge Methylaminlösung (10%) in 10 St. bei 140°. — **1, 5-Tetramethyldiaminoanthrachinon** [3245] wird aus 1, 5-Nitrothiokresoläther [3480] und Dimethylamin-Pyridinlösung in 4 St. bei 130°—140° hergestellt und schließlich **1, 5-Diaminoanthrachinon** durch 24-stündiges Erhitzen von 2 T. 1-phenoxy-2-anthrachinon-sulfosaurem Ammon mit 25 T. Ammoniak (20%) auf 180°.

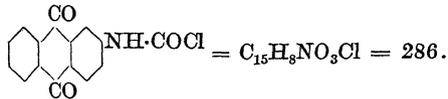
3116	DRP. 175 024	10 T. anthrachinon-1-sulfosaures Natrium mit 100 T. Ammoniak (20%) im Autoklaven 8 St. auf 180°—190° erhitzen, kalt filtrieren und das 1-Aminoanthrachinon mit heißem Wasser waschen. Mit 100 T. wässriger Monomethylaminlösung (10%) erhält man in 4 St. bei 150° bis 160° ebenso das 1-Methylaminoanthrachinon [3113], mit 37,5 T. p-Toluidin und 62,5 T. 4 St. bei 180° nach dem Extrahieren des unveränderten p-Toluidins mit Salzsäure und Auskochen des Rückstandes mit verdünnter Natronlauge zur Entfernung eines gelblichen Nebenproduktes das 1-p-Tolylaminoanthrachinon [115 048], das aus Pyridin + Methylalkohol umkristallisiert wird.
3117	DRP. 256 515	Sulfogruppenersatz bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, die die Aminoverbindung nicht angreifen. — 40 T. Na-Salz der 2, 6- oder 2, 7-Anthrachinondisulfosäure, 250 T. Ammoniak (25%); 78 T. Kupfersulfat 24 St. im Rührautoklaven auf 200° erhitzen und das Produkt umkristallisieren oder mit verdünnter Salpetersäure reinigen. Man erhält so 2, 6- (2, 7-) Diaminoanthrachinon ; ebenso aus dem Na-Salz der 2-Aminoanthrachinonsulfosäure mit 156 T. Braunstein (80%) und 130 T. Wasser 2-Aminoanthrachinon. 100 T. K-Salz der Anthrachinon-1-sulfosäure geben mit 600 T. Methylaminlösung (6%) und 13 T. Kaliumbromat in 5—6 St. bei 150° reines 1-Methylaminoanthrachinon , mit 370 T. Anilin, 350 T. Wasser und 15 T. Kaliumbichromat in 10—15 St. bei 200°: 1-Phenylaminoanthrachinon .
3118	DRP. 205 831 Zusatz zu DRP. 165 728	Wie [3115], jedoch Austausch nicht der Aryl-, sondern der Alkyläthergruppe gegen Alkylaminoester. — Z. B. entsteht 1-Monomethylaminoanthrachinon durch 12stündiges Erhitzen von 10 T. Erythroxyanthrachinonmethyläther mit 300 T. Monomethylamin-Pyridinlösung (10%) auf 160°. Die Produkte sind zumeist schon Farbstoffe.
3119	DRP. 238 825 DRP. 125 567	25 T. 1-Aminoanthrachinon in die Mischung von 52 T. Methylalkohol und 200 T. Oleum, die bei 20°—30° bereitet wurde, eintragen und einige Zeit auf 200°—210° erhitzen. In Wasser gießen, 1-Methylaminoanthrachinon aus Anilin umkristallisieren. Aminoanthrachinon-sulfosäuren geben methyliert direkt Wollfarbstoffe.
3120	DRP. 213 571	<p style="text-align: center;">Anthrachinonstickstoffderivate</p> <div style="text-align: center;">  $\text{NH}\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{O} = \text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_3 = 279.$ </div>
3121	Zus. DRP. 235 312	50 T. 1-Aminoanthrachinon mit einem Gemenge von 400 T. Eisessig und 80 T. Epichlorhydrin unter Rückfluß erhitzen, bis die Rotfärbung nicht mehr zunimmt und kalt das chlorhaltige Anthrachinonepichlorhydrin-Kondensationsprodukt filtrieren. Dieses und die Produkte aus 1, 5-Diaminoanthrachinon-1, 4-aminooxyanthrachinon und 1-Amino-5-chloranthrachinon lösen sich in Pyridin oder Eisessig gelbrot bis rot, in Schwefelsäure bei 90° blau, rot oder blaurot, in Oleum (65%) violett, grünblau bis blau. — Nach ersetzt man zur Herstellung dieser N-Oxalkylaminoanthrachinone das Epichlorhydrin durch Äthylenoxyd oder dessen Abkömmlinge. Diese und die Körper des Hauptpatents sind sulfiert Farbstoffe.

3122 **DRP. 232 127**

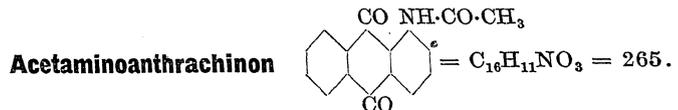
20 T. 2-Aminoanthrachinon in 1000—2000 T. Wasser fein verteilen, mit 50 T. Natronlauge (30°) und der nötigen Menge Natriumhydrosulfit warm lösen, 8 T. Glyoxyl- oder 10 T. Thioglyoxylsäure als Na-Salze zugeben, unter Luftabschluß einige Stunden warm stehenlassen, Luft einblasen, vom 2-Aminoanthrachinon filtrieren und im Filtrat mit Salzsäure **2-Anthrachinonglycin** fällen. Aus Wasser orangegelbe Krystalle vom Sch.-P. 236°. — **1-Anthrachinonglycin** (rote Krystalle) schmilzt bei 262° unter Zersetzung; in Sprit rotgelb, in Alkali violett löslich.

3123 **DRP. 241 822**E. P. 11 804/10
F. P. 415 789

DRP. 167 410

2-Anthrachinonylharnstoffchlorid

Phosgen bei 50° in Nitrobenzollösung auf 2-Aminoanthrachinon bis zum Verschwinden des letzteren einwirken lassen. Gelber Farbstoff. — Die Mono- und Dianthrachinonylharnstoffe einer weiteren größeren Zahl von Patenten, z. B. DRP. 236 375 und Zusätze sind sämtlich Küpenfarbstoffe.

3124 **DRP. 211 958**

10 T. 1-Aminoanthrachinon in 100 T. Oleum (23%) lösen, 10 T. Essigsäureanhydrid zurühren, auf 30°—40° erwärmen, bis eine in Wasser gegossene Probe nicht mehr roten, sondern gelben Niederschlag abscheidet. Vorsichtig in Wasser gießen, filtrieren und waschen. — Ebenso **1-Acetamino-2-methylanthrachinon** und andere Acetaminoanthrachinone auch aus jenen Dianthrachinonimiden, die durch Verkettung von drei Anthrachinonresten mit zwei Imidgruppen entstanden sind [vgl. die Farbstoffpatente 184 905, 197 554].

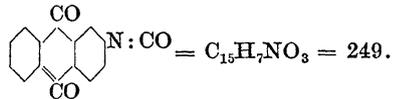
3125 **DRP. 224 490**

A. P. 958 325

DRP. 29 929

Ber. 17, 1284

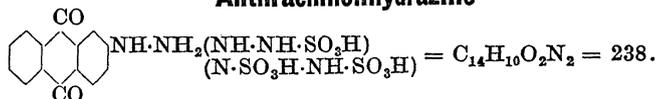
DRP. 133 760

2-Anthrachinonisocyanat

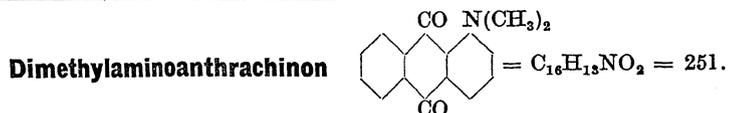
Eine Suspension des Harnstoffchlorides [3123] (also des Einwirkungsproduktes z. B. von 500 Vol.-T. einer Phosgen-Xylollösung (25%) auf 100 T. 2-Aminoanthrachinon bei gewöhnlicher Temperatur durch Mahlen erhalten, bis eine Probe sich mit verdünntem Sprit nicht mehr rot färbt) bis zur Lösung auf 130°—150° erwärmen, rasch abkühlen, die farblosen Krystalle absaugen und mit Äther waschen. Aus Xylol + etwas Phosgen umkrystallisieren, Sch.-P. 173°. Regeneriert mit konz. Schwefelsäure das 2-Aminoanthrachinon.

3126 **DRP. 163 447**

Ber. 17, 572

Anthrachinonhydrazine

Aminoanthrachinone in konz. Schwefelsäure mit Nitrit diazotieren [3260], die Diazoverbindungen mit Alkalisulfiten oder -bisulfiten umsetzen und die erhaltenen Diazosulfosäuren mit Zinkstaub, Zinnchlorür, Hydrosulfit oder mit schwefligsauren Salzen, (dann mit der Umsetzung oben in einer Operation) reduzieren; in letzterem Falle tritt dann noch eine Sulfogruppe ein. Diese Körper sind schon Farbstoffe.

3127 **DRP. 136 777**

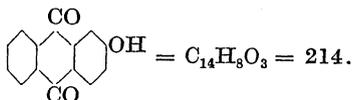
10 T. 1-Mononitroanthrachinon mit 200 T. alkoholischer Dimethylaminlösung (10%) unter Rückfluß bis zur Lösung (6—10 St.) kochen. Kalt krystallisieren lange Prismen vom Sch.-P. 138° aus. — Ebenso reagieren andere Basen, z. B. Piperidin oder Piperazin.

c) Substituent mit O oder S beginnend.

1 (2) OH	3128—3135	1 Se-CN	3150
1 (2) OR	3136—3141	1 Se-H	3151
1 (2) O-CH ₂ -COOH(R).	3142	1 S-CONH ₂	3152
1 (2) SH	3143—3147, 3527	1 (2) SO ₂ H	3153
1 SCl(Br)	3148	2 SO ₂ Cl	3154, 3155
1 (2) S-CN	3149	1 (2) SO ₃ H	184, 3156—3163

3128 **DRP. 75 054**
Ber. 38, 2862

Oxyanthrachinone



Erwärmen von Oxyanthrachinonmethylläther [3136] mit Mineralsäuren unter Druck führt zum **1-Oxyanthrachinon**, ebenso folgendes Verfahren des

3129 **DRP. 97 688**

1 T. o-Aminoanthrachinon in 10—15 T. Schwefelsäure (66°) lösen und bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. Nitrit zugeben. Die Selbst-erwärmung durch Erwärmen auf 90°—120° unterstützen, bis eine Probe der gelbroten Lösung in Wasser gegossen alkalilösliche, eigelbe Flocken gibt. In Wasser gießen, Niederschlag in Alkali lösen, mit Säure fällen und aus Sprit oder Benzol umkrystallisieren. — Ebenso **Purpurin(-sulfosäure)** aus Aminoalizarin(-sulfosäure).

3130 **DRP. 163 517**
E. P. 27 373/04
F. P. 348 926

Die Diazoverbindung [3260] in wässriger Lösung mit 500 T. Sprit auf 60° erwärmen und nach Beendigung der Stickstoffabspaltung kalt die gelben Nadeln filtrieren. Nach

F.P. 336 867 Zus.
E. P. 1062/05

erhitzt man zum selben Zweck des Ersatzes der Diazo- gegen die OH-Gruppe mit einem Gemenge von Ätznatron und einem neutralen Erdalkalisalz, und erhält ebenfalls **1-(Erythro-)oxyanthrachinon**.

3131 **DRP. 172 642**
F. P. 336 867

DRP. 127 439
DRP. 127 532
DRP. 141 296
DRP. 142 154
DRP. 149 801

25 T. anthrachinon-1-monosulfosaures Kalium mit einer Lösung von 3 T. Ätznatron in 800 T. Wasser im Autoklaven 15 St. auf 150° erhitzen, bei 100° mit Schwefelsäure ansäuern und die hellgelben Nadelchen filtrieren. Durch Verschmelzen von 30 T. dieses Erythro-oxyanthrachinons mit 130 T. Ätzkali und 76 T. Ätznatron bei 230° erhält man nach Oxydation und Entfernung des gebildeten Alizarins ein schwerlösliches, vermutlich aus 2 Mol. Erythrooxyanthrachinon bestehendes Kondensationsprodukt, das in alkalischer Natriumhydro-sulfitlösung küpt.

3132 **DRP. 106 505**
E. P. 23 644/98
F. P. 282 937

15 T. anthrachinonmonosulfosaures Natrium mit 15 T. gebranntem (mit 120 T. Wasser gelöschtem) Kalk verrühren, im Rührautoklaven 24—30 St. auf 170° erhitzen, die schokoladebraune Schmelze mit 300 T. Wasser kochen, das **2-Oxyanthrachinon** mit Salzsäure als hellgrüne Paste fällen.

3133 **DRP. 148 110**
Lit. wie [1375]

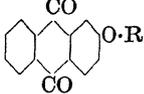
Wie [3107] aus m-Oxybenzoyl-o-benzoesäure [1375] bei nur 100°. Das ausgefallene Gemenge von o- und m-Oxyanthrachinon trennen.

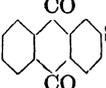
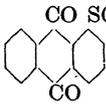
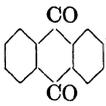
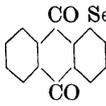
3134 **DRP. 249 368**
Zusatz zu
DRP. 241 806
und DRP. 245 987
A.P. 1036 880—81
E. P. 11 915/12
F. P. 435 118

74,5 T. Anthrachinon in feiner Verteilung mit 31 T. Salpeter, 102 T. kryst. Natriumsulfit, 195 T. Ätzkalk und 1267 T. Wasser 70 St. auf 190° erhitzen, verdünnen, Luft durchleiten, mit Salzsäure fällen, filtrieren und waschen. Im Rückstand das 2-Oxyanthrachinon mit verdünnter Natronlauge extrahieren und mit Salzsäure fällen. Statt Ätzkalk 1540 T. Natronlauge (10%) verwendet, gibt **Alizarin** viel **Anthraflavinsäure**; mit 1370 T. Kalilauge (33%): 50% Alizarin und je 25% **Anthrapurpurin** und **Flavopurpurin**. — Nach

3135 **Zus.**
DRP. 251 236
E. P. 24 642/11

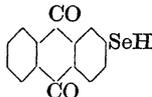
werden nicht fertige Sulfit, sondern sulfitbildende Stoffe (Sulfosäuren, Thioschwefelsäure, Sulfide usw.) verwendet. — Z. B.: 75 T. Anthrachinon, 42 T. Salpeter, 40 T. Natriumthiosulfat, 1460 T. Natronlauge (17%) 3 Tage auf 185°—195° erhitzen. — Oder statt des Thiosulfates 30 T. Natriumhydrosulfit oder 273,5 T. nitrilsulfosaures Natrium (Ann. 241, 180; erhalten aus 23,5 T. Natriumnitrit + 250 T. Bisulfit [40%]) usw.

3136	DRP. 75 054	<p style="text-align: center;">Oxyanthrachinonalkyläther</p>  $= C_{15}H_{10}O_3 = 238.$
<p>1 T. Mononitroanthrachinon + 1 T. Ätznatron + 10—20 T. Methylalkohol 2 Tage unter Rückfluß gelinde sieden. Die braunrote Flüssigkeit scheidet dann krystallinischen Niederschlag ab. In kaltes Wasser gießen, filtrieren. In organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus Sprit in hellgelben Krystallen. Sch.-P. 140°—145°. In konz. Schwefelsäure gelbrot löslich.</p>		
3137	DRP. 156 762	<p>Austausch der Sulfo- gegen Alkoxygruppen. Z. B.: 20. T anthrachinon-1-sulfosaures Kalium + 250 T. Methylalkohol + 25 T. Ätzkali kochen, wenn die Sulfosäure verschwunden ist, in Wasser gießen und filtrieren. Der mit heißem Wasser ausgewaschene Rückstand ist reiner Erythrooxyanthrachinonmethyläther. — Ebenso Chryszindimethyläther: 20 T. 1, 8-anthrachinondisulfosaures Kalium, 20 T. Ätznatron, 200 T. Methylalkohol 20 St. unter Rückfluß sieden; ferner Anthrurufindimethyläther in denselben Mengen aus 1, 5-anthrachinonsulfosaurem Kalium und nach</p>
3138	Zus. DRP. 166 748	<p>2-Oxyanthrachinonmethyläther aus 10 T. anthrachinon-2-sulfosaurem Natrium, 7,5 T. Ätznatron, 65 T. Methylalkohol im Autoklaven 2 St. bei 130°.</p>
3139	DRP. 229 316 Ber. 39, 114	<p>1 T. 1-Chloranthrachinon [3083] mit einer Lösung von 2 T. Ätzkali in 30 T. Methylalkohol im geschlossenen Gefäß 10 St. auf 80° erwärmen und kalt den Erythrooxyanthrachinonmethyläther absaugen. — Ebenso aus 2-Chloranthrachinon bei 130° das 2-Methoxyanthrachinon; aus 1, 8-Dichloranthrachinon [3164], 2 T. Natrium und 25 T. wasserfreiem Methylalkohol in 20 St. unter Rückfluß Chryszindimethyläther als Leukoverbindung (aus Eisessig goldgelbe Blätter); aus 1-Benzoylamino-4-bromanthrachinon mit 1 T. Natrium, 10 T. wasserfreiem Acetat und 200 T. Methylalkohol das 1-Benzoylamino-4-methoxyanthrachinon [DRP. 225 232] (Küpenfarbstoff); aus 1-Methylamino-4-bromanthrachinon [3190] ebenso unter Zusatz von 1 T. Kupferacetat 1-Methylamino-4-methoxyanthrachinon, aus Pyridin violette Krystalle, die in Schwefelsäure gelb, + Borsäure grün mit braunroter Fluoreszenz löslich sind; aus 1-Methoxy-4-chloranthrachinon (erhalten durch Chlorieren von 1-Methoxyanthrachinon in Eisessiglösung) ebenso mit Kupferacetat im Autoklaven in 8 St. bei 120° den Chinizarindimethyläther, der in Schwefelsäure violettrot löslich ist (Ber. 28, 117).</p>
3140	DRP. 243 649 Ann. 349, 223	<p>100 T. Na-Salz des 1-Oxyanthrachinons bei 180° in 200 T. p-Toluolsulfosäuremethylester eintragen, die zähe, hellgelbe Schmelze mit Sprit verreiben, den 1-Oxyanthrachinonmonomethyläther filtrieren und mit Wasser und etwas Sprit waschen. Nach</p>
3141	DRP. 242 379	<p>erhitzt man zur Darstellung des Erythrooxyanthrachinonmethyläthers 240 T. wasserfreie Soda, 600 T. Dimethylsulfat und 100 T. Erythrooxyanthrachinonkalium auf 140°, nimmt die erstarrte Schmelze mit Wasser auf, filtriert und wäscht neutral. — Ebenso Chinizarindimethyläther, der, aus Benzol umkrystallisiert, bei 170°—171° schmilzt.</p>
3142	DRP. 158 277 Ber. 19, 1296; 21, 1167	<p style="text-align: center;">Oxyanthrachinonglykolsäuren und ihre Ester</p>  $= C_{16}H_{10}O_5 = 282.$
<p>1 T. 2-Oxyanthrachinon-Na-Salz mit 3 T. Chloressigsäureäthylester 5 St. unter Rückfluß erhitzen, mit Wasser auskochen und den Rückstand aus Sprit umkrystallisieren: 2-Oxyanthrachinonglykolsäureäthylester, gelblichweiße Nadeln vom Sch.-P. 153°, die unzersetzt destillieren. In Schwefelsäure orangefarbig, in Ligroin schwer löslich. Aus der Spritlösung des Esters resultiert durch Fällung mit Natronlauge das Na-Salz der 2-Oxyanthrachinonglykolsäure als krystallinisches Pulver, diese selbst aus der wässerigen Na-Salzlösung durch Fällung mit Säure, Sch.-P. 234°—235°. — Ebenso 1-Oxyanthrachinonglykolsäureäthylester, gelbe Nadeln vom Sch.-P. 174°—175°, ferner Alizarin-2-glykolsäureäthylester, Sch.-P. 165°—166° (die freie Säure schmilzt bei 267°—268°) und Anthrachryson-3, 7-diglykolsäureäthylester aus 1 T. Anthrachryson-tetra-Na-Salz und 4—5 T. Bromessigsäureäthylester 4—5 St. unter Rückfluß. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Sch.-P. 227°—229°. Die freie, sehr schwer lösliche Säure schmilzt über 290°.</p>		

3143	DRP. 208 640 Ber. 7, 1755	Anthrachinonmercaptane  = C ₁₄ H ₉ O ₂ S = 240.
<p>10 T. Rhodananthrachinon [3149] in 20 T. Sprit + 60 T. einer Lösung von Ätznatron in Sprit (10%) unter Rückfluß kochen, bis eine Probe kirschrot in Wasser löslich ist, in so viel heißem Wasser lösen, daß Lösung eintritt, filtrieren und das 1-Anthrachinonmercaptan mit Salzsäure fällen. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Sch.-P. 187°. In Schwefelsäure rot, erwärmt rotstichig gelb löslich. Aus 3 T. 2-Rhodananthrachinon, 10 T. Ätzkali und 90 T. Wasser (unter Rückfluß bei Luftabschluß gekocht) erhält man ebenso das 2-Anthrachinonmercaptan. — Frühere DRP. 204 772, 206 536, 212 857 usw. sämtlich Farbstoffe.</p>		
3144	DRP. 241 985 DRP. 204 772 DRP. 206 536 F. P. 390 157	<p>112 T. 1-Aminoanthrachinon in 375 T. Monohydrat unter 5° mit 40 T. gepulvertem Natriumnitrit diazotieren, auf Eis gießen, die Diazoverbindung absaugen, in eine 70° warme Lösung von 100 T. xanthogensaurem Kali und 75 T. Soda in 1000 T. Wasser eintragen, aufkochen, kalt ansäuern, den erhaltenen Xanthogenester mit 100 T. Natronlauge (40°) in 750 Vol.-T. wässrigem Sprit gelöst, verseifen, Sprit abdestillieren, den Rückstand in heißem Wasser lösen, filtrieren, das Filtrat ansäuern und die olivbraunen Flocken des Mercaptans filtrieren. In Alkali violettrot löslich, oxydiert sich leicht zum Disulfid, von dem es durch Eisessig getrennt wird. In Schwefelsäure rotbraun unter Schwefeldioxydentwicklung löslich. Sch.-P. 187°. — Ebenso das Anthrachinon-2-mercaptan.</p>
3145	DRP. 281 102 Zusatz zu DRP. 204 772 und DRP. 206 536 DRP. 212 857	<p>Ein Teil Anthrachinon-2-(1-)-sulfochlorid mit der Lösung von 5 T. kryst. Schwefelnatrium und 15 T. Wasser 6 St. im Autoklaven bei 100° rühren, das Mercaptan als Na-Salz aussalzen. In den vorhergehenden Patenten wird die Reaktion mit Halogen- bzw. Sulfoanthrachinonen ausgeführt.</p>
3146	DRP. 292 457	<p>Wie [3145] aus Anthrachinonsulfochlorid bzw. -sulfinsäure mit Hydrosulfit. — Die Mercaptane (auch die Anthrachinonyldi- und -poly-sulfide) reagieren nach</p>
3147	DRP. 262 477	<p>in schwefelsaurer Lösung mit Kohlenwasserstoffen (Benzol, Naphthalin, Anthracen) bei gewöhnlicher Temperatur unter SO₂-Entwicklung. Es entstehen Küpen- bzw. Wollfarbstoffe.</p>
3148	DRP. 277 439 Ber. 45, 2965	<p>1-Anthrachinonylschwefelbromid  = C₁₄H₇O₂SCl = 275.</p>
<p>23,8 T. 1-Anthrachinonyldisulfid (C₁₄H₇O₂S)₂ in 240 T. Chloroform suspendieren, 8 T. Brom zusetzen, bis zum Verschwinden des Disulfides kochen. Orangefarbene Nadeln vom Sch.-P. 214°. — Ebenso 2-Anthrachinonylthiochlorid. — Vgl. Z. Bl. 1920, I, 116.</p>		
3149	DRP. 206 054	<p>Anthrachinonrhodanide  = C₁₅H₇O₂NS = 265.</p>
<p>Diazoanthrachinonsulfat (10 T. α-Aminoanthrachinon in konz. Schwefelsäure diazotieren) in 150 T. Wasser lösen, mit einer Lösung von 4,5 T. Rhodankalium in 5 T. Wasser langsam auf 90°–100° erwärmen, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist, kurze Zeit kochen und das Rhodananthrachinon filtrieren. Leicht löslich. Aus Nitrobenzol gelbe Nadeln vom Sch.-P. 231°. Dieses und die Rhodanide aus 2-Amino-, 1, 5-Diamino- und 1-Amino-4-oxyanthrachinon lösen sich in konz. Schwefelsäure gelbrot bis braun, bei 50° gelb bis orange, in Oleum (20%) blutrot bis violettblau.</p>		
3150	DRP. 256 667	<p>Anthrachinonselencyanide  = C₁₅H₇NO₂Se = 312.</p>
<p>2,2 T. 1-Aminoanthrachinon in Schwefelsäure (66°) mit Nitrosylschwefelsäure diazotieren, auf Eis gießen, das Diazosulfat mit einer wässrigen Lösung von 1,5 T. Selencyan-</p>		

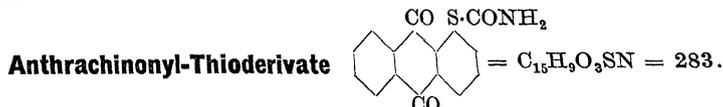
kalium verrühren, das rote Diazoselencyanid bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmen und das **Selenyananthrachinon** aus Nitrobenzol umkrystallisieren. Sch.-P. 249°. — Ebenso aus 1-Amino-5-anthrachinonsulfosäure die **1-Selenyan-5-anthrachinonsulfosäure**. — Nach

- DRP. 264 940** erhält man aus diesen Produkten mit alkoholischem Kali unter Luftabschluß **Anthrachinonselenophenole** (Farbstoffe), nach
- 3151 DRP. 264 139** mit Ammoniak: **Anthrachinonisoselenazole**, nach
- DRP. 264 941** aus negativ substituierten Anthrachinonderivaten mit Alkaliseleniden oder Polyseleniden Anthrachinonselenophenole und **Anthrachinon-diselenide** ebenfalls von Farbstoffcharakter. So erhält man z. B. das freie Anthrachinonselenophenol



durch Erhitzen von 2-Chloranthrachinon mit einer Suspension von Selenatrium (aus 1 T. Selenwasserstoff, 3 T. Ätznatron, 3 T. Wasser und 30 T. Sprit) unter Rückfluß. Das durch Ansäuern abgeschiedene Selenophenol bildet aus Eisessig oder Pyridin gelbe Nadeln, die in H_2SO_4 violettrot löslich, mit konz. Salpetersäure oxydiert eine farblose kristallinische Seleninsäure geben.

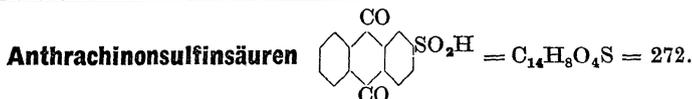
3152 DRP. 239 762



22,5 T. 1-Aminoanthrachinon in Schwefelsäure (66°) diazotieren, das Diazoniumsulfat in 370 T. Wasser lösen, langsam eine Lösung von 7,6 T. Thioharnstoff in 7 T. Wasser zuzulassen lassen, kochen, wenn die Stickstoffentwicklung beendet ist, das Produkt absaugen, waschen und aus Sprit umkrystallisieren. Der Analyse nach resultiert **Anthrachinonylthiokohlen säureamid**. Gibt mit Alkali erwärmt das Mercaptan, trocken erhitzt ein ringgeschlossenes Thioderivat. Mit 15 T. Phenylthioharnstoff entsteht das phenylierte Derivat, das mit Sprit + Natronlauge eine rotviolette, oxydable Lösung gibt (**1-Anthrachinonylmercaptan**).

3153 DRP. 263 340

Zusatz zu
DRP. 224 019

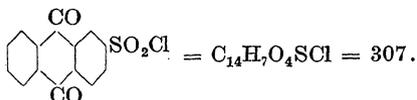


Wie [158—162]. — 306 T. Anthrachinon-2-sulfochlorid, 600 T. Wasser und 240 T. Schwefelnatrium unter 40° zur Reaktion bringen, die braune, filtrierte Lösung ansäuern, die ausgefallene **Anthrachinon-2-sulfinsäure** in Alkali lösen, filtrieren und mit Salzsäure fällen. Aus Aceton oder Eisessig farblose Krystalle vom Sch.-P. 215°. Die Alkalisalze sind gelb, in Wasser löslich, aber aussalzbar, das Ca- und das Pb-Salz sind schwer löslich. In Schwefelsäure rötlichgelb, erwärmt rot löslich, mit wenig Hydrosulfit braun, mit viel gelb, später grün; beide Lösungen verblassen an der Luft. — Ebenso: **Anthrachinon-1-sulfinsäure**, die sich über 200° zersetzt und deren rötlichgelbe schwefelsaure Lösung sich beim Erwärmen nicht verändert. Mit viel Hydrosulfit entsteht eine tiefrote, beständige Färbung. — **Anthrachinon-2, 6- und 2, 7-disulfinsäuren**, ebenso wie **2-Chloranthrachinon-7-sulfinsäure** entstehen analog aus den betreffenden Sulfochloriden. — **1-p-Toluidoanthrachinon-Bz-o-sulfochlorid** (erhalten aus 393 T. 1-p-Toluidoanthrachinon-Bz-o-sulfosäure, 220 T. Phosphorpen-ta- und 1000 T. Phosphoroxychlorid, letzteres abdestillieren, Produkt in Eiswasser gießen, mit Chloroform lösen und mit Gasolin fällen; braunes, in Schwefelkohlenstoff lösliches, in Alkali unlösliches Pulver), 1-Anilidoanthrachinon-Bz-p-sulfosäure und α, β -Naphthanthrachinon-Bz-sulfosäure (Sch.-P. 260°) geben ebenso mit Natriumsulfit in wässriger Lösung die betreffenden Sulfinsäuren.

3154 DRP. 266 521

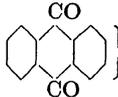
Ber. 13, 692;
42, 1802
J. pr. 46, 152
DRP. 217 552

Anthrachinonsulfosäurechloride



310 T. Na-Salz der Anthrachinon-2-sulfosäure mit 1550 T. Chlorsulfonsäure 15 Min. auf 100° erwärmen, kalt in Wasser gießen, das Produkt absaugen, heiß waschen und

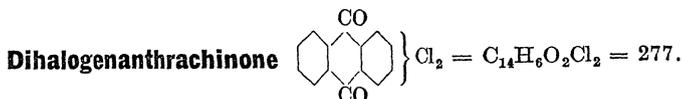
aus Chloroform umkrystallisieren. Sch.-P. 193°. — Ebenso **Anthrachinon-2, 6-disulfosäurechlorid** aus 412 T. Na-Salz der Anthrachinon-2, 6-disulfosäure und 3000 T. Chlorsulfonsäure 5—6 St. bei 90°—100°. Aus Nitrobenzol umkrystallisieren, Sch.-P. 250°. Das **Anthrachinon-2, 7-disulfosäurechlorid** schmilzt bei 186°.

3155	DRP. 281 911	1 T. Anthrachinon und 4 T. Chlorsulfonsäure 16 St. im Wasserbad erhitzen, kalt über Asbest absaugen, mit Schwefelsäure (66°), dann mit Wasser waschen und trocknen. Aus Nitrobenzol gelbe Nadeln vom Sch.-P. 268° unter Zersetzung. In H ₂ SO ₄ (66°) schwer, in Oleum (38%) grün löslich. Gibt mit NaOH kochend verseift das Na-Salz einer in H ₂ SO ₄ türkisblau löslichen Sulfosäure.
3156	DRP. 19 721 E. P. 5296/81 Geschichte: Ber. 37, 646	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-right: 10px;">Anthrachinonsulfosäuren</div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="margin-left: 10px;">} SO₃H = C₁₄H₈O₅ = 288.</div> </div> <p>Aus Anthrachinon und einem Gemenge von 1 T. Monohydrat und 2 T. Metaphosphorsäure, das wie Oleum von 20—25% SO₃ wirkt, aber auch bei 280° bis 300° nur Spuren Schwefelsäureanhydrid entwickelt. — Ferner nach</p>
3157	DRP. 71 556	wie [163]. Umsetzung nicht vollständig.
3158	DRP. 149 801 A. P. 743 664 A. P. 742 910 E. P. 13 803/03 F. P. 333 144 Ber. 36, 4194; 37, 66 E. P. 10 242/03 F. P. 332 709	50 T. Anthrachinon mit 60 T. Oleum (20%) und 0,4 T. feinst. gepulvertem Mercurosulfat 45 Min. auf 150° erhitzen, mit 700 T. Wasser verdünnen, vom unveränderten Anthrachinon filtrieren, Filtrat bei 80°—95° mit 30 T. kaltgesättigter K.-Chloridlösung fällen und kalt die schwefelgelben, glänzenden Blättchen des völlig reinen, sehr schwer löslichen, charakteristischen K.-Salzes der Anthrachinon-1-sulfosäure filtrieren. — Ebenso mit 0,5 T. Quecksilberoxyd 2—3 St. bei 170°. Mit Ammoniak auf 180°—190° erhitzt entsteht das bekannte 1-Aminoanthrachinon .
3159	DRP. 164 292 — DRP. 78 772	10 T. 1-Nitroanthrachinon als Paste mit einer Lösung von 50 T. Natrium- (oder Mangan-)sulfid in 500 T. Wasser 24—48 St. kochen, filtrieren und aus dem Filtrat mit Salzsäure und Kaliumchlorid Anthrachinon-1-sulfosäure als K.-Salz ausfällen. — Ebenso erhält man aus 25 T. 1, 8-Dinitroanthrachinon mit 1650 T. Natriumsulfidlösung (10%) (kalte Lösung filtrieren und 12 St. stehenlassen oder mit Kaliumchlorid aussalzen) 1, 8-Anthrachinondisulfosäure . Aus Wasser umkrystallisieren. Identisch mit [3291]. — Ebenso wird die 1, 5-Anthrachinondisulfosäure [3291] erhalten. — Nach
3160	Zus. DRP. 167 169	gewinnt man ebenso aus 10 T. 1-Nitro-6-anthrachinonsulfosäure [Ber. 15, 1515] mit 90 T. Wasser und 15 T. Sulfid 1, 6-Anthrachinondisulfosäure (Flavopurpurin) und aus 1, 5-Nitroanthrachinonsulfosäure durch Kochen mit 10 T. Sulfid in 250 T. Wasser, bis eine Probe mit Schwefelnatrium nicht mehr grün wird: 1, 5-Anthrachinondisulfosäure , identisch mit [3291]. — Weiter auch die 1, 8- und die 1, 7-Anthrachinondisulfosäure .
3161	DRP. 214 156	100 T. Anthrachinon mit 80 T. Oleum (60%) bei Gegenwart von 0,1—0,2 T. Vanadinsulfat 1 St. bei 170° sulfieren. Das Chinon wird zu 86% in Mono- bzw. Disulfosäure verwandelt.
3162	Anm. F. 35 535, Kl. 12 o 29. 12. 13 Höchst	1-Chloranthrachinon mit wässriger Natriumsulfidlösung unter Druck 12 St. auf 140° erhitzen. — Ebenso wird in 1, 4-Dichlor- und 1, 4-Chlornitroanthrachinon Chlor bzw. die Nitrogruppe gegen die Sulfogruppe ausgetauscht. Vgl. die Bildung der Benzaldehydderivate nach [504] [852].
3163	DRP. 268 049 — Lit. wie [3071]	Wie [3071] entsteht aus Anthracen-2-sulfosäure durch Oxydation mit Stickstoffdioxid in Nitrobenzol- oder o-Dichlorbenzollösung bei höchstens 100° die Anthrachinon-2-sulfosäure .

2. Anthrachinon mit zwei Substituenten.

a) Hal.—Hal.

1 Cl—3 Cl 3057
Cl(Br)—Cl(Br) 3083, 3085, 3086, 3087, 3090, 3091, 3590

3164 **DRP. 131 538**

1, 5- (1, 8-)Dichlor-(brom-)anthrachinon: Wie [3081] aus den beiden Diaminoanthrachinonen (20 T., 300 T. Salzsäure, 18 T. Nitrit, 10 T. Kupferchlorür, 300 T. Salzsäure). — 1, 5-Verbindung aus Toluol (Tierkohle) bildet hellgelbe Nadeln vom Sch.-P. 232°, ebenso wird die 1, 8-Verbindung aus Toluol umkrystallisiert; beide sind in Schwefelsäure rotgelb bzw. gelb löslich. — Über **2, 6-Dibromanthrachinon** siehe Ber. 37, 4706.

3165 **DRP. 228 876**

Anthracensulfosäuren in wässriger Lösung halogenisieren. Es findet Austausch der Sulfogruppe und Oxydation statt. Z. B.: Die Lösungen von 30 T. 1, 8-anthracendisulfosaurem Natrium in 1000 T. Wasser und 180 T. Salzsäure (20°) und 60 T. Natriumchlorat in 400 T. Wasser bei 100° vereinigen, weiter erwärmen und das abgeschiedene **1, 8-Dichloranthrachinon** filtrieren. Aus Eisessig Nadeln vom Sch.-P. 202°—203°. — Ebenso aus dem Na-Salz der Anthracen-1- oder -2-sulfosäure **1-** bzw. **2-Chloranthrachinon** und aus der Dichloranthracen-2, 6- bzw. -2, 7-disulfosäure das **2, 6-** bzw. **2, 7-Dichloranthrachinon**.

3166 **DRP. 280 739**

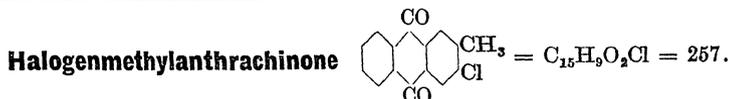
100 T. 1, 5-Dinitroanthrachinon und 200 Vol.-T. Thionylchlorid 10 St. auf 180°—200° erhitzen, saure und nitrose Gase abblasen, alkalisch stellen, das ausgeschiedene Produkt aus Eisessig, Chlorbenzol oder Nitrobenzol umkrystallisieren. Sch.-P. des reinen **1, 5-Dichloranthrachinons** bei 248°—251°.

b) Hal.—C.

Cl—CH ₃	3167—3170	1 J—2 CH ₃	3093
2 Cl—6 (7) CH ₃	3167	3 Cl—2 CH: CH.COOH	3173
1 Cl—2 CH ₂ .Br(Cl)	3086, 3094	1 (2) (4) Cl—2 (3) (1) CHO	3087, 3096, 3097
1 Cl—2 CH:Br ₂ (Cl ₂)	3094	1 Cl—2 (6) (4) COOH(R)	1385, 3171, 3172
2 Cl—3 CH:Cl ₂	3087	2 Cl—3 COOH	3216
1 Cl—2 CCl ₃	3086	2 (4) Cl—3 (1) COOH	3087, 3103
2 Cl—3 CCl ₃	3087	2 Br—3 COOH	3592

3167 **DRP. 205 218**

Zusatz zu
DRP. 204 958 und
DRP. 205 217



In ein 50° warmes Gemenge von 100 T. Phthalsäureanhydrid und 500 T. o-Chlortoluol langsam bei höchstens 60° 250 T. Aluminiumchlorid einrühren, ½ St. auf 70° erwärmen, kalt verdünnen, mit Dampf das Chlortoluol abtreiben, das Al-Salz der **Chlortoluybenzoesäure** durch Kochen mit Soda in das Na-Salz überführen, filtrieren und das Filtrat mit Salzsäure fällen. Aus Eisessig oder Benzol weiße Prismen vom Sch.-P. 173°. Die Säure mit 10 T. Schwefelsäure ½ St. auf 110°—135° erwärmen, kalt in Eiswasser gießen und das **Methylchloranthrachinon** filtrieren. Gemenge zweier Isomeren; das in Eisessig unlösliche Produkt schmilzt bei 215° (2 Cl—3 CH₃), das mit Wasser gefällte Isomere der Mutterlauge (1 Cl—4 CH₃) bei 165°. — Ebenso, jedoch einheitlich, ist **Methyldibromanthrachinon** vom Sch.-P. 140° erhaltbar. Nitriert und reduziert entstehen **Mono-** und **Diaminomethylhalogenanthrachinon**. — **2, 7-Chlormethylanthrachinon** und die 2, 6-Verbindung nach [3495] auf ähnlichem Wege aus Chlorphthalsäureanhydrid, und Toluol nach Friedel-Crafts.

3168 **DRP. 269 249**

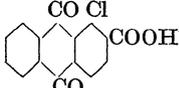
E. P. 15 937/13
F. P. 460 432

DRP. 158 951
DRP. 211 927
DRP. 216 715

3 T. 2-Methylanthrachinon, 5 T. Nitrobenzol, 0,2 T. Jod und 3—4 T. Sulfurylchlorid im Wasserbade unter Rückfluß 8—10 St. erhitzen; Schwefeldioxyd und Salzsäure entweichen, der Sulfurylchloridrest wird abdestilliert. Kalt krystallisiert ein Teil des **Chlor-2-methylanthrachinons** aus, der Rest wird durch Fällung der Mutterlauge mit Spirit erhalten. In Schwefelsäure orangefarbig löslich, die Farbe bleibt beim Erwärmen erhalten. Wird mit Kaliumacetat, p-Toluidin und Kupfer violettrot. Nach

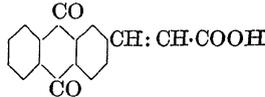
3169 **Zus.** arbeitet man wie im Hauptpatent, also in Nitrobenzol bei 95°—100°,
DRP. 293 156 chloriert jedoch statt mit Sulfurylchlorid mit Chlor in Gegenwart von
 F. P. 460 432 Jod. Aus Eisessig umkrystallisieren.

3170 **DRP. 174 984** Halogenanthrachinonaldehyde siehe [3096].

3171 **DRP. 250 742**
 Ber. 49, 732 **Chloranthrachinoncarbonsäuren**  = C₁₅H₇O₄Cl = 287.

Methylantrachinone mit Stickstoff-Sauerstoffverbindungen oder bei Gegenwart von Nitrokörpern mit Chlor (Abspaltung von NO₂-Gruppen) oxydieren. — In eine Lösung von 25 T. 1-Chlor-2-methylantrachinon in 200 T. Trichlorbenzol bei 160° Salpetrigsäuregas (aus arseniger Säure und Salpetersäure [1,383]) einleiten, kalt die Krystalle filtrieren, die mit Ligroin gewaschene **1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure** in Soda lösen und mit Salzsäure fällen. — Ebenso entsteht aus 1,4-Dichlor-2-methylantrachinon (aus 1-Amino-2-methyl-4-chloranthrachinon) bei Gegenwart der 2—4-fachen Menge Nitro- oder m-Dinitrobenzol oder 1,5- oder 1,8-Dinitronaphthalin bei 160°—180° chloriert die **1,4-Dichloranthrachinon-2-carbonsäure**. Diese bildet citronengelbe Nadeln vom Sch.-P. 246°—248°. Evtl. im Molekül des Methylantrachinons vorhandene Nitrogruppen werden bei diesem Verfahren durch Chlor ersetzt. — Nach

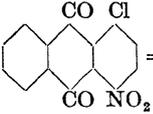
3172 **Zus.** erhält man ebenso auch die α-Carbonsäuren. Z. B.: **4-Chlor-1-methylanthrachinon** (Ringschluß des Kondensationsproduktes von Phthalsäure und 4-Chlortoluol) in der 5—10-fachen Menge Nitrobenzol gelöst, bei 160°—170° Chlor einleiten, bis eine mit Soda gekochte Probe sich klar löst, Nitrobenzol abblasen und die **1-Chloranthrachinon-4-carbonsäure** (Sch.-P. 229°—230°) aufarbeiten. — Ebenso gewinnt man **3-Methylantrachinon-1-carbonsäure** (Sch.-P. 246°—247°; Ber. 10, 1483) aus 1,3-Dimethylantrachinon, erhalten durch Ringschluß des Kondensationsproduktes von Phthalsäure und m-Xylol mittels Schwefelsäure. Diese Methylcarbonsäure gibt mit wässrigem Permanganat weiteroxydiert **Anthrachinon-1,3-dicarbonsäure** vom Sch.-P. über 300°.

3173 **DRP. 282 265** **Anthrachinonyl-2-acrylsäurederivate**
 = C₁₇H₁₀O₄ = 278.

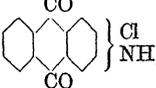
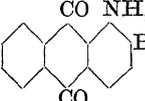
4 T. ω-Dibrom-2-methylantrachinon oder 5 T. Anthrachinon-2-aldehyd und 3 T. bzw. 2,5 T. wasserfreies K- oder Na-Acetat und 20 T. Eisessig oder 30 T. Essigsäureanhydrid 40 St. bzw. 1½ St. unter Rückfluß kochen, verdünnen, Rückstand mit Salzsäure erwärmen, bzw. durch Auskochen mit Lauge extrahieren, die Säure filtrieren. — Ebenso erhält man **3-Chloranthrachinonyl-2-acrylsäure** und **Nitroanthrachinonyl-2-acrylsäure**.

e) Hal.—N.

Cl—NO ₂	3085	4 Cl—1 NH.COCH ₃	3192—3194
1 Cl—NO ₂	3174—3176	1 Cl—4 N(R) ₂	3195, 3196
Cl(Br)—NH ₂ 3177—3189, 3192, 3367, 3368, 3369		1 Br—4 N(R) ₂	3197
Br(Cl)—NH.R	3184, 3190, 3191		

3174 **DRP. 137 782**
 DRP. 131 538 **Halogennitroanthrachinone**  = C₁₄H₆NO₄Cl = 288.

25 T. 1-Monochloranthrachinon in 250 T. Schwefelsäure (66°) lösen, unter 10° mit 8 T. Salpetersäure (42°) nitrieren, 5 St. bei höchstens 10° stehenlassen und die gelben Nadeln absaugen. Aus Eisessig krystallisiert **1,4-Chlornitroanthrachinon** aus. In Sprit und konz. Schwefelsäure schwer, in Nitrobenzol leicht löslich. — Ebenso **1,5,4,8-Dichlor- und -Dibromdinitroanthrachinon**.

3175	DRP. 214 150 Zusatz zu DRP. 205 195 E. P. 2373/09 F. P. 386 599	Wie [3083, 3204]. — 100 T. 1, 5-Nitroanthrachinonmonosulfosäure als Na-Salz in 4000 T. Wasser kochend lösen, 300 T. Salzsäure zufügen, bei 90° eine Lösung von 100 T. Natriumchlorat in 1500 T. Wasser zufließen lassen, auf 95°–100° erwärmen, 1-Chlor-5-nitroanthrachinon filtrieren, waschen und aus Eisessig umkrystallisieren. — Ebenso 1, 6-, 1, 7-, 1, 8-Chlornitroanthrachinon . Die Körper lösen sich in Schwefelsäure gelb, mit Schwefelsäure + Borsäure erhitzt, ebenso wie in heißem Pyridin + Methylamin rot, in kochendem p-Toluidin rotviolett (1, 5- oder 1, 8-) oder rot (1, 6- und 1, 7-).
3176	DRP. 271 681 Zusatz zu DRP. 267 544	Wie [3084] mit Nitroanthrachinonmono- oder -disulfosäuren, statt 1-Chloranthrachinon, die man unter Ausschluß von Wasser mit Thionylchlorid 10 St. auf 170° erhitzt. Die entstehenden Sulfochloride bilden dann unter SO ₂ -Abspaltung Chloranthrachinonderivate bzw. 1, 8- und 1, 5-Chlornitroanthrachinon .
3177	DRP. 115 048 Zusatz zu DRP. 104 901 — DRP. 110 768 DRP. 110 769	<p style="text-align: center;">Chloraminoanthrachinone  $\left. \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \end{array} = \text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2\text{Cl} = 257.$</p> <p>Wie [3240]. — Z. B.: 10 T. 1-Aminoanthrachinon Bromdämpfen aussetzen und das lehmgelbe Produkt mit Wasser, dann mit Sodalösung waschen und trocknen. Aus Eisessig ziegelrote Nadeln des 1-Aminoanthrachinonbromides, Sch.-P. 222°. — Oder: In 60 T. Nitrobenzol suspendieren, bis zu 3 T. Gewichtszunahme Chlor einleiten (Kühlung!) und das abgeschiedene 1-Aminoanthrachinonchlorid aus Eisessig umkrystallisieren. Nadeln vom Sch.-P. 217°–219°. — Oder: 10 T. 1-Aminoanthrachinon in 200 T. verdünnter Salzsäure suspendieren, langsam eine Lösung von 4 T. Natriumchlorat in 10 T. Wasser zufließen lassen, rühren und das Produkt aus Eisessig oder Epichlorhydrin umkrystallisieren.</p>
3178	DRP. 158 951	10 T. 2-Aminoanthrachinon und 20 T. Sulfurylchlorid mit oder ohne Verdünnungsmittel (60 T. Benzol) 1 St. im Wasserbade erwärmen oder 8–10 St. stehenlassen, das ausgeschiedene Chlor-2-aminoanthrachinon mit Benzol waschen und aus Sprit oder Essigsäure umlösen. — Ebenso: Monochlor-1-amino-2-methylantrachinon aus 10 T. 1-Amino-2-methylantrachinon, 100 T. Nitrobenzol und 7,5 T. Sulfurylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (Selbsterwärmung!), dann 1/2 St. im Wasserbade. Ferner: Tetrachlor-1, 3-, 1, 8- und 1, 5-diaminoanthrachinon und Dichlor-2, 6-diaminoanthrachinon (letzteres neben anderen Chlorprodukten) und Chloramino-2-antrachinoncarbonsäure [3365]. — Die Produkte sind in Schwefelsäure oder Oleum gelb, braun, oliv, mißfarbig violett, in organischen Lösungsmitteln gelb bis rot oder unlöslich.
3179	DRP. 148 110 Lit. [wie 1375]	Wie [3107] aus Aminochlorbenzoylbenzoesäure [1388] bei 200°. Das ausgefallene einheitliche 2, 3-Amino-chloranthrachinon schmilzt nach dem Sublimieren bei 280°–283°. Das 2, 3-Aminobromanthrachinon schmilzt bei 267°–270°.
3180	DRP. 262 076 Natron unter Kühlung	als gelbes, bei 90° unter Dunkelfärbung zersetzliches, leicht lösliches Pulver.
3181	Anm. F. 29 549, Kl. 12 q 9. 2. 11 Höchst	Mineralsaure Salze des 1-Aminoanthrachinons mit freier p-Stellung in indifferenten Mitteln chlorieren: 1-Amino-4-chloranthrachinon .
3182	DRP. 287 756	Wie [z. B. 620] gewinnt man 1-Amino-5- und -8-chloranthrachinon aus 100 T. 1-Chloranthrachinon, 2000 T. Monohydrat, 0,12 T. Eisenoxydulsulfat und 36 T. Hydroxylaminsulfat bei 160°–165°.
3183	DRP. 160 169 — DRP. 115 048	<p style="text-align: center;">Bromaminoanthrachinone  $= \text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2\text{Br} = 288.$</p>

20 T. 1-Aminoanthrachinon durch Lösen in Schwefelsäure und Fällen mit Wasser in feinverteilter Form in 500 T. Eisessig suspendieren, mit einer Lösung von 15 T. Brom

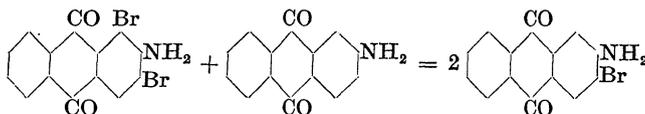
in 100 T. Eisessig langsam zum Kochen erhitzen, kalt die Krystalle des **2-Brom-1-aminoanthrachinons** filtrieren und aus Eisessig umkrystallisieren. Sch.-P. 180°—181°. In Schwefelsäure gelb, + Borsäure mißfarbig braun, in Oleum blauviolett löslich. — Ebenso **1-Amino-2-brom-5-nitroanthrachinon** aus 30 T. 1-Amino-5-nitroanthrachinon [3222] in 200 T. Eisessig mit 18 T. Brom in 50 T. Eisessig, 2—3 St. bei 20°—30° rühren, filtrieren, Produkt mit Wasser waschen und aus Pyridin oder Eisessig umkrystallisieren. Rotbraune Nadelchen, Sch.-P. 240°—245°. In Schwefelsäure gelb, in Oleum olivfarbig, in heißer Borschwefelsäure rot löslich.

3184 **DRP. 236 604** 100 T. 1-Amino-2, 4-dibromanthrachinon [3177, 3440] mit 500 T. Pyridin, 15 T. Eisenspänen und 37 T. Eisessig 6 St. kochen, wenn das Eisen gelöst ist, 300 T. Pyridin abddestillieren. Im Rückstand krystallisiert **1-Amino-2-bromanthrachinon**. Dieses absaugen, mit Sprit, verdünnter heißer Salzsäure und heißem Wasser waschen und aus Eisessig umkrystallisieren. Identisch mit [3183]. — Ebenso **2-Amino-3-bromanthrachinon** (in Oleum (40%) orangegelb löslich, aus Nitrobenzol braungelbe Krystalle) aus 1, 3-Dibrom-2-aminoanthrachinon [3297], ferner **1-Methylamino-2-bromanthrachinon** aus 1-Methylamino-2, 4-dibromanthrachinon [3190], krystallisiert aus Eisessig in braunen Nadeln vom Sch.-P. 170°—172°. In Oleum (40%) braungelb, in Pyridin rot löslich.

3185 **DRP. 253 683** 32,5 T. Na-Salz der 2-Aminoanthrachinon-3-sulfosäure [3267] in 800 T. Wasser heiß lösen, kalt mit 16 T. Brom bromieren, das gallertige Produkt in heißem Wasser lösen, heiß aussalzen und kalt die orangefarbigem, in Schwefelsäure farblos löslichen Krystalle der **1-Brom-2-aminoanthrachinon-3-sulfosäure** filtrieren. Zur Abspaltung der Sulfogruppe 1 T. der Sulfosäure mit 10 T. Schwefelsäure (80%) 1 St. unter Rückfluß kochen, in Wasser gießen und das **Brom-2-aminoanthrachinon** filtrieren. Aus Eisessig braunrote Nadeln vom Sch.-P. 305°. Gibt entamidiert (über die Diazoverbindung mit Sprit) das **2-Bromanthrachinon** (identisch mit Ber. 37, 61; Sch.-P. 205°) und weiter bromiert das **1, 3-Dibrom-2-aminoanthrachinon** [3297], es findet also molekulare Umlagerung zu 3-Brom-2-aminoanthrachinon statt. Mit Chlor entsteht jedoch aus 2-Aminoanthrachinon-3-sulfosäure über die **1-Chlor-2-aminoanthrachinon-3-sulfosäure** das **1-Chlor-2-aminoanthrachinon**. Aus Xylol braungelbe Krystalle vom Sch.-P. 228°—229°.

3186 **DRP. 261 270**

2-Bromaminoanthrachinone

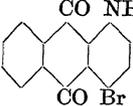
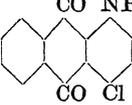


Je ein Bromatom steht benachbart zu der bzw. den Aminogruppen. — 1 Mol. Dibromaminoanthrachinon + 1 Mol. Aminoanthrachinon erhitzt geben 2 Mol. Monobrom-o-aminoanthrachinon. — Z. B.: 10 T. 1, 3-Dibrom-2-aminoanthrachinon [3297] mit 5,8 T. 2-Aminoanthrachinon und 160 T. Schwefelsäure (60°) auf 160° erhitzen. Es tritt Reaktion ein, 15 Min. bei 170° handelte, kalt das Sulfat des **3-Brom-2-aminoanthrachinons** filtrieren, mit Schwefelsäure (60°) waschen und mit Wasser zersetzen. Sch.-P. 305°. Auch ohne Schwefelsäure oder mit Salzsäure als Verdünnungsmittel ausführbar. — Ebenso aus 2, 4-Dibrom-1-aminoanthrachinon + 1-Aminoanthrachinon: **1-Amino-2-bromanthrachinon** [3184]; aus 20 T. **1, 3, 5, 7-Tetrabrom-2, 6-diaminoanthrachinon** (Bromieren von 2, 6-Diaminoanthrachinon in wässriger Lösung mit 4 At. Brom; aus Nitrobenzol gelbbraune Krystalle vom Sch.-P. über 360°) + 8,6 T. 2, 6-Diaminoanthrachinon, 300 T. Schwefelsäure (66°) und 60 T. Wasser $\frac{1}{2}$ St. bei 195°: **3, 7-Dibrom-2, 6-diaminoanthrachinon**, Sch.-P. über 360°; aus 2, 4, 6, 8-Tetrabrom-1, 5-diaminoanthrachinon [3404] + 1, 5-Diaminoanthrachinon (mit 300 T. Schwefelsäure (66°) und 120 T. Wasser 1 St. kochen): **2, 6-Dibrom-1, 5-diaminoanthrachinon** (identisch mit Ber. 37, 4183; Sch.-P. 274°). Die Produkte sind β -Bromderivate, da sie mit Basen kein Arylaminoanthrachinon liefern. — Nach

3187

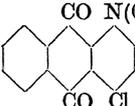
Zus.
DRP. 261 271

erhält man diese β -Bromderivate des β -Aminoanthrachinons auch wie folgt: 50 T. (1 Mol.) 2-Aminoanthrachinon in 500 T. Schwefelsäure (60°) als kalten Brei, mit 36 T. (1 Mol.) Brom versetzen, allmählich anwärmen, nach 1—2 St. 15 Min. auf 180°—190° halten und das reine Sulfat des **3-Brom-2-aminoanthrachinons** [3184, 3186] filtrieren. Es entsteht aus dem rohen Gemisch der Sulfate von 2-Aminoanthrachinon, Mono- und Dibrom-2-aminoanthrachinon. — Ebenso aus 2, 7-Diaminoanthrachinon (1 Mol.) mit 2 Mol. Brom: **3, 6-Dibrom-2, 7-diaminoanthrachinon**, aus Anilin braune Krystalle.

3188	DRP. 273 809	Lösung von 16 T. Brom in 55 T. Nitrobenzol in die Suspension von 22,3 T. 2-Aminoanthrachinon in 220 T. Nitrobenzol eintragen, nach kurzer Zeit gebildetes Bromhydrat des Produktes absaugen, zur Hydrolysierung mit Sprit (95%) waschen. Das 3-Brom-2-aminoanthrachinon bildet gelbe Nadeln vom Sch.-P. 300°. — Ebenso in Eisessiglösung.
3189	DRP. 275 299	1-Amino-4-bromanthrachinon kurze Zeit auf 220° erhitzen, bis Probe in Schwefelsäure nicht mehr rot, sondern blauviolett löslich ist: Umlagerung zu 1-Amino-2-bromanthrachinon . — Ebenso erhält man durch Umlagerung 2-Amino-3-bromanthrachinon aus 1 T. 1-Brom-2-aminoanthrachinon (dieses erhältlich aus 2-Aminoanthrachinon-3-sulfosäure durch Bromieren und Abspalten der Sulfogruppe), 10 T. Schwefelsäure (60°) in 1½ St. unter Rückfluß bei 180° bis 190°. Das kalt krystallisierende Sulfat wird mit Wasser zerlegt; das rotgelbe Pulver schmilzt aus Eisessig bei 303°—305°. In Schwefelsäure blaßgelb löslich, reagiert nicht mit p-Toluidin. Das gleiche Produkt erhält man durch kurzes Erhitzen des 1-Brom-2-aminoanthrachinons über seinen Sch.-P. auf etwa 240°.
3190	DRP. 164 791	<p style="text-align: center;">Halogenalkylaminoanthrachinone</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{15}H_{10}NO_2Br = 302.$ </div> <p>10 T. 1-Methylaminoanthrachinon in 100 T. Pyridin warm lösen, mit 6,8 T. Brom 1—2 St. im Wasserbade erwärmen und kalt die rotbraunen Nadeln des 4-Brom-1-methylaminoanthrachinons vom Sch.-P. 194° filtrieren. In warmem Oleum (40°) tiefblau löslich. — Mit 2 At. Brom in Eisessiglösung resultiert Dibrommethylaminoanthrachinon vom Sch.-P. 158°, das in Oleum (40°) gelb löslich ist. — Ebenso erhält man Dibrom-1, 5- und -1, 3-dimethylaminoanthrachinon, Dibrom-1, 5- und -1, 3-nitromethylaminoanthrachinon, Brommethylaminoanthrachinonsulfosäure (aus 1-Methylaminoanthrachinonsulfosäure) und 1-Methylamino-4-chloranthrachinon, letzteres aus 20 T. 1-Methylaminoanthrachinon in 125 T. Eisessig mit 125 T. einer Lösung (5,7%) von Chlor in Eisessig bei 90° oder mit 1,5 T. Kaliumchlorat und 100 T. Salzsäure (15%) bei 70°—90°.</p>
3191	DRP. 288 825	<p>1-Methylamino-2-bromanthrachinon: 4 T. Schwefelsäure (96%), 4 T. Dimethylsulfat und 1 T. 1-Amino-2-bromanthrachinon auf 185° erhitzen, wenn eine Probe in Oleum (40%) nicht mehr violett, sondern braungelb löslich ist, unter Kühlung 12 T. Wasser einrühren, Sulfat absaugen und durch Wasser zersetzen. — Ebenso 1, 3-Dibrom-2-methylaminoanthrachinon aus 1, 3-Dibrom-2-aminoanthrachinon, Methylalkohol und Schwefelsäure.</p>
3192	DRP. 199 758	<p style="text-align: center;">Chloracetylaminoanthrachinon</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{16}H_{10}O_3NCl = 299.$ </div> <p>10 T. 1-Acetaminoanthrachinon mit 10 T. Acetat in 100 T. Eisessig suspendieren, bei 80° Chlor einleiten, kalt das Produkt absaugen und waschen. Aus Eisessig gelbe Krystalle des Mono-chloracetaminoanthrachinons, Sch.-P. 203°—204°. Zur Verseifung in 10 T. Schwefelsäure lösen, langsam mit Wasser ausfällen (Selbsterwärmung auf 100°). Das so erhaltene 1-Amino-4-chloranthrachinon krystallisiert in roten Nadeln vom Sch.-P. 179°—180°. — Ebenso durch Chlorieren des Acetyl-1, 5-diaminoanthrachinons bei 30° das 4, 3-Dichlor-1, 5-acetdiaminoanthrachinon, aus Nitrobenzol braune Krystalle, Sch.-P. über 300°, das verseifte Produkt krystallisiert in roten, grünglänzenden Nadeln. — Ferner 1-Chlor-2-aminoanthrachinon, das Verseifungsprodukt der bei 240° schmelzenden Acetylverbindung ebenso durch Chlorieren des Acetyl-2-aminoanthrachinons (1-stündiges Kochen von 2-Aminoanthrachinon mit je der 1½-fachen Menge Eisessig und Essigsäureanhydrid) bei 90° erhaltbar.</p>
3193	DRP. 191 111 F. P. 370 070	Halogenaminoanthrachinon mit der 5—10-fachen Menge Essigsäureanhydrid kochen, bis die rote Färbung in Gelb übergegangen ist. Kalt krystallisiert ein Gemenge von Mono- und Diacetylderivaten, die sich durch fraktionierte Krystallisation trennen lassen.

3194 **DRP. 224 073**
Ber. 19, 2272
In Wasser suspendiertes Acet-2-aminoanthrachinon mit einer überschüssigen Lösung von unterchloriger Säure (aus Chlorkalk und Borsäure) im Wasserbade erhitzen, bis sich die Tonverschiebung von Dunkel- nach Hellgelb nicht mehr steigert; die abgeschiedenen, sofort reinen Krystalle des **Acetylaminochloranthrachinons** filtrieren. Die Lösung in Schwefelsäure ist rot und wird beim Stehenlassen gelb, die Lösung in Nitrobenzol zersetzt sich beim Erhitzen. — Die o-halogensubstituierten Acidylaminoanthrachinone geben nach **DRP. 311 906**, [3553] Zus. zu **DRP. 298 706**, [3547] bei Behandlung mit Schwefelalkalien stickstoffhaltige Kondensationsprodukte.

3195 **DRP. 136 777**
1, 4-Chlordimethylaminoanthrachinon

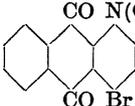


= $C_{16}H_{12}NO_2Cl = 286$.

Wie [3127]. 10 T. 1, 4-Dichloranthrachinon mit Dimethylaminlösung behandeln. Braungelbe, in Chloroform blutrot, in Eisessig blaurot, in Schwefelsäure gelb, in verdünnter Salzsäure farblos lösliche Nadeln vom Sch.-P. 168°—170°. — Ebenso erhält man **1, 4-Dimethylaminooxyanthrachinon** (Sch.-P. 240°) aus Chinizarin mit Dimethylamin und **1, 5-Piperidooxyanthrachinon** aus Anthrarufin und Piperidin.

3196 **DRP. 146 691**
10 T. Dimethylaminoanthrachinon in 400 T. Salzsäure (5%) lösen, mit einer konz. wässrigen Lösung von 2 T. chloresurem Kali 2—3 St. auf 70°—90° erwärmen, kalt vom Harz filtrieren, Filtrat mit Ammoniak übersättigen, den braunroten Niederschlag filtrieren, zur Entfernung von Ausgangsmaterial in Eisessig lösen, filtrieren und vorsichtig mit Wasser fällen. Aus Sprit braunrote Nadeln vom Sch.-P. 172°. Identisch mit dem 1, 4-Chlordimethylaminoanthrachinon des obigen Patentes.

3197 **DRP. 146 691**
4-Bromdimethylaminoanthrachinon(perbromid)
DRP. 136 777



+ (Br₂) = $C_{16}H_{12}NO_2Br = 316$.

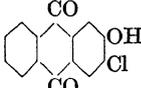
10 T. Dimethylaminoanthrachinon in 400 T. Wasser und 40 T. konz. Salzsäure (oder in 200 T. Chloroform) lösen, bei 10°—20° 64 T. Brom-Eisessiglösung (20%) bzw. 13 T. Brom zuzufügen lassen oder die ungelöste Substanz im geschlossenen Raume der Einwirkung von Bromdämpfen (13 T.) aussetzen. Das gelbe Reaktionsprodukt ist die p-Bromverbindung mit 2 Bromatomen additiv verbunden: Perbromid. Nach Abspaltung der letzteren mit Ammoniak (Stickstoffentwicklung und Rotfärbung) oder Natriumbisulfatlösung (Eingießen in die salzsaure Bildungslösung) erhält man das reine Monobromsubstitutionsprodukt, gibt aus Pyridin + Holzgeist umkrystallisiert granatrote Blätter, Sch.-P. 178°. Mit der Hälfte Brom erhält man ein Gemenge von unverändertem Ausgangsmaterial (salzsaures Salz) und Perbromid, das auf 80° erwärmt (Bromabspaltung und Bromierung) ebenfalls in das Monobromprodukt übergeht.

d) Hal.—O(S).

3 Cl—2 OH	3198	4 Cl—1 OR	3139
3 Br—2 OH	3198	1 (2) Cl—5 (8) (7) SO ₂ H	3153, 3204, 3303
4 Cl(Br)—1 OH	3200	1 Br—5 SO ₂ H	3204, 3301
Cl—2 OH	3320		

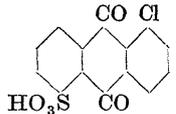
3198 **DRP. 148 110**
Lit. wie [1375]

Halogenoxyanthrachinone



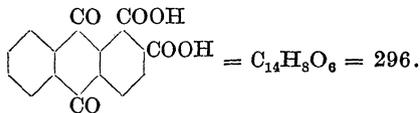
= $C_{14}H_7O_3Cl = 259$.

11 T. m-Amino-p-chlorbenzoyl-o-benzoesäure [1386] in 50 T. Eisessig lösen, 4 T. Schwefelsäure (66°) zugeben, unter Kühlung mit einer konz. wässrigen Lösung von 3 T. Nitrit langsam diazotieren, Diazolösung in 300 T. Schwefelsäure (66°) gießen, auf 200° erhitzen, bis die Lösung dunkelbraun und die Stickstoffentwicklung beendet ist, kalt verdünnen, die gelben Flocken filtrieren, in Natronlauge lösen, mit Kohlensäure fällen und aus Sprit umkrystallisieren. Goldgelbe Nadeln, Sch.-P. 258°—260°. — Das **Oxybromanthrachinon** schmilzt bei 249°—252°.

3199	DRP. 131 403 F. P. 313 124	10 T. 1-Oxyanthrachinon in 500 T. Essigsäure (25%) suspendieren, 8 T. Natriumchlorat (-bromat) zusetzen, bei 80°—100° unter Rühren 25 T. Salzsäure (15%) zugeben, kalt absaugen und trocknen. Aus Eisessig oder Nitrobenzol rotgelbe Nadeln, gibt mit primären Aminen Chinizarinfarbblausstoff.
3200	DRP. 202 770 Zusatz zu DRP. 167 743 u. DRP. 172 300 — DRP. 131 403	10 T. 1-Oxyanthrachinon mit 600 T. Wasser anrühren, mit 400 T. Schwefelsäure (60°) auf 110°—115° erhitzen, langsam eine wässrige Lösung von 10 T. Kaliumchlorat und 60 T. rohe Salzsäure zugeben, Temperatur halten und den gelben Niederschlag des 4-Chlor-1-oxyanthrachinon in guter Ausbeute filtrieren. Das Produkt ist verschieden von [3199], jedoch identisch mit:
3201	DRP. 282 493	Phthalsäureanhydrid und 4-Chlorphenol mit Aluminiumchlorid 1 $\frac{1}{2}$ —2 $\frac{1}{2}$ St. auf 140°—145° erhitzen, das Gemenge von Chloroxyanthrachinon und Chloroxybenzoylbenzoesäure mittels Sodalösung trennen und die freie Chloroxybenzoylbenzoesäure durch Erwärmen mit Monohydrat im Wasserbade intramolekular zum 4-Chlor-1-oxyanthrachinon kondensieren. — Ferner erhaltbar nach
3202	DRP. 282 494	20 T. 1-Oxyanthrachinon zur Entfernung von Wasser mit 50 T. Nitrobenzol sieden, kalt 30 T. Sulfurylchlorid zusetzen und unter Rückfluß im Wasserbade 5 St. erwärmen, ausgeschiedene gelbe Krystalle filtrieren. Sch.-P. 193°.
3203	DRP. 293 694 — DRP. 127 532	1, 4-Bromoxyanthrachinon: 22,4 T. 1-Oxyanthrachinon in der 7-fachen Menge Eisessig lösen, 20 T. Acetat zugeben, kochen, rasch eine Mischung aus 16 T. Brom und 16 T. Eisessig zufügen. Orangegelbe Nadeln, Sch.-P. 197°—198°. Mit überschüssigem Brom und Acetat erhält man 2, 4-Dibrom-1-oxyanthrachinon . — Ebenso 4, 8-Dibrom-1, 5-dioxyanthrachinon aus Anthrarufin und 2, 4, 5, 7-Tetrabrom-1, 8-dioxyanthrachinon (Tetrabromchryszin) aus Chryszazin.
3204	DRP. 205 913 Zusatz zu DRP. 205 195	<p style="text-align: center;">Halogenanthrachinonsulfosäuren</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{14}H_7ClSO_5 = 322.$ </div> <p>10 T. 1, 5-anthrachinondisulfosaures Natrium in 400 T. Wasser und 50 T. Salzsäure (19°) lösen, heiß langsam eine Lösung von 5 T. Natriumchlorat in 50 T. Wasser zufließen lassen, wenn nur noch wenig Ausgangsmaterial vorhanden ist, sofort unterbrechen, von etwas 1, 5-Dichloranthrachinon abfiltrieren, das Filtrat mit K-Chlorid aussalzen und die gelben Krystalle des K-Salzes der 1, 5-Chloranthrachinonsulfosäure filtrieren. — Ebenso 10 T. 1, 5-Anthrachinondisulfosäure als Na-Salz, 8—9 T. Brom, 40—50 T. Wasser unter Druck 4—5 St. auf 190° erhitzen, die Masse kalt mit 200 T. Wasser verdünnen, aufkochen, von etwas 1, 5-Dibromanthrachinon filtrieren und im Filtrat die 1, 5-Bromanthrachinonsulfosäure mit Kaliumchlorid aussalzen. — Analog 1, 8- und 2, 7-Chloranthrachinonsulfosäure.</p>
3205	Anm. U. 3671, Kl. 12 o 10. 5. 09 Ullmann	Durch Sulfierung des Chloranthrachinons bei Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen.

e) C—C.

3 CH₃—1 COOH 3172
1 COOH—2 (3) COOH 3271, 3206

3206 **DRP. 241 624****Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäure**

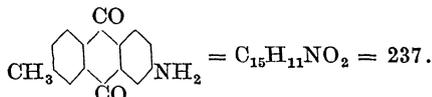
25 T. Naphthanthrachinon in 400 T. Schwefelsäure (66°) lösen, mit 1000 T. Wasser in feinverteilte Form bringen, siedend 100 T. Kaliumpermanganat eintragen, wenn entfärbt, den Braunstein mit Schwefeldioxyd oder Oxalsäure lösen und die ringgelbe Lösung

heiß filtrieren. Im Filtrat kristallisiert ein Teil der Dicarbonsäure aus, der Rest ist aus dem Rückstand durch Extraktion mit Ammoniak und Fällen mit Salzsäure erhaltbar. — Ebenso kann man einen Teig aus 10 T. Naphthanthrachinon und 50 T. Eisessig mit 50 T. Salpetersäure (48°) bei 140°—150° (wenn die heftige Anfangsreaktion vorüber ist) oxydieren. Warm in Wasser gießen, filtrieren, neutral waschen und den Rückstand mit Ammoniak auskochen. Schmilzt bei 270° und geht in das Anhydrid über, das bei 322°—324° schmilzt. — Nach

3207 **Zus.** gewinnt man ebenso **Halogenanthrachinondicarbonsäuren** aus im **DRP. 243 077** A.-Kern halogenierten Naphthanthrachinonen.

f) C—N.

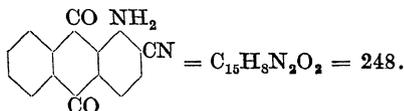
2 (6) (7) CH ₃ —(3) 1 (2) NH ₂	3208	2 COOH—1 NO ₂	3211, 3365
2 CH ₃ —1 NH.R	3113	2 COOH—1 NH ₂	3210, 3365
2 CH ₃ —1 NH.COCH ₃	3124	2 (3) COOH—3 (2) NH ₂	3215, 3216
2 CH ₃ —1 N(COCH ₃) ₂	3607	2 COOH—1 NH.R	3213
2 CN—1 NH ₂	3210	2 COOH—1 NH.CH ₂ .COOH	3213
CH:CH.COOH—NO ₂	3173	2 COOH—1 Piperidyl	3213

3208 **DRP. 234 917****Methylaminoanthrachinone**

50 T. **4 (5)-Chlor-4'-methyl-diphenylketon-2-carbonsäure** (aus 4-Chlorphthalsäureanhydrid und Toluol, aus Eisessig umkristallisiert Sch.-P. 168°—170°) mit 700 T. Ammoniak (20%) und 1 T. Kupferpulver im Autoklaven 12 St. auf 190°—195° erhitzen, Ammoniak abtreiben, heiß filtrieren, das Filtrat ansäuern, filtrieren und das saure Filtrat neutralisieren. 10 T. der als hellgraues Pulver abgedehnten **4 (5)-Amino-4'-methyl-diphenylketon-2-carbonsäure** rasch in 100 T. 200° heiße Schwefelsäure (90%) eintragen, nach einigen Minuten auf Eis gießen, **2-Amino-6 (7)-methylanthrachinon** filtrieren, mit verdünnter Natronlauge auskochen und aus Xylol umkristallisieren. Orange gelbe Nadeln vom Sch.-P. 256°—257°. — Ebenso entsteht das **Aminodimethylantrachinon** (Verwendung von Xylol statt Toluol). — **1-Amino-6 (7)-methylanthrachinon** (aus Benzol ziegelrote Nadeln vom Sch.-P. 175°) aus **3 (6)-Chlor-4-methyl-diphenylketon-2-carbonsäure** (3-Chlorphthalsäure + Toluol; Sch.-P. aus Eisessig umkristallisiert 175°). — **1-Amino-2, 4-dimethylanthrachinon** (aus Benzol rote Krystalle vom Sch.-P. 293°) aus **2', 4'-Dimethyl-5'-chlor-diphenylketon-2-carbonsäure** (Phthalsäure + 1-Chlor-2, 4-dimethylbenzol; Sch.-P. aus Eisessig umkristallisiert 162°).

3209 **DRP. 281 010**E. P. 8917/14
F. P. 470 562

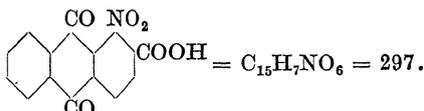
3-Amino-2-methylanthrachinon: Den aus 3-Amino-4-methylbenzoyl-o-benzoessäure erhaltenen Harnstoff mit der 6-fachen Menge Monohydrat $\frac{1}{2}$ St. bei 100°—130° behandeln, wenn die Kohlensäureentwicklung beendet ist, auf Eis gießen, Rückstand mit verdünnter Sodalösung auskochen und aus Nitrobenzol umkristallisieren. Orangerote Nadeln, Sch.-P. 258°—259°. In der Mutterlauge ist **1-Amino-2-methylanthrachinon**.

3210 **DRP. 275 517**Zusatz zu
DRP. 271 790**Aminoanthrachinonitrile**

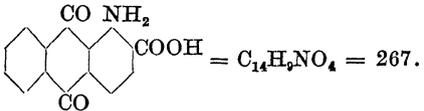
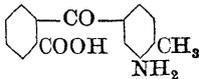
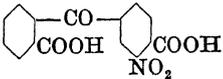
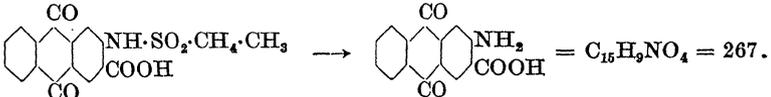
Wie [3100] mit 1-Amino-2-halogenanthrachinon. — **1-Aminoanthrachinon-2-nitril** bildet orangefarbige Krystalle vom Sch.-P. 236°—242° und gibt verseift **1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure** vom Sch.-P. 284°—287°.

3211 **DRP. 229 394**

E. P. 7631/10

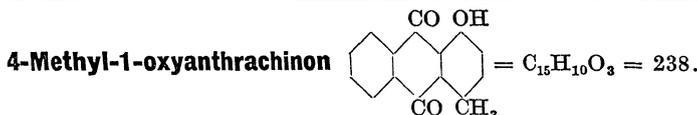
Nitroanthrachinoncarbonsäuren

2 T. 1-Nitro-2-methylanthrachinon in 200 T. siedender Salpetersäure (40°) allmählich mit 10 T. Chromsäure versetzen, kalt filtrieren, den Rückstand in verdünnter heißer Ätznatronlösung lösen, filtrieren und das Filtrat mit Salzsäure fällen. — **1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure** kristallisiert aus Sprit in feinen Nadeln, die beim Trocknen verwitern. Sch.-P. zwischen 273° und 285° unter Zersetzung. — Ebenso **Nitromethylanthrachinoncarbonsäure**.

3212	Anm. F. 29 080, Kl. 12 o 9. 11. 11 Höchst	1-Nitro-2-methylantrachinon mit mäßig verdünnter Salpetersäure unter Druck erhitzen.
3213	DRP. 247 411 und Zus. DRP. 256 344 DRP. 267 211	<p style="text-align: center;">1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäurederivate</p> <div style="text-align: center;">  </div>
<p>86 T. 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure (erhalten durch Oxydation des Aldehydes [3096, 3170], aus Eisessig gelbliche Nadeln vom Sch.-P. 267°) mit 300 T. Wasser, 300 T. Ammoniak (15%) und 3 T. Kupferoxyd 6 St. unter Rückfluß kochen, mit demselben Volum Wasser verdünnen, filtrieren und im Filtrat die 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure mit Essigsäure fällen. Aus Eisessig feuerrote Nadeln vom Sch.-P. 280° unter Zersetzung. Die Alkalisalze sind in Wasser karmoisinrot löslich und leicht aussalzbar. — Mit Methylaminlösung statt Ammoniak erhält man 1-Methylaminoanthrachinon-2-carbonsäure, aus Eisessig blaurote Nadeln vom Sch.-P. 240°. — Durch Kochen von 86 T. 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure [3211] mit 860 T. Anilin erhält man 1-Phenylaminoanthrachinon-2-carbonsäure, die über das violett-schwarze Na-Salz, das sich in Wasser rotviolett löst, gereinigt wird. Aus Eisessig braune Krystalle vom Sch.-P. 297°—298°. Ebenso aus 86 T. 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure und 40 T. p-Chloranilin (750 T. Wasser, 150 T. Soda, 3,8 T. Kupferoxyd) die 1,4'-Chlorphenylaminoanthrachinon-2-carbonsäure; aus 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure und 2-Naphthylamin die 1-β-Naphthylaminoanthrachinon-2-carbonsäure (dunkelviolett Pulver, in Schwefelsäure flaschengrün löslich, die Alkalisalze sind in Wasser sehr schwer violett löslich); mit Piperidin: 1-Piperidylaminoanthrachinon-2-carbonsäure; mit Glykokoll (als Na-Salz): 1-Anthrachinonylglycin-2-carbonsäure. — 86 T. 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure und 76,5 T. 3-Amino-4-methyldiphenylketon-2'-carbonsäure [Ann. 299, 314].</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>geben mit den anderen Zusätzen ein violettes Kondensationsprodukt, das sich in Alkali rotviolett, in Schwefelsäure bräunlichgelb löst. — Schließlich wurde aus Mononitro-1-chloranthrachinon-2-carbonsäure (erhalten durch Nitrieren der 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure) mit β-Naphthylamin 1-β-Naphthylaminonitroanthrachinon-2-carbonsäure dargestellt. In Schwefelsäure trüb rotviolett löslich. — Nach</p>		
3214	Zus. DRP. 279 867	läßt sich die Kondensation von β-Aminoanthrachinon mit den freien Carbonsäuren in guter Ausbeute ausführen, wenn man die Komponenten mit oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln und säurebindenden Stoffen unter Ausschluß von Kupfer oder Kupferverbindungen durchführt. Man erhält so z. B. Dianthrachinonylamin-2-carbonsäuren .
3215	DRP. 248 838 — J. pr. 82, 205 DRP. 80 407	<p>1 T. o-Aminocarboxybenzoylbenzoesäure [erhaltbar aus nitrierter p-Toluyl-o-benzoesäure durch Oxydieren der Methylgruppe (Ann. 299, 309; 399, 113; aus verdünntem Sprit gelbe Krystalle vom Sch.-P. 265°) und folgende Reduktion der Nitroterephthaloyl-o-benzoesäure]</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>in die 10-fache Menge 180° heißen Oleums (10%) eintragen, nach 15 Min. auf Eis gießen, das Gemenge von 70% 3-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure und 30% 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure filtrieren, die Na-Salze bilden und das im Alkaliüberschuß kaum lösliche Salz der 3, 2-Säure abtrennen. Die 1, 2-Säure krystallisiert aus Nitrobenzol in roten Nadeln vom Sch.-P. 280°.</p>
3216	DRP. 293 100 E. P. 8109/15	<p style="text-align: center;">Aminoanthrachinonsulfo- und -carbonsäuren</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>Halogenanthrachinonsulfo- oder -carbonsäuren mit Arylsulfamiden kondensieren und in den gebildeten Arylsulfaminoanthrachinonsulfo- oder -carbonsäuren den Aryl-</p>

sulforest abspalten. Z. B.: 22,5 T. **2-Chloranthrachinon-3-carbonsäure** (aus 2-Aminoanthrachinon-3-carbonsäure über die Diazverbindung, vgl. Ber. 41, 3638) mit 20 T. 4-Toluolsulfamid, 10 T. wasserfreier Soda und 1 T. Kupfersulfat in 500 T. Wasser 16 St. kochen, braunrote Lösung ansäuern, **2-p-Toluolsulfaminoanthrachinon-3-carbonsäure** (aus Eisessig gelbe Nadeln) gelinde mit Schwefelsäure erhitzen, **2-Aminoanthrachinon-3-carbonsäure** ausfallen. — Ebenso **1, 4-Diaminoanthrachinon-6-sulfosäure** aus 1, 4-dichloranthrachinon-6-sulfosaurem Natrium und 4-Toluolsulfamid über die **1, 4-Dip-toluolsulfaminoanthrachinon-6-sulfosäure**. Ferner **1, 4-Diaminoanthrachinon-2-sulfosäure** aus 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfosäure, **1, 4-Diaminoanthrachinon-2-carbonsäure** aus 1-Amino-4-chloranthrachinon-2-carbonsäure und schließlich **Diaminoanthrarufindisulfosäure** aus Dibromanthrarufindisulfosäure und 4-Toluolsulfamid. Die Körper sind Wollfarbstoffe.

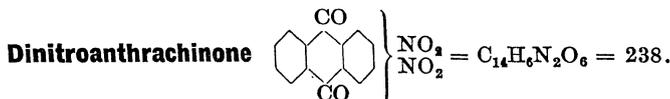
g) C—O(S).

3217 **DRP. 292 066**Zusatz zu
DRP. 282 493Z. Bl. 1907, II,
2095

Lösung von 2 T. Phthalsäureanhydrid und 2 T. p-Kresol in 9 T. Tetrachloräthan allmählich mit 5 T. Aluminiumchlorid versetzen, dann auf 120° erhitzen. Es entsteht zunächst **5-Methyl-2-oxymethyl-o-benzoessäure** vom Sch.-P. 194°, die dann mit starker Schwefelsäure kondensiert wird. Ausbeute fast quantitativ.

h) N—N.

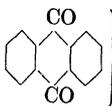
$\text{NO}_2 - \text{NO}_2$	3218, 3219	$1 \text{ NH}_2 - 4 \text{ NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$	3242
$\text{NO}_2 - \text{NH}_2$	3106, 3109, 3220—3226, 3231	$5 \text{ NH}_2 - 1 \text{ NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$	3243
$1 (5) (8) \text{ NO}_2 - \text{NH} \cdot \text{R}$	3113, 3227—3229	$1 \text{ NH}_2 - 5 \text{ NH} \cdot \text{OH}$	3222, 3244
$\text{NO}_2 - \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$	3221	$1 \text{ NH}_2 - 4 \text{ N}(\text{R})_2$	3386
$\text{NO}_2 - \text{NH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	3229	$1 \text{ NH} \cdot \text{R} - 5 (8) \text{ NH} \cdot \text{R}$	3114, 3115, 3263, 3265
$\text{NO}_2 - \text{NH} \cdot \text{NO}_2$	3230, 3234	$2 \text{ NH} \cdot \text{NO}_2 - 6 \text{ NH} \cdot \text{NO}_2$	3223
$1 \text{ NO}_2 - 5 (8) \text{ N}(\text{R})_2$	3227, 3245	$1 \text{ NHOH} - 5 \text{ NHOH}$	3247, 3248
$\text{NH}_2 - \text{NH}_2$ 1392, 3117, 3180, 3222, 3223, 3225,	3231—3239, 3265	$1 \text{ N}(\text{R})_2 - 5 (7) (8) \text{ N}(\text{R})_2$	3115, 3245
$1 \text{ NH}_2 - 5 (8) \text{ NH}_2$ Halogenid.	3115, 3240	Dipiperidoanthrachinon	3245
$\text{NH}_2 - \text{NH}_2$ Formaldehydverb.	3241	$1 \text{ N}_2 \cdot \text{Cl} - 2 (5) \text{ N}_2 \cdot \text{Cl}$	3246
$1 \text{ NH}_2 - 4 \text{ NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	3242	$1 \text{ N} : \text{SO}_2 - 4 \text{ N} : \text{SO}_2$	3249

3218 **DRP. 72 685**A. P. 519 229
E. P. 19 538/91
Ann. 160, 147
Z. f. Ch. 1869, 114
Ber. 16, 363

10 T. rohes Dinitroprodukt des Anthrachinons (Mischsäure) mit 100 T. Spirit extrahieren (im Apparat), bis beinahe nichts mehr in Lösung geht. 1, 4'-Dinitroanthrachinon bleibt ungelöst. Extrakt zur Trockne dampfen und Rückstand mit unzureichenden Mengen Spirit, Aceton usw. digerieren, wobei die α -Verbindung fast völlig in Lösung geht, die δ -Verbindung und Spuren der α -Verbindung bleiben im Rückstand. Operation mit noch kleinerer Menge des Lösungsmittels wiederholen. Die δ -Verbindung krystallisiert aus Eisessig in glänzenden, gelben Schuppen. Sch.-P. 300°. In Schwefelsäure gelb löslich. Die β -Dinitroverbindung bildet sich nicht.

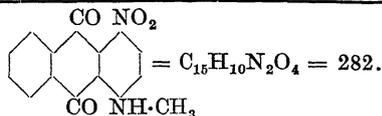
3219 **DRP. 167 699**

Hauptprodukte der Nitrierung des Anthrachinons sind **1, 5-** und **1, 8-Dinitroanthrachinon**, die β , β -Verbindungen entstehen nur in geringer Menge, von α , β -Dinitrokörpern vorwiegend **1, 6-Dinitroanthrachinon**. — Rohdinitroanthrachinon (auch das δ -Produkt [3218] und das in Ann. 160, 147 beschriebene „ α “-Produkt sind Gemenge) aus Nitrobenzol fraktionieren krystallisieren und jede Fraktion mehrmals umkrystallisieren. Aus Eisessig, Nitrobenzol oder Essigsäureanhydrid gelbliche bis tiefgelbe Nadeln oder Blätter vom Sch.-P. 330°, 256°, 293°, 312°, 330°, 262° in der Reihenfolge der 1, 5-, 1, 6-, 1, 7-, 1, 8-, 2, 6- und 2, 7-Verbindung.

3220	DRP. 78 772 E. P. 13 695/94 F. P. 240 110 F. P. 225 807	Nitroaminoanthrachinone  $\left. \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{NO}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\} = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 = 268.$
<p>1 T. Dinitroanthrachinon mit 6—12 T. Natriumbisulfidlösung verrührt 2—5 St. auf 120°—180° erhitzen, Produkt mit Wasser waschen, aus Sprit umkrystallisieren. Kleine, rote Krystalle, Sch.-P. unscharf 200°. In Oleum (70%) rot bis violett, in Schwefelsäure (166°) schwer gelbrot löslich.</p>		
3221	DRP. 125 391 Ber. 15, 1790	<p>10 T. Acetyl-1-aminoanthrachinon unter 15° in 100 T. Schwefelsäure (66°) lösen, unter 15° langsam mit 12,5 T. Nitriersäure (20% HNO₃) in etwa 1 St. nitrieren, von außen gekühlt 60 T. Eis zugeben, Krystalle filtrieren, mit kaltem Wasser waschen und aus 10 T. Eisessig oder Pyridin umkrystallisieren. Dieses goldgelbe Acetylnitroaminoanthrachinon ist schwer löslich (außer in Pyridin und Eisessig), krystallisiert aus Epichlorhydrin in rötlichgelben Nadeln vom Sch.-P. 258°. In Schwefelsäure gelb löslich. 1 T. Acetylverbindung (oder das rohe Nitrierungsprodukt) zur Verseifung mit 5 T. Schwefelsäure (60°) 1/2—1 St. auf 90°—100° erhitzen. Das freie 1, 4-Nitroaminoanthrachinon bildet ein rotes Pulver, das in Wasser unlöslich, in Sprit schwer löslich ist. Aus Epichlorhydrin gelbrote Nadeln vom Sch.-P. 290°—295°. — Ferner erhält man Nitroaminoanthrachinon nach F. P. 225 807 (E. P. 13 029/92): Dinitroanthrachinon vorsichtig mit Ammoniak oder nach dem E. P. mit Schwefelnatrium erhitzen.</p>
3222	DRP. 147 851 F. P. 332 321 Ber. 29, 2934 DRP. 78 772 DRP. 136 777 DRP. 151 512	<p>50 T. feingepulvertes 1, 5-Dinitroanthrachinon in 500 T. Dimethylanilin suspendieren, möglichst schnell auf den Siedepunkt der Base erhitzen, bis eine Probe in Schwefelsäure klar löslich ist; kalt die blutroten Krystalle des 1, 5-Nitroaminoanthrachinons filtrieren. In alkalischer Lösung reduziert entsteht zunächst das in Alkalien olivgrün lösliche 1, 5-Aminohydroxylaminoanthrachinon, weiter reduziert 1, 5-Diaminoanthrachinon. — Ebenso die 1, 8-Verbindung, jedoch nur mit 250 T. Base auf 50 T. Dinitroanthrachinon und die Nitroaminoverbindung, die mit Sprit aus der Schmelze ausgefällt wird. In warmem Oleum (40%) löst sich die 1, 5-Nitroaminoverbindung rotviolett, die 1, 8-Verbindung gelb.</p>
3223	DRP. 259 432 A. P. 1 066 777 E. P. 25 855/11 F. P. 450 171	<p>10 T. Anthrachinon-1-nitramin [3234] mit 100 T. Schwefelsäure (66°) bei Zimmertemperatur 1 St. rühren oder mit Salzsäure erhitzen, auf Eis gießen und das rote Gemisch von 1, 2- und 1, 4-Aminonitroanthrachinon waschen und trocknen. — Ebenso geben 10 T. Anthrachinon-2-nitramin (aus Anthrachinon-2-isodiazotat [E. P. 25 854/12, F. P. 450 865] mit Natriumhypochlorit) und 100 T. Schwefelsäure: 1-Nitro-2-aminoanthrachinon [3229], gibt reduziert 1, 2-Diaminoanthrachinon vom Sch.-P. 242° bis 244°; aus Anthrachinon-1, 5-dinitramin [3234] resultiert ein Gemenge von 1, 5-Diamino-2, 6-dinitroanthrachinon und 1, 5-Diamino-4, 8-dinitroanthrachinon; aus Anthrachinon-2, 6-dinitramin (aus Anthrachinon-2, 6-isotetrazotat und Natriumhypochlorit): 1, 5-Dinitro-2, 6-diaminoanthrachinon, aus Nitrobenzol braune Krystalle vom Sch.-P. über 300°. Gibt reduziert 1, 2, 5, 6-Tetraaminoanthrachinon.</p>
3224	DRP. 279 866	<p>10 T. 1-Aminoanthrachinon in 100 T. Schwefelsäure (66°) lösen, mit Eis kühlen, 2 T. Trioxymethylen und nach 10 Min. mit der einer Nitrogruppe entsprechenden Menge wasserfreier Nitriersäure bei 0°—5° versetzen. In Wasser gießen, aus dem ausgefallenen Gemenge von 1, 2- und 1, 4-Aminonitroanthrachinon das letztere durch Umkrystallisieren aus Trichlorbenzol abscheiden. — Ebenso 1-Amino-4-nitroanthrachinon-2-carbonsäure.</p>
3225	DRP. 290 814	<p>2-Aminoanthrachinon in Monohydratlösung zwischen -5° und 0° mit der berechneten Menge des Nitrierungsmittels nitrieren. Das in vorzüglicher Ausbeute entstehende 3-Nitro-2-aminoanthrachinon ist sehr rein. — Oder man trägt 100 T. 2-Aminoanthrachinonnitrat (erhalten durch Eindampfen von 2-Aminoanthrachinon mit der berechneten Menge verdünnter Salpetersäure zur Trockne) in 1000 T. Schwefelsäure (66°) bei 5° bis 0° ein, gießt in Wasser und krystallisiert aus Nitrobenzol um. Reduziert, z. B. mit Schwefelnatrium, entsteht 2, 3-Diaminoanthrachinon.</p>
3226	Anm. F. 37 466 Kl. 12 q 17. 10. 13 Höchst	<p>1-Nitro-2-aminoanthrachinon erhält man durch nacheinanderfolgende Behandlung der N-Arylsulfoderivate des 2-Aminoanthrachinons mit nitrierenden und verseifenden Mitteln.</p>

3227 **DRP. 156 759**

DRP. 136 777
DRP. 144 634
Ber. 16, 695
DRP. 131 873

Nitroalkylaminoanthrachinone

In 200 T. 60° warme Salpetersäure (33° B₆) 10 T. 1-Methylaminoanthrachinon eintragen, während der Nitrierung 65° nicht überschreiten, kalt das in rotbraunen Nadeln krystallisierende **1, 4-Nitromethylaminoanthrachinon** absaugen und durch Auskochen mit Spirit und Umkrystallisation aus Pyridin von etwas 1, 2-Verbindung trennen. In Salzsäure (25%) unlöslich, Sch.-P. 250°. Aus der salpetersauren Mutterlauge ist durch Fällen mit Wasser das **1, 2-Nitromethylaminoanthrachinon** abscheidbar. — Ebenso erhält man aus 10 T. sym. 1, 5-Dimethyldiaminoanthrachinon und 100 T. Salpetersäure (42°) bei 30° dunkelviolette Krystalle des **4, 8-Dinitro-1, 5-dimethyldiaminoanthrachinons**, das in Pyridin blaurot, in Schwefelsäure gelb (+ Wasser = rot, dann violett, schließlich Niederschlag) löslich ist. — Ferner aus 10 T. sym. 1, 8-Dimethyldiaminoanthrachinon und einem Gemenge von 10 T. Salpetersäure (95%) + 50 T. Eisessig bei 30°—35°, schließlich bei 60°—70°: **4, 5-Dinitro-1, 8-dimethyldiaminoanthrachinon**; aus 1, 8-Nitroäthylaminoanthrachinon bei höchstens 40°: **1, 5-Dinitro-8-äthylaminoanthrachinon**, rotbraune Nadeln vom Sch.-P. 253°; aus 1, 5-Nitromethylaminoanthrachinon: **1, 8-Dinitro-5-methylaminoanthrachinon**. — Zuweilen findet unter besonderen Bedingungen Abspaltung einer Methylgruppe statt. Man erhält z. B. **1, 4-Nitromonomethylaminoanthrachinon**, wenn man 10 T. 1-Dimethylaminoanthrachinon mit 200 T. Eisessig und 6 T. Salpetersäure (42°) 1—2 St. kocht. — **1, 5-Nitrodimethylaminoanthrachinon** [3245] gewinnt man durch Nitrieren von 5 T. Dimethylaminoanthrachinon, gelöst in 50 T. Schwefelsäure (66°) mit 8 (Vol.) T. Nitriersäure (0,2 kg Salpetersäure im Liter) bei 50°—60°. Auf Eis gegossen scheidet sich zunächst farbloses Sulfat ab, das dann mit Ammoniak oder Acetat zerlegt wird. 1 T. 1-Monomethylaminoanthrachinon oder 1-Dimethylaminoanthrachinon mit 10—15 T. Salpetersäure (42°) im Wasserbade längere Zeit erwärmt gibt **2, 4-Dinitro-1-monomethylaminoanthrachinon**. — Die Körper sind in Pyridin meist rot löslich.

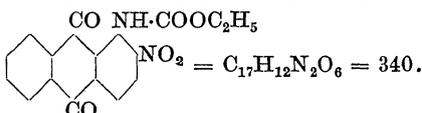
3228 **DRP. 292 395**

α -N-Acetylalkylaminoanthrachinon zwischen 0° und 5° mit Mischsäure nitrieren, das Rohprodukt mit Alkohol oder Benzol extrahieren und die Acetylgruppe durch 1-stündiges Erwärmen mit Schwefelsäure (66°) auf 90°—100° abspalten. Man erhält so aus 1-N-Acetylmethylaminoanthrachinon neben einer bei 275° schmelzenden Nitroacetverbindung das **1-N-Methylamino-5-nitroanthrachinon** vom Sch.-P. 250°—252°.

3229 **DRP. 167 410**

F. P. 355 326

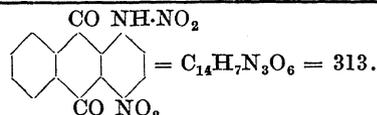
DRP. 146 848

Nitroaminoanthrachinonurethane

20 T. 1- oder 2-Aminoanthrachinon + 200 T. Nitrobenzol + 12 T. Chlorkohlensäureäthylester $\frac{1}{2}$ St. unter Rückfluß kochen und kalt die goldgelben Blätter des 1- oder 2-Aminoanthrachinonurethans filtrieren. 20 T. der 2-Verbindung in 200 T. Schwefelsäure (66°) lösen, bei 5°—10° mit 25 Vol.-T. Nitriersäure (200 g HNO₃ im Liter) nitrieren, nach 2 St. in 1500 T. Eiswasser gießen und die gelben Flocken des Gemisches von **1, 2-** und **3, 2-Nitroaminoanthrachinonurethan** filtrieren. In Alkali, Schwefelsäure und organischen Lösungsmitteln gelb löslich. Aus Nitrobenzol oder Eisessig umkrystallisiert scheidet sich die 3, 2-Verbindung zuerst aus, die 1, 2-Verbindung bleibt in Lösung und wird im Filtrat abgeschieden. — 1-Aminoanthrachinonurethan gibt ebenso nitriert ein Gemenge von **2, 1-** und **4, 1-Nitroaminoanthrachinonurethan**; aus Eisessig krystallisiert scheidet sich die 4, 1-Verbindung zuerst aus, im Filtrat wird die 2, 1-Verbindung mit Wasser gefällt. — Ebenso verhält sich 1, 5-Diaminoanthrachinonurethan bei der Nitrierung; aus Nitrobenzol umkrystallisiert scheidet sich das 4-Nitroprodukt zuerst aus. — Verseifung: Urethan mit der 10-fachen Menge Schwefelsäure im Wasserbade erwärmen, bis die Kohlendioxydentwicklung beendet ist, in Eiswasser gießen, das abgeschiedene gelbe 2-Aminoanthrachinon und das orangefarbige 1-Aminoanthrachinon bzw. die **Diaminoanthrachinone** filtrieren und aus Pyridin fraktioniert umkrystallisieren.

3230 **DRP. 146 848**

Ber. 37, 4427;
37, 4531
DRP. 108 873
DRP. 111 866
DRP. 121 155

Nitroanthrachinonnitroamine

Enthalten die Gruppe $-NH-NO_2-$, in der NO₂ durch bloßes Erhitzen mit indifferenten Mitteln (z. B. Nitrobenzol) eliminiert werden

kann. Allgemein erhaltbar aus Aminoanthrachinonen mit überschüssiger Salpetersäure, vergleichbar mit der Bildung von $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}\cdot\text{NO}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$ aus Diazosulfanilsäure nach Ann. 330, 28.

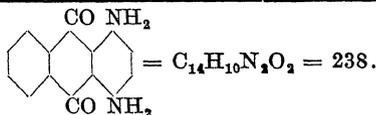
So erhält man z. B. **Nitronitroaminoanthrachinon**: 1 T. 1, 5- oder 1, 3- oder 1, 8-Diaminoanthrachinon in 10 T. Schwefelsäure (66°) lösen, unter Kühlung 10 T. rauchende Salpetersäure (oder in manchen Fällen Salpeterschwefelsäure) zugeben, einige Zeit rühren, auf Eis gießen, den hellorangefarbenen Niederschlag filtrieren, abpressen und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur trocknen. — Analoge Produkte entstehen aus Dibrom-1, 5-diaminoanthrachinon, Brom-1, 5-di-p-toluidoanthrachinon, Brom-1-aminoanthrachinon-sulfosäure, Brom-1-p-toluidoanthrachinon, Brom-1, 8-diaminoanthrachinondisulfosäure, 2-Aminoanthrachinon. Löslichkeit und Eigenschaften sind aus der Tabelle des Originalpatentes ersichtlich. Die z. T. explosionsfähigen Körper liefern sulfiert oder reduziert oder mit aromatischen Aminen kondensiert Farbstoffe. Die Abspaltung der NO_2 -Gruppe erfolgt nach

3231

DRP. 148 109

1 T. Dinitrodibrom-1, 5-dinitrodiaminoanthrachinon [3230] mit 10 T. Kumol bis zum Ende der Reaktion erhitzen, einige Zeit siedend, wobei sich ein Teil des **Dinitrodibrom-1, 5-diaminoanthrachinons** während des Kochens krystallinisch abscheidet, den Rest aus der eingegangenen Mutterlauge auswaschen und dann evtl. mit Aceton reinigen. Mit Phenol (statt Kumol) entsteht bei 145° dasselbe Produkt; aus Nitrobenzol metallglänzende Blätter, Sch.-P. über 300°. Gibt reduziert ein blaues **Dibromtetraaminoanthrachinon**. — Ferner ebenso **Nitro-2-aminoanthrachinon** aus 1 T. Nitro-2-nitraminoanthrachinon [3230] und 10 T. Schwefelsäure (66°) bei gewöhnlicher Temperatur durch 1-stündiges Rühren; eigeßes Pulver, gibt reduziert **Diaminoanthrachinon**. — **Tetranitro-1, 5-diaminoanthrachinon** aus Tetranitro-1, 5-dinitrodiaminoanthrachinon, **Tetradibromdiaminoanthrachinon** durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Suspension von 1 T. Tetradibrom-1, 5-dinitrodiaminoanthrachinon bis zur Sättigung und weiter während des folgenden 5-stündigen Siedens unter Rückfluß.

3232

DRP. 6526Ber. 37, 4531;
39, 637**Diaminoanthrachinone**

Neben der Monoverbindung nach [3106].

3233

DRP. 135 561

10 T. Nitroaminoverbindung [3221] in 400 T. Wasser verteilt mit einer Lösung von 20 T. Schwefelnatrium (70%) in 20 T. Natronlauge (30°) erwärmen, aus der grünen Lösung den braunen, krystallinischen Niederschlag filtrieren, in verdünnter Salzsäure lösen und mit Alkali fällen. Das **1, 4-Diaminoanthrachinon** ist in heißem Wasser violettrot, in Anilin oder Pyridin rotviolett, in verdünnter Salzsäure farblos, in Schwefelsäure gelb, + Borsäure violett löslich. Mit Schwefelsäure und Nitrit erwärmt entsteht **Chinizarin**. — Oder:

3234

DRP. 156 803DRP. 125 391
DRP. 127 780
DRP. 135 561
DRP. 143 804
DRP. 146 848

Eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium (6% Chlor) unter Eiskühlung in eine Lösung von Anthrachinon-1-diazoniumsulfat (5%) einfließen lassen, die eigelben Krystalle des 1-Nitramin-Na-Salzes filtrieren, in Wasser lösen und mit Säure (auch Kohlendioxyd) als gelben Niederschlag fällen. Aus Eisessig umkrystallisieren, Sch.-P. 193° (Zersetzung), in kochendem Wasser unlösliche Krystalle mit $3\frac{1}{2}$ aq. Dieses Nitramin in der 5-fachen Menge Salpetersäure (1,5) bei 0° lösen, 1 St. in Eis stehen lassen, auf Eis gießen, den hellbraunen Niederschlag filtrieren und mit Wasser und Sprit waschen: **p-Nitronitroaminoanthrachinon**; verpufft bei 115°, ist in Wasser unlöslich, in Natronlauge braun, in Schwefelsäure gelbbraun löslich. Mit der 5-fachen Menge Schwefelnatrium und der 10-fachen Menge Wasser im Wasserbade reduziert entsteht die Diaminoverbindung als violetter Niederschlag.

3235

DRP. 205 149

Leukodiaminoanthrachinone erhält man ferner durch Erhitzen von Leukochinizarin oder Leuko-1, 4, 5, 8-tetraoxyanthrachinon oder Leukochinizarin-5-sulfosäure (erhalten nach **DRP. 148 792**) mit alkoholischem Ammoniak unter Druck auf 100°. Das 1, 4-Derivat bildet ein gelbbraunes Pulver vom Zersetzungspunkt 272°, das aus dem Tetraoxyanthrachinon erhaltene **Leukodiaminodioxyanthrachinon** schmilzt bei 284°.

3236

DRP. 260 899A. P. 1 078 505
E. P. 13 019/12
F. P. 456 155
DRP. 148 110
DRP. 205 036

1 T. 2, 5-Diaminobenzoyl-o-benzoessäure mit 6 T. Monohydrat 20 Min. auf 190° erhitzen, auf Eis gießen, Säure abstumpfen und das **1, 4-Diaminoanthrachinon** filtrieren. — Ebenso erhält man es aus dem Lactam der 2-Amino-5-acetylaminobenzoylbenzoessäure [1391] mit 6 T. Oleum (5%) und 1 T. entwässertes Borsäure bei 190°. Die gleichzeitig gebildete **1, 4-Diaminoanthrachinonsulfosäure** wird mit Sodalösung extrahiert. — Das **1, 4-Diamino-2-methylantrachinon**

gewinnt man analog aus dem Lactam der 2, 5-Diamino-4-methylbenzoy-benzoesäure mit Oleum, Eis, Auskochen mit Sodalösung. Aus Sprit violette Nadeln vom Sch.-P. 252°; das **1, 4-Diamino-2-chloranthrachinon** (aus 2-Amino-5-acetylamino-4-chlorbenzoylbenzoesäure und Oleum)schmilzt bei 234°. — Die Sulfosäuren (siehe Zus. Pat. DRP. 261 885) sind Wollfarbstoffe.

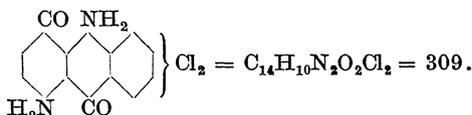
3237 **DRP. 135 634**
F. P. 318 496
Ber. 12, 1567
Wie [3264], jedoch mit 300 T. Ammoniak (20%), 8 St. bei 190° erwärmt. Aus Pyridin rotbraune Prismen des **2, 6-Diaminoanthrachinons** vom Sch.-P. 310°—320°. In Schwefelsäure grünlichgelb, sonst nur in siedendem Nitrobenzol und Anilin löslich.

3238 **DRP. 231 091**
DRP. 167 410
1 T. Na-Salz der 1-Brom-2-aminoanthrachinon-3-sulfosäure mit 5 T. Ammoniak (25%) und etwas metallischem Kupfer 10 St. auf 100° erwärmen, das Produkt filtrieren, in Wasser lösen, mit Salzsäure fällen. Diese in Wasser blaurot, in Schwefelsäure gelblich, in Oleum (80%) blau lösliche **1, 2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure** mit der 10-fachen Menge Schwefelsäure (80%) kurze Zeit erhitzen, in Wasser gießen und das **1, 2-Diaminoanthrachinon** filtrieren. In Oleum (80%) blau löslich.

3239 **DRP. 262 076**
F. P. 451 936
Im Gegensatz zu [3234, 3385] entsteht aus Anthrachinon-2-diazosulfat mit einer Lösung von Natriumhypochlorit unter Kühlung kein Nitramin, sondern ein hellgelbes, chlorhaltiges Produkt, das sich schon bei 90° unter Dunkelfärbung zersetzt. Zur Reinigung in Xylol lösen, mit Ligroin fällen. In Schwefelsäure braungelb löslich. Gibt reduziert **Diaminoanthrachinon**. — Ebenso reagiert 2, 6-Tetrazoanthrachinonsulfat.

3240 **DRP. 104 901**
F. P. 286 684

Diaminoanthrachinonhalogenide



20 T. **1, 5-Diaminoanthrachinon** in 100 T. Chloroform oder Eisessig suspendieren, trockenes Chlor einleiten, bis kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr nachweisbar ist, Produkt absaugen und aus Nitrobenzol oder Anilin umkrystallisieren; metallglänzende, gelbrote Nadeln des **1, 5-Diaminoanthrachinonchlorides**. Schmilzt sehr hoch unter Zersetzung. Sehr schwer, in Schwefelsäure braungelb löslich, zeigt mit Borsäure keine Farbänderung. In Oleum (40%) mißfarbig violett, erwärmt grün löslich; Lösung wird mit 10% Borsäure bei 110°—120° blau. — **1, 5-Diaminoanthrachinonbromid** entsteht aus 20 T. Ausgangsmaterial und 55 T. Brom, das man in dem gleichen Raum verdunsten läßt. In 2 Tagen ist alles absorbiert, Produkt mit bisulfithaltigem Wasser waschen. Sehr ähnlich dem Chlorid, Sch.-P. über 330° mit Zersetzung. — Bromierung des **1, 5-Diaminoanthrachinons** auch in 10 T. Oleum (40%) mit 50 T. Brom (Kühlung während des Eintragens!) bei 40°—50° ausführbar. — **1, 8-Diaminoanthrachinonbromid** und **-chlorid** (letzteres auch mit 16 T. Braunstein oder 7 T. K.-Chlorat in konz. salzsaurer Lösung erhaltbar) sind leichter löslich als die 1, 5-Derivate.

3241 **DRP. 123 745**

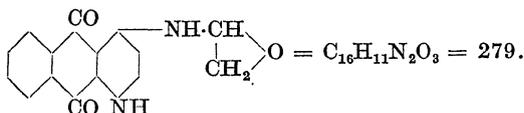
Diaminoanthrachinon-Formaldehydverbindung.

DRP. 112 115
0,50 T. **1, 5-(1, 3-, 1, 8-)Diaminoanthrachinon** + 0,50 T. Formaldehyd in Spritlösung (40%) + 50—100 T. Sprit 3—4 St. unter Rückfluß kochen, heiß filtrieren und kalt die ausgeschiedenen großen Krystalle sammeln. In Schwefelsäure reinblau (Ausgangsmaterial gelb), in Anilin gelbrot, in Nitrobenzol rotgelb löslich, in Ammoniak, Wasser, Salzsäure, Natronlauge unlöslich.

3242 **DRP. 235 312**

N-Oxyalkylaminoanthrachinon

Zusatz zu
DRP. 218 571
A. P. 1 014 204
E. P. 26 336/10
F. P. 403 205



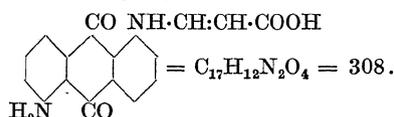
DRP. 97 102
DRP. 107 510
Ber. 37, 1035

25 T. **1, 4-Diaminoanthrachinon** mit 50 T. Äthylenoxyd, 50 T. Eisessig und 250 T. Nitrobenzol bei 30°—35° rühren, bis die Blaufärbung einer Probe in Pyridin nicht mehr zunimmt, die Krystalle filtrieren. In Basen und Nitrobenzol blau, in Schwefelsäure blaurot löslich. — Ein

analoges Produkt erhält man aus 5 T. 1, 5-Diaminoanthrachinon, 30 T. Eisessig und 15 T. Glycid bei 95°. — Ebenso die Produkte aus 1-Amino-4-methoxy- und 1-Amino-2-methylantrachinon, sowie 1-Aminoanthrachinon mit Äthylenoxyd, und 1-Amino-4-methoxyanthrachinon mit Propylenoxyd. Verschiedene Farbreaktionen in Pyridin, Schwefelsäure (90%) und Oleum (65%).

3243 Anm. C. 20 389
Kl. 12 o
13. 2. 11
Cassella

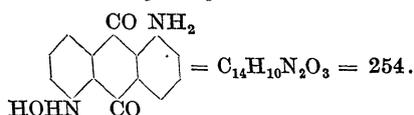
Monocinnamyl-1, 5-diaminoanthrachinon



Dicinnamyl-1, 5-diaminoanthrachinon kalt oder angewärmt mit konz. Schwefelsäure verseifen, wobei nur 1 Mol. Zimtsäure abgespalten wird. Aus Nitrobenzol umkrystallisieren. Ausbeute 85%.

3244 **DRP. 147 851**
F. P. 332 321

1-Amino-5-hydroxylaminoanthrachinon

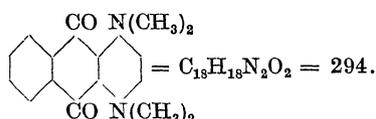


1, 5-Dinitroanthrachinon in alkalischer Lösung reduzieren. Olivgrünes Zwischenprodukt zum Nitroaminoanthrachinon.

3245 **DRP. 136 777**
F. P. 315 416

DRP. 86 250
DRP. 107 730

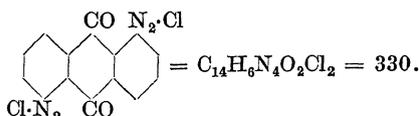
Tertiäre Anthrachinonbasen



Nitro-, Halogen- oder Oxyanthrachinone mit sekundären Basen der aliphatischen Reihe (auch mit Piperidin, Piperazin usw.) behandeln und so die NO_2 -, HCl - oder OH -Gruppen teilweise oder ganz gegen den Basenrest ersetzen [3127]. Es werden so außer diesen Basen erhalten: **1-, 1, 5-, 1, 8-Piperido-** bzw. **-Dipiperidoanthrachinon**, **1, 8-Nitrodimethyl-** und **-diäthylaminoanthrachinon**, **1, 5-** und **1, 8-Nitropiperidoanthrachinon**, **Dimethylaminoanthrachinon-1-** und **-2-sulfosäure**, **Diäthylaminoanthrachinon-1-** und **-2-sulfosäure**, **Piperidoanthrachinon-1-sulfosäure**. Z. B.: 10 T. 1, 8-Dinitroanthrachinon, 100 T. Pyridin, 10 T. Diäthylamin bis zur Lösung auf 50°—60° erwärmen, mit 50 T. Methylalkohol verdünnen. Kalt krystallisieren lange, kantharidenglänzende Krystalle des **1, 8-Nitrodiäthylaminoanthrachinons** aus. — 10 T. 1, 5-Dinitroanthrachinon in 200 T. 10-prozentiger Dimethylamin-Spritzlösung suspendieren, am Rückfluß bis zur vollständigen Lösung, dann noch einige Stunden kochen, kalt **1, 5-Tetramethyldiaminoanthrachinon** filtrieren. Große braune Tafeln mit grüner Oberfläche.

3246 Anm. W. 39 849,
Kl. 12 q
9. 1. 13
Wedekind

Diazoaminoanthrachinone

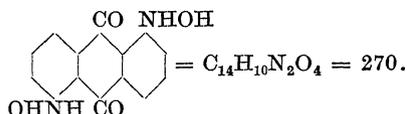


Aminoanthrachinone als Paste mit wenig Säure diazotieren. — Z. B.: 2 T. 1, 5-Diaminoanthrachinon (10-prozentige Paste) + 1,2 T. Nitrit + 4 T. rohe Salzsäure (22°). Die Tetratzotierung verläuft sehr glatt auch bei höherer Temperatur, z. B. bei 50°—70°.

3247 **DRP. 81 694**

Ber. 16, 363;
24, 3528;
29, 2934
DRP. 100 137
DRP. 127 814
DRP. 96 853
DRP. 84 138

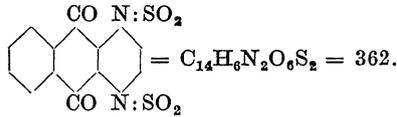
1, 5-Dihydroxylaminanthrachinon



1, 5-Dinitroanthrachinon mit einer alkalischen Zinnchlorürlösung reduzieren; vgl. [124—126] usw.

3248 **DRP. 119 229** 25 T. dinitrochryszindisulfosaures Kali in eine Lösung von 3,2 T. Schwefel in 400 T. Oleum (20%) bei höchstens 40°—50° eintragen, rühren, bis eine Probe mit überschüssiger Natronlauge rein grün wird. Sofort in Wasser gießen, aussalzen. Identisch mit **DRP. 100 137**: Reduktion mit Zinnchlorür.

3249 **DRP. 268 592** **1, 4-Diaminoanthrachinon-Schwefelsäureverbindung**

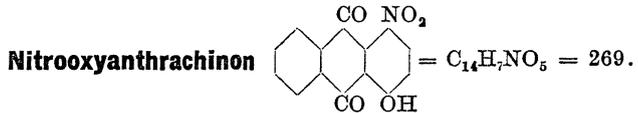


5 T. 1, 4-Diaminoanthrachinon mit 100 T. Oleum (45%) auf 50°—60° erwärmen, bis sich eine Probe in Ammoniak löst, kalt langsam auf die Konzentration 80-prozentiger Schwefelsäure verdünnen und die roten Krystalle filtrieren. Aus Nitrobenzol dunkle Nadeln vom Sch.-P. über 300°. In Schwefelsäure rotviolett löslich, erwärmt erfolgt nach längerer Zeit Rückbildung zum 1, 4-Diaminoanthrachinon. — Eben solche Verbindungen liefern: 1, 4-Diamino-2-bromanthrachinon nach (**DRP. 144 111** durch Reduktion von 2-Brom-1-amino-4-nitroanthrachinon erh.); das Produkt vom Sch.-P. über 300° gibt, längere Zeit mit verdünnter Natronlauge gekocht, **1, 2-Dioxy-3-brom-4-aminoanthrachinon**; ferner 1, 4-Diamino-2, 3-dichloranthrachinon, dessen Schwefelsäureverbindung, längere Zeit mit verdünnter Natronlauge gekocht, **1, 2-Dioxy-3-chlor-4-aminoanthrachinon** gibt.

i) N—O.

1 NO ₂ —4 (6) (7) OH	3250	1 NH ₂ —4 (5) (8) OH	3251
1 NO ₂ —2 (6) (7) OR	3252, 3278	1 NH ₂ R—4 OH(R)	3139, 3257, 3314
1 NH ₂ —4 OH	3314, 3369	1 NH ₂ ·CO·CH ₂ Cl—2 OH	3259
1 NH ₂ —6 (7) OH(R)	3252, 3253—3256	1 N(R) ₂ —4 OH	3195, 3257
3 NH ₂ —2 OR	3258	1 Piperido—4 OH	3195

3250 **DRP. 73 860**



15 T. Dinitroanthrachinon in 75—100 T. Sprit suspendieren, + Lösung von Ätznatron in Sprit, einige Stunden stehenlassen, dann die schwärzlichgrüne Lösung 12 St. auf dem Wasserbade auf 50° erwärmen, in viel kaltes Wasser gießen, mit verdünnter Salzsäure fällen, Niederschlag erschöpfend mit sehr verdünnter Sodalösung auskochen, Lösung mit Salzsäure fällen. Rötliches Pulver aus Sprit und Eisessig krystallinisch erhaltbar, in Wasser und Ligroin unlöslich, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol. In Schwefelsäure (66°) rotbraun löslich. Das Na-Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich. Sch.-P. unscharf 165°—170°.

3251 **DRP. 163 042**

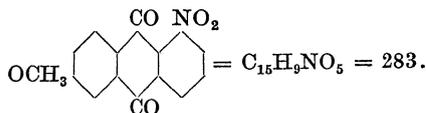
E. P. 3160/05
F. P. 353 281

DRP. 74 562
DRP. 98 639
Ber. 29, 2940

10 T. Erythrooxyanthrachinon in 100 T. Monohydrat lösen, 5 T. Borsäure zugeben, bis zur Bildung des Borsäureäthers 2 St. auf 50° erwärmen, bei 10°—15° mit 25 T. Schwefelsäure (66°) + 5 T. Salpetersäure (42°) nitrieren, 3 St. weiterrühren, in Wasser gießen und das abgetrennte **1, 4-Nitrooxyanthrachinon** filtrieren. Gibt reduziert **1, 4-Aminoxyanthrachinon**, löst sich in Schwefelsäure, Eisessig oder heißem Nitrobenzol gelb, gibt mit Alkali orangefarbige Salze. — Ebenso **p-Dinitrochryszin** [Farbstoff **DRP. 98 639**] und **p-Dinitroanthrarufin** [**DRP. 89 090**].

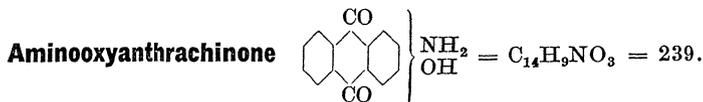
3252 **DRP. 167 699**

DRP. 72 685
DRP. 77 818
Ann. 160, 147

Nitromethoxyanthrachinone

30 T. 1, 6-Dinitroanthrachinon + 200 T. Methylalkohol, in dem 6 T. metallisches Natrium gelöst wurden, mehrere Stunden unter Rückfluß kochen und die Krystalle filtrieren. Aus Benzol gelbe Blätter des **1-Nitro-6-methoxyanthrachinons** vom Sch.-P. 268°. Mit wässriger Schwefelnatriumlösung erwärmt erhält

man **1-Amino-6-methoxyanthrachinon**, das mit Schwefelsäure (60°) bei 150° zu **1-Amino-6-oxyanthrachinon** verseift wird, während **1-Nitro-6-oxyanthrachinon** bei Verseifung des Nitromethyläthers mit Salzsäure in Eisessiglösung resultiert. — Ebenso **1, 7-Nitromethoxyanthrachinon** (aus Benzol, Sch.-P. 238°), die Aminomethoxy-, Amino-oxo- und Nitrooxoverbindungen wie oben. Die Nitromethoxyanthrachinone sind in Schwefelsäure leicht orangefarbig löslich und leicht reduzierbar im Gegensatz zu den Di-nitro- und Dimethoxyanthrachinonen.

3253 **DRP. 94 396**

1, 4-Aminooxanthrachinon: Chinizarin mit Ammoniak erhitzen, oder Phthalsäureanhydrid mit p-Aminophenol kondensieren, oder 1-Nitroanthrachinon mit Schwefelsesquioxid behandeln. — Oder

3254 **DRP. 154 353**
F. P. 340 517

50 T. 1-Aminoanthrachinon bei 25°—40° in 1000 T. Oleum (80%) eintragen, einige Tage stehenlassen, mit Monohydrat verdünnen, auf Eis gießen und filtrieren. — Oder nach

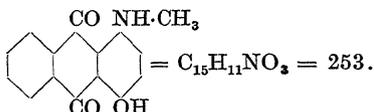
3255 **Zus.**
DRP. 164 727
Zusatz zu
DRP. 155 440
E. P. 4377/04
F. P. 340 517

20 T. 1-Aminoanthrachinon mit 400 T. Schwefelsäure (66°) und 10 T. Borsäure auf 180°—220° erhitzen, wenn die Schmelze gelbrot ist (Spektralprobe) in 4000 T. Wasser gießen, den Niederschlag mit heißer verdünnter Natronlauge extrahieren und das Filtrat neutralisieren. — Ebenso die Farbstoffe **1, 4-Methylaminooxy-2-anthrachinonsulfosäure** aus 1-Methylaminoanthrachinon und **1, 4-Methylaminooxy-5-anthrachinonsulfosäure** aus **1, 5-Methylaminoanthrachinonsulfosäure** (letztere aus 1, 5-Nitroanthrachinonsulfosäure und Methylamin).

3256 **DRP. 148 875**

DRP. 104 750

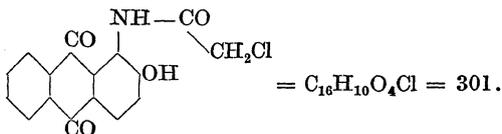
1, 5- und 1, 8-Aminooxanthrachinon: 50 T. 1, 5-aminoanthrachinonsulfosaures Natrium mit 300 T. Kalkmilch oder Barythydrat im Autoklaven einige Zeit auf 160°—170° erhitzen, kalt mit Wasser verdünnen, aufkochen, mit Salzsäure schwach ansäuern, kalt den roten Niederschlag filtrieren, waschen und trocknen. Aus Benzol braunrote Prismen mit Metallglanz, Sch.-P. 210°. Das rote Kalksalz ist unlöslich, das gelborangefarbige Na-Salz ist in Wasser löslich. Die Base mit Eisessig und Acetat gekocht gibt eine Mono-, mit Essigsäureanhydrid eine Diacetylverbindung, mit Oxalsäure verschmolzen eine Oxaminsäure. — Die 1, 8-Verbindung (aus Benzol umkrystallisiert) schmilzt bei 230°.

3257 **DRP. 154 353**
F. P. 340 517**1-Methylamino-4-oxyanthrachinon**

Wie [3254] aus 1-Methylaminoanthrachinonsulfat bei 30°—35°. Das Produkt ist identisch mit [3113]. — Ebenso **1, 4-Äthylaminooxyanthrachinon**. — Über **1-Dimethylamino-4-oxyanthrachinon** siehe [3195].

3258 **DRP. 281 010**
E. P. 8917/14
F. P. 470 562

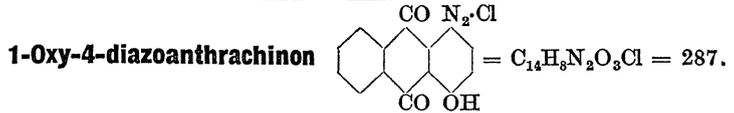
3-Amino-2-methoxyanthrachinon: Wie [3209] aus dem Harnstoff der **3-Amino-4-methoxybenzoyl-o-benzoesäure** (erhalten durch Erwärmen von 3-Nitro-4-chlorbenzoyl-o-benzoesäure mit methylalkoholischer Kalilauge und folgende Reduktion; aus Alkohol gelbe Kristalle vom Sch.-P. 207°—208°). Rote Nadeln vom Sch.-P. 246°—250°.

3259 **DRP. 290 983****ω-Chloracetyl-1-amino-2-oxyanthrachinon**

240 T. 1-Amino-2-oxyanthrachinon, 150 T. Chloracetylchlorid und 2000 T. Xylol $\frac{1}{2}$ St. sieden, Produkt kalt absaugen. Gibt mit Benzol gewaschen, getrocknet, mit 3000 T. Natronlauge (5%) $\frac{1}{2}$ St. gekocht unter Salzsäureabspaltung (Ringschluß) das **Anthrachinonketomorpholin**. (Küpenfarbstoff.)

3260 **DRP. 161 954**
E. P. 27 373/04
F. P. 348 926

DRP. 81 245
DRP. 153 129



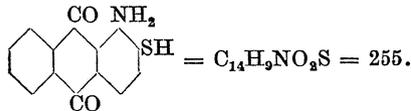
Entsteht als beständiges Zwischenprodukt bei Herstellung des **Chinizarins** bzw. **Erythrooxyanthrachinons**, in die es bei Erhitzen mit Schwefelsäure (66°) auf 180° bzw. beim Erwärmen mit Sprit [3130] übergeht. — 10 T. Anthrachinon wie [3271] mit 20 T. Nitrit, 5 T. Borsäure, 0,2 T. Mercurosulfat und 300 T. Schwefelsäure auf 120°—150° erhitzen, bis eine Probe wasserlöslich ist, in 1000 T. Eiswasser gießen, unter Kühlung mit Natronlauge fraktioniert fällen, filtrieren und das Filtrat weiter mit Natronlauge abstumpfen, bis aus der noch sauren Lösung die rotbraune Diazoverbindung krystallinisch ausfällt. Zur Reinigung in verdünnter Schwefelsäure lösen und mit Acetat fällen.

k) N—S.

1 NH ₂ —2 SH	3261	1 (2) NH ₂ (NO ₂)—3 (5) (6) (8) SO ₃ H	3245, 3261, 3263—3267
1 NH ₂ —2 SR	3216	1 NH-R—5 (8) SO ₃ H .	3242, 3255, 3263, 3265
Thioglykolsäurederivat	3262	N(R) ₂ —1 (2) SO ₃ H	3265

3261 **DRP. 290 034**

Aminoanthrachinonmercaptan



1-Amino- (bzw. 1-Oxy-) anthrachinon (mit freier o-Stellung), mit überschüssigem geschmolzenen Schwefelnatrium innerhalb 4 St. auf 140° erhitzen und die Temperatur 5 St. halten. Die kalte blaue Schmelze mit Wasser auskochen, von unverändertem Ausgangsmaterial filtrieren, blaue Lösung aussalzen und das Na-Salz des **1-Amino-2-mercaptoanthrachinons** mit Säure zerlegen. Das freie Mercaptan ist unbeständig. Liefert in alkalischer Lösung mit Hypochlorit oxydiert die **1-Aminoanthrachinon-2-sulfosäure**, in alkalischer Spritlösung mit p-Toluolsulfosäureäthylester dunkelrote Nadeln des bei 155°—156° schmelzenden **1-Amino-2-mercaptoanthrachinonäthyläthers**.

3262 Anm. K. 30 823
Kl. 12 o
29. 10. 06
Kalle

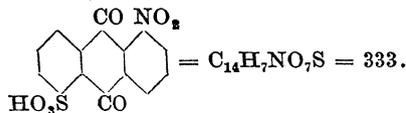
Anthrachinonthioglykolsäurederivat.

Dinitroanthrachinon in Gegenwart wässriger Alkalien mit Thioglykolsäure behandeln.

3263 **DRP. 164 293**

DRP. 149 801
DRP. 113 011
Ber. 15, 1514
F. P. 334 576

1, 5- und 1, 8-Nitroanthrachinonsulfosäure

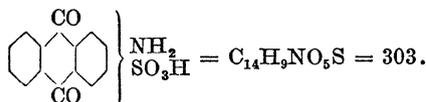


100 T. anthrachinon-1-monosulfosaures Kalium in 750 T. Schwefelsäure (66°) lösen, 50 T. Salpetersäure (45,5°) einlaufen lassen (Temperatur steigt!), dann 6—8 St. auf 80° bis 90° erwärmen. (Oder auch ohne Schwefelsäure mit der 2 1/2-fachen Menge Salpetersäure (48°) 10 St. bei 80°—90°.) Kalt die ausgeschiedenen Krystalle der 1, 5-Säure über Asbest filtrieren, den Filtrückstand in heißem Wasser lösen und kalt kristallisieren lassen oder heiß aussalzen. Die schwefelsaure Lösung mit 100 T. Wasser versetzen oder in 1200—1500 T. Wasser gießen: Kalt kristallisiert in beiden Fällen die 1, 8-Nitrosäure aus, die wie die 1, 5-Säure gereinigt wird. Letztere kristallisiert in Tafeln, erstere in Nadeln. Mit wässriger Methylaminlösung erwärmt erhält man **1, 5-** bzw. **1, 8-Methylaminoanthrachinonsulfosäure**, die in Wasser blautichig rot, in Schwefelsäure gelblich, in Oleum (45%) rot bzw. violettrot und in Eisessig rot löslich sind. Mit Methylamin auf 150°—180° erhitzt erhält man **1, 5-** bzw. **1, 8-Dimethyldiaminoanthrachinon**.

3264 **DRP. 135 634**
F. P. 318 496

Ber. 12, 1567

Aminoanthrachinonsulfosäuren



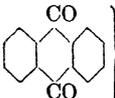
20 T. 2, 6-anthrachinondisulfosaures Natrium + 200 T. Wasser + 100 T. Ammoniak (20%) 5 St. im Autoklaven auf 190° erhitzen, filtrieren, die Lösung mit verdünnter über-

schüssiger Schwefelsäure fällen, das ausgefallene Rohprodukt in Soda lösen, filtrieren, mit Kochsalzlösung fällen, Na-Salz mit Salzwasser waschen, filtrieren und trocknen. Die freie **2, 6-Aminoanthrachinonsulfosäure** (aus dem Na-Salz mit verdünnter Schwefelsäure) ist ein rötliches Pulver, nicht identisch mit β -Aminoanthrachinonsulfosäure (erhalten durch Sulfierung des β -Aminoanthrachinons).

3265	DRP. 181 722 Zusatz zu DRP. 175 024 — Ber. 12, 1419 DRP. 106 227 DRP. 136 777 DRP. 136 872 DRP. 144 634	Wie [3116], angewendet auf Disulfosäure. Z. B.: 30 T. 1, 8- oder 1, 5-anthrachinondisulfosaures Kalium mit 400 T. Methylaminlösung (5%) im Autoklaven auf 150° erhitzen, kalt die Krystalle filtrieren, mit Wasser auskochen und abermals filtrieren, wobei sym. 1, 8- bzw. 1, 5-Dimethyldiaminoanthrachinon [3113] ungelöst bleibt, während das K-Salz der 1, 8- bzw. 1, 5-Methylaminoanthrachinonsulfosäure [3255] in Lösung geht und kalt auskrystallisiert. Ersteres erhält man allein, wenn man mit stärkerer Methylaminlösung (10%) längere Zeit auf 160° erhitzt. — Mit Ammoniak statt Methylamin entstehen ebenso bei höherer Temperatur 1, 8- bzw. 1, 5-Aminoanthrachinonsulfosäure und weiter 1, 8- bzw. 1, 5-Diaminoanthrachinon . — Über Dimethylaminoanthrachinon-1 (2)-sulfosäure siehe [3245].
3266	DRP. 277 393 E. P. 15 028/13 F. P. 460 048	100 T. 2-Aminoanthrachinon mit 50 T. Monohydrat und 35 T. Wasser eintrocknen, das Bisulfat 10 St. bei 220°—250° im Vakuum backen, das Produkt in 3500 T. heißem Wasser lösen, filtrieren, das orangefarbige Filtrat heiß mit 175 T. Kochsalz aussalzen und das ausgeschiedene Na-Salz der 2-Aminoanthrachinon-3-sulfosäure (mussivgoldartige Krystalle) zur Umsetzung in die rötlichweiße Säure, in Lösung mit Salzsäure eindampfen. Identisch mit [3415] und [3185].
3267	DRP. 281 010 E. P. 8917/14 F. P. 470 562	2-Aminoanthrachinon-3-sulfosäure entsteht auch neben der 1-Aminoanthrachinon-2-sulfosäure , deren Na-Salz leichter löslich ist, wie [3209] durch Erhitzen des 3-Amino-4-sulfo-benzoyl-o-benzoesäureharnstoffes (erhalten aus 3-Nitro-4-chlorbenzoyl-o-benzoesäure und Natriumsulfid und folgende Reduktion) mit der 6-fachen Menge Monohydrat auf 120°, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist.

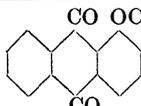
1) 0—0.

OH—OH 3134—3141, 3233, 3268—3277, 3283,	OR—OR 3278—3280
1 OH—2 OR 3278	1 OH—3 O·CH ₂ ·COOR 3142

3268	DRP. 86 630 DRP. 29 027	Dioxyanthrachinone
 $\left. \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\} \text{OH} = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4 = 240.$		

Chinizarin: 2-Oxyanthrachinon in der 20-fachen Menge Monohydrat gelöst, mit derselben Menge Borsäure und der 1, 3-fachen Menge Nitrit erwärmen, gelbrote Lösung kalt in Wasser gießen, aufkochen, filtrieren, der Paste mit Aluminiumsulfatlösung das mitgebildete Purpurin entziehen, Rückstand aus Eisessig umkrystallisieren. — Ferner erhält man **Leukooxyanthrachinone** z. B. des Chinizarins durch Reduktion von Purpurin in neutraler oder saurer Lösung mit Zinkstaub oder anderen Metallen.

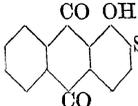
3269	DRP. 97 688	Wie [3129] aus dem durch Reduktion des technischen Dinitroanthrachinons erhaltenen Gemenge zweier Diaminoanthrachinone. Die beiden erhaltenen Dioxyanthrachinone mit wenig heißem Benzol in Anthrarufin und Chrysazin trennen.
3270	DRP. 145 238	10 T. 1, 5- oder 1, 8-Dinitroanthrachinon mit 50 T. bzw. 70 T. Pyridin im Autoklaven 4 bzw. 10 St. auf 180°—200° erhitzen, Pyridin abdestillieren, Rückstand mit sehr verdünnter Natronlauge extrahieren und das Filtrat mit Säure fällen: Anthrarufin bzw. Chrysazin in guter Ausbeute.

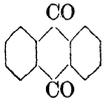
3271	DRP. 153 129 A. P. 754 264 E. P. 7394/03 F. P. 338 529 DRP. 81 245 DRP. 84 505 DRP. 84 774	In die schwefelsaure Lösung von Anthrachinon bei Gegenwart von Quecksilber oder seinen Salzen salpetrige Säure einleiten. Z. B.: 10 T. Natriumnitrit langsam in 120 T. Schwefelsäure (66°) eintragen, 7 T. Anthrachinon, dann 1,6 T. Quecksilber zugeben, auf 180° erwärmen, bis die Masse braunrot ist, kalt in Wasser gießen, den Niederschlag in Natronlauge lösen, 1/2 St. kochen, um etwas Purpurin zu zerstören, vom unveränderten Anthrachinon filtrieren und im Filtrat Chinizarin mit Säure fällen. — Ebenso Chinizarinsulfosäure aus anthrachinon-2-monosulfosaurem Natrium. Temperatur höchstens 175°. In Wasser gießen, aufkochen und aussalzen. In Schwefelsäure blaurot (mit Borsäure gelbe Fluoreszenz), in Wasser rotgelb, in Soda violettrot, in Ammoniak rot löslich. — Purpurin (Trioxyanthrachinon) wird ebenso, jedoch unter weiterem Zusatz von 1 T. Metaarsensäure (spez. Gew. 2) bei 180° (spontane Temperaturerhöhung auf 210°) erhalten und schließlich eine Anthrachinontrioxysulfosäure (Farbstoff) aus anthrachinon-2-monosulfosaurem Natrium mit 1, 2 T. Quecksilber und 1 T. Metaarsensäure.
3272	DRP. 158 891 DRP. 75 054 Ber. 27, 66	10 T. 1, 5- bzw. 1, 8-Dinitro- oder auch 1, 5- bzw. 1, 8-Nitrosulfoanthrachinon mit 10 T. Ätzkalk und 200 T. Wasser im Autoklaven 12—15 St. auf 190°—200° erhitzen, die Schmelze mit kochender verdünnter Salzsäure zersetzen, filtrieren, den Rückstand mit verdünnter Natronlauge extrahieren und aus der Natronlauge mit Säure Anthrarufin , Chrysazin usw. fällen. — Ebenso Erythrooxyanthrachinon aus 1-Mononitroanthrachinon. — Anthrarufin wird ferner nach
3273	DRP. 170 108 F. P. 336 867 F. P. 336 938	wie Chrysazin erhalten durch Erhitzen von 1, 5- bzw. 1, 8-Anthrachinondisulfosäure mit Erdalkalien allein oder im Gemisch mit Ätzalkalien auf 180°—200°.
3274	DRP. 162 792 E. P. 1499/05 F. P. 350 957 DRP. 81 245 DRP. 97 674	30 T. Erythrooxyanthrachinon und 30 T. Borsäure mit einer Lösung von 20 T. Nitrit in 600 T. Schwefelsäure (66°) auf 180°—200° erhitzen, bis spektroskopisch keine Zunahme der Chinizarin bildung mehr erkennbar ist, kalt in Wasser gießen, aufkochen und filtrieren.
3275	DRP. 246 079 E. P. 23 924/11 F. P. 437 970	5 T. Aluminiumpulver bei 20°—30° in eine Lösung von 20 T. Purpurin und 7 T. Borsäure in 300 T. Schwefelsäure (66°) eintragen. Wenn die Lösung gelb ist, in Eisenwasser gießen und das Leukochinizarin gelinde trocknen.
3276	DRP. 255 031 A. P. 1 087 412 E. P. 12 699/12 F. P. 452 244 Ann. 212, 10 Ber. 6, 506; 7, 973; 8, 152; 36, 557 DRP. 81 481 DRP. 134 985	400 T. Schwefelsäure (96%), 80 T. Phthalsäureanhydrid, 20 T. Borsäure und 23 T. p-Chlorphenol oder: p-Chlorphenoldisulfosäure (durch Verschmelzen von 200 T. Oleum (20%) und 60 T. p-Chlorphenol, bis eine Probe mit Kochsalzlösung (12%) keine Ausscheidung gibt), 200 T. Schwefelsäure (96%), 40 T. Borsäure und 80 T. Phthalsäure 3 St. auf 150°, dann auf 180°—200° erhitzen, solange die Chinizarin bildung zunimmt. In 20 T. Wasser gießen, filtrieren, mit viel Wasser auskochen und trocknen. Die Ausbeute beträgt 70—80% gegen sonst 4% ohne Borsäure. — Auch erhaltbar aus 112 T. Na-Salz der 4-Chlor-1-oxybenzol-2-sulfosäure, 80 T. Phthalsäure, 20 T. Borsäure und 400 T. Monohydrat.
3277	DRP. 298 345 Ber. 35, 1778; 36, 557 DRP. 282 493 Zusatz zu DRP. 292 066	4 T. Aluminiumchlorid in 7 T. 180° heißes Phthalsäureanhydrid eintragen, bei 210° langsam 1 T. Brenzcatechin zufügen, auf 230° erhitzen, Schmelze mit konz. Salzsäure erwärmen, verdünnen, Hystazarin absaugen. Mit Toluol auskochen, Rückstand aus Eisessig umkrystallisieren. — Ebenso Anthragallol mit Pyrogallol, α-Oxynaphthacenechinon mit α -Naphthol, Oxynaphthanthrachinon mit β -Naphthol, ferner Dioxyanthrachinon mit 2, 7-Dioxyanthralin und Produkte mit anderen Phenolen oder Dioxyanthralinen.
3278	DRP. 158 278 DRP. 75 054 DRP. 77 818 DRP. 145 188 Ann. 318, 369; 349, 201	<div style="text-align: center;">  <p>Dimethoxyanthrachinon $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4 = 268$.</p> </div> <p>1 T. 1-Nitro-2-methoxyanthrachinon (durch Nitrieren von 2-Methoxyanthrachinon in schwefelsaurer Lösung (60°) mit 1 Mol.</p>

<p>Ber. 38, 152; 39, 112; 39, 526</p>	<p>Nitriersäure) mit einer Lösung von 1 T. Ätzkali in 10 T. Methylalkohol 12 St. unter Rückfluß erhitzen, in Wasser gießen und den Alizarin-dimethyläther filtrieren. Aus Sprit gelbliche Nadeln vom Sch.-P. 210°. Die Lösung, in Schwefelsäure (60°) (blaustichig rot) kurze Zeit im Wasserbade erhitzt, gibt Alizarin-2-methyläther. — Ebenso Anthragallotrimethyläther (Sch.-P. 160°) aus 1, 3-Dinitro-2-methoxyanthrachinon, das selbst durch Nitrieren von 2-Methoxyanthrachinon in schwefelsaurer Lösung (66°) mit 2 Mol. Salpetersäure (als Nitriersäure) erhalten wird.</p>
<p>3279 DRP. 77 818 DRP. 75 054</p>	<p>Anthrarufin- und Chryszinmethyläther: Dinitroanthrachinon mit 30% seines Gewichtes Ätznatron und der 4—5-fachen Menge Äthylalkohol 2 Tage unter Rückfluß sieden, das auskristallisierte Gemenge mit heißem Benzol extrahieren, das nur den Chryszinmethyläther löst. Aus Eisessig Sch.-P. 215°, Anthrarufinmethyläther schmilzt bei 230°.</p>
<p>3280 DRP. 167 699</p>	<p>Nach [3279] erhält man auch die anderen Dioxyanthrachinonäther. — Aus Eisessig oder Benzol gelbe Krystalle, die in Schwefelsäure orange-gelb bis blaurot löslich sind. Sch.-P. 236°, 185°, 191°, 219°, 250° und 209° in der Reihenfolge der 1, 5-, 1, 6-, 1, 7-, 1, 8-, 2, 6- und 2, 7-Verbindung.</p>

m) O—S.

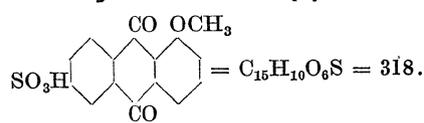
- 1 OH—2 SH 3281
- OH—SO₃H 3281—3287, 3288
- 1 OR—6 (7) SO₃H 3288

<p>8281 DRP. 290 084</p>	<p style="text-align: center;">Monothioalizarin</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{14}H_8O_3S = 256.$ </div> <p>Wie [3261] aus 1-Oxyanthrachinon. Bräunlichgelbes, leicht zum Disulfid oxydierbares und dann in Lauge schwer lösliches Pulver, gibt in alkalischer Lösung mit Hypochlorit oxydiert das Na-Salz der 1-Oxyanthrachinon-2-sulfosäure.</p>
-------------------------------------	--

<p>3282 DRP. 97 688 Ber. 17, 899</p>	<p style="text-align: center;">Oxyanthrachinonsulfosäuren</p> <div style="text-align: center;">  $\left. \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \right\} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} = C_{14}H_8O_6S = 304.$ </div> <p>Wie [3129] aus o-Aminoanthrachinonsulfosäure. Reaktionsprodukt in Wasser gießen, saure Lösung aussalzen, Niederschlag in Alkali lösen, mit Essigsäure das saure Alkalisalz in gelben Blättern fällen. Identisch mit Ber. 17, 901.</p>
---	---

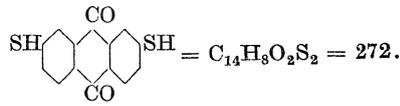
<p>3283 DRP. 106 505 E. P. 23 644/98 F. P. 282 937</p>	<p>10 T. α-(2, 6-)anthrachinondisulfosaures Natrium mit 4 T. gebranntem (mit 80 T. Wasser gelöscht) Kalk 8—10 St. unter Druck auf 160° erhitzen, die Schmelze in 80 T. Wasser verteilen, kochen, berechnete Menge Soda zugeben, vom Kalk filtrieren, Filtrat mit Salzsäure ansäuern. Kalt kristallisiert ein Teil der Oxysulfosäure als saures Na-Salz aus, Rest aussalzen. Aus konz. Lösungen des sauren Na-Salzes der 2-Oxyanthrachinon-6-sulfosäure mit überschüssiger Natronlauge dunkelrote Krystalle des neutralen Na-Salzes fällen. Mit Kalkhydrat weiter verschmolzen oder auch aus einem ursprünglichen Ansatz: 15 T. α-(2, 6-)anthrachinondisulfosaures Natrium, 5 T. Kalk, 80 T. Wasser, 24 bis 30 St. unter Druck auf 170°—180° erhitzt, in 300—400 T. Wasser gelöst, gekocht und mit Salzsäure gefällt, resultiert Anthraflavinsäure. — Ebenso aus β-anthrachinonsulfosaurem Natrium die 2-Oxyanthrachinon-7-sulfosäure, die weiter mit Kalkhydrat verschmolzen Isoanthraflavinsäure gibt. Die sauren Na-Salze der beiden Oxysulfosäuren sind in heißem Wasser rotgelb, in Sprit kaum, in Äther und Benzol unlöslich.</p>
---	---

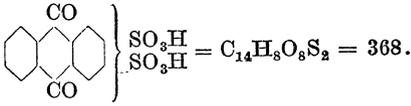
<p>284 DRP. 158 413 — DRP. 65 182 DRP. 155 045</p>	<p>10 T. scharf getrocknetes anthrachinon-1-monosulfosaures Natrium [3158] mit 30 T. Oleum (25—30%) 5—6 St. auf 150° erhitzen, kalt in Wasser gießen und das Na-Salz der 1-Oxyanthrachinon-5-sulfosäure abscheiden. Gelbes, in Wasser gelb, in Alkalien rot lösliches Pulver, das mit Alkalien erhitzt Anthrarufin gibt.</p>
---	---

3285	DRP. 195 874 — DRP. 149 801 DRP. 157 123 DRP. 170 108 DRP. 172 642 F. P. 332 709	100 T. technisches Anthrachinonsulfosalzgemenge [F. P. 332 709] in 400 T. Wasser lösen, in der Lösung 100 T. Kalk löschen, mit 30 T. Salpeter und 200 T. Kaliumchloridlösung (20%) im Autoklaven 10 St. auf 200° erhitzen und mit Salzsäure das Gemenge von 1, 6- und 1, 7-Dioxyanthrachinon [3288] fällen. Aus der Mutterlauge eine unbekannte Oxysulfosäure (zugleich Farbstoff) in orangefarbenen Nadeln ausfällen. Charakteristische Ba-, Ca-, Al-, Pb-, Cu-Salze.
3286	DRP. 197 607 Zusatz zu DRP. 170 108 — DRP. 106 505	Wie [3273], jedoch bei niedriger Temperatur mit Isolierung dieser Zwischenprodukte auf dem Wege zu den Oxyanthrachinonen. — 50 T. anthrachinon-1, 5-disulfosaures Natrium + 25 T. Ätzkalk + 1000 T. Wasser im Autoklaven auf 140°—150° erhitzen, bis Proben den Beginn der Anthrarufinbildung ergeben. Heiß ansäuern, den größten Teil der 1, 5-Anthrachinonoxysulfosäure filtrieren, die Reste aus der Mutterlauge aussalzen, die Oxysulfosäure in kochendem Wasser lösen, vom Anthrarufin filtrieren und das Filtrat aussalzen. — Ebenso die 1, 8-Oxyanthrachinonsulfosäure .
3287	DRP. 197 649	5 T. Kaliumsalz der 1, 8-Anthrachinondisulfosäure mit 10 T. Soda und 45 T. Wasser im Autoklaven 10 St. auf 190°—200° erhitzen, kochend mit Salzsäure ansäuern und vom Chryszin filtrieren. Im Filtrat sind geringe Mengen 1, 8-Oxyanthrachinonsulfosäure [3286] enthalten, die ausgesalzen werden; sie entsteht bei kürzerem Erhitzen als Hauptprodukt. — Ebenso Anthrarufin bzw. 1, 5-Oxyanthrachinonsulfosäure aus Anthrachinon-1, 5-disulfosäure.
3288	DRP. 145 188 — DRP. 75 054 DRP. 77 818	<p style="text-align: center;">1-Methoxyanthrachinon-6 (7)-sulfosäure</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>10 T. 1-nitroanthrachinonsulfosaures Natrium [Ber. 15, 1514] mit 50 T. Natronlauge (12%) und 50 T. Methylalkohol 4 St. unter Rückfluß kochen, kalt den Krystallbrei filtrieren, mit verdünntem Sprit waschen und trocknen. Ist aus wässriger Lösung als gelbbraunliches Pulver aussalzbare, in Schwefelsäure tiefgelb löslich. Mit Bromwasserstoff (S.-P. 126°) in Eisessiglösung erhitzt resultiert 1-Oxyanthrachinonsulfosäure (oder auch durch Erhitzen von 1 T. methoxyanthrachinonsulfosaurem Natrium mit 10 T. Schwefelsäure (60°) auf 120°). — 1-oxyanthrachinonsulfosaures Natrium mit Kalkhydrat unter Druck erhitzt [3132, 3283] gibt 1, 6-Dioxyanthrachinon, das aus verdünntem Sprit umkrystallisiert bei 260° schmilzt. — Ebenso wie oben erhält man aus der Clausen'schen β-Nitroanthrachinonsulfosäure 1-Methoxyanthrachinon-7-sulfosäure von ähnlichen Eigenschaften wie die 6-Sulfosäure.</p>

n) S—S(Se).

2 SH—7 SH	3289	1 (2) SO ₃ H—5 (6) (7) SO ₃ H . 3290—3293, 3159 bis 3161, 3361
2 SO ₂ Cl—6 (7) SO ₂ Cl	3154	
SO ₂ H—SO ₂ H	3153	5 SO ₃ H—1 SeCN 3150

3289	DRP. 281 102 Zusatz zu DRP. 204 772	<p style="text-align: center;">Anthrachinon-2, 7-dimercaptan</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>Wie [3145] aus 2 T. Anthrachinon-2, 7-disulfochlorid durch 5-stündiges Kochen mit einer Lösung von 10 T. Schwefelnatrium und 1 T. Schwefel in 10 T. Wasser.</p>
------	--	--

3290	DRP. 40 388	<p style="text-align: center;">Anthrachinondisulfosäuren</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>Uneinheitliches Gemenge durch Erhitzen von Anthrachinon mit Schwefelsäure (66°) auf 260°. — Trennung der 2, 6- und 2, 7-Anthrachinondi- und der 2-monosulfosäuren über die Natronsalze nach J. Am. Chem. Soc. 1915, 2178.</p>
------	--------------------	--

3291	DRP. 157 123 Zusatz zu DRP. 149 801	100 T. Anthrachinon mit 1 T. Mercuro-sulfat verrieben in 200 T. Oleum (44%) eintragen, langsam auf 130°—140° erhitzen, die spontane Temperatursteigerung bei 150°—160° halten, bis eine Probe in Wasser klar löslich ist. Bei 50° 75 T. Schwefelsäure (66°) zufügen, die abgeschiedene 1, 5-Anthrachinondisulfosäure über Asbest filtrieren, in Wasser lösen und das K-Salz mit Kaliumchlorid aussalzen. Die schwefelsaure Lösung in Wasser gießen und heiß die 1, 8-Säure ebenfalls als K-Salz aussalzen. Hellgelbe Nadeln. Oder: Mit 120 T. Oleum (20%) 6 St. auf 160°—170° erhitzen, das Ganze mit 1400 T. Wasser kochen, vom Anthrachinon filtrieren, im 80°—90° heißen Filtrat mit 60 T. gesättigter Kaliumchloridlösung zunächst das K-Salz der Anthrachinon-1-monosulfosäure, aus deren 60°—70° warmem Filtrat mit Kaliumchlorid (bis zur Sättigung) die beiden Disulfosäuren als K-Salze ausfällen und diese durch fraktionierte Krystallisation trennen.
3292	DRP. 202 398 E. P. 10 242/03 F. P. 332 709 DRP. 149 801 DRP. 157 123	100 T. Na-Salz der Anthrachinonmonosulfosäure, 1,5 T. grobkörniges Mercurisulfat und 150 T. Oleum (40%) langsam auf 160° erhitzen, Temperatur 1 St. halten, den Sirup in Wasser gießen, auskalken, vom Gips filtrieren und die Lösung eindampfen. Das Rohprodukt ist das Gemenge der Ca-Salze der 1, 7- und 1, 6-Anthrachinondisulfosäure . — In der Konstitution unbekannte höhere Anthrachinon-sulfosäuren entstehen nach derselben Methode durch Weitersulfieren der 2, 6- und 2, 7-Anthrachinondisulfosäure. Äußerst leicht wasserlösliche Körper.
3293	Anm. W. 23 786 Kl. 12 o 12. 7. 06 Wedekind	Wie [3429], jedoch mit größeren Mengen Quecksilber oder Quecksilbersalz. Man erhält lösliche, von der 1, 5- und 1, 8-Sulfosäure verschiedene Sulfosäuren.

3. Anthrachinon mit drei Substituenten.

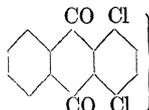
a) Hal.—Hal.—(Hal., C, N, O, S).

1 Cl—4 Cl—Cl	3294	Br—Br—NH.R	3190, 3191
1 Cl—4 Cl—Br	3294	Br—Br—1 (2)OH	3298
Br—Br—CH ₃	3167	2 Cl—4 Cl—1 OH	3299, 3300
1 Cl—4 Cl—1 (2) COOH	3171, 3295	2 Br—4 Br—1 OH	3203
1 Cl(Br)—5 (8) Cl(Br)—4 NO ₂	3296	1 Cl—4 Cl—2 SO ₃ H	3301, 3590
Br—Br—1 NH ₂	3297	1 Cl—5 (8) Cl(Br)—SO ₃ H	3301—3303
1 Br—3 Br—2 NH ₂	3185		

3294 **DRP. 214 714**

F. P. 384 471
 DRP. 78 642
 DRP. 99 078

Trihalogenanthrachinone



} Cl = C₁₄H₅O₂Cl₃ = 311.

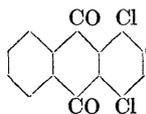
10 T. Na-Salz der 1, 4-Dichloranthrachinon-β-monosulfosäure in 300 T. Wasser lösen, mit 30 T. konz. Salzsäure versetzen, im Wasserbade eine Lösung von 10 T. Kaliumchlorat in 100 T. Wasser zufließen lassen, die Krystalle des **Trichloranthrachinons** filtrieren und aus Eisessig umkrystallisieren, Sch.-P. 237°. Aus der 1, 4-Dichloranthrachinon-α-sulfosäure resultiert ein Trichlorprodukt vom Sch.-P. 253°—254°. — Mit 10 T. Brom und 40 T. Wasser erhält man in 10 St. im Autoklaven bei 190° **1, 4-Dichlormonobromanthrachinon** vom Sch.-P. 233°.

3295 **DRP. 255 121**

Zusatz zu
 DRP. 228 901

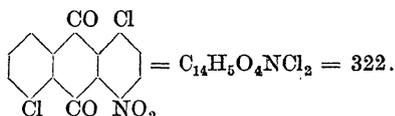
 DRP. 237 236
 DRP. 237 546

Chloranthrachinoncarbonsäuren

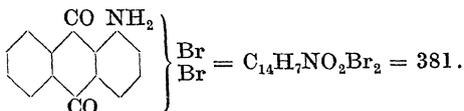


COOH = C₁₅H₆O₄Cl₂ = 321.

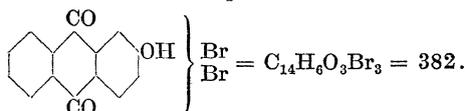
In eine Lösung von 20 T. Anthrachinon-β-carbonsäure, in 300 T. Monohydrat und 0,1 T. Jod bei 125°, bis zur Gewichtszunahme von 5,5 T. Chlor einleiten, in Wasser gießen, filtrieren, waschen und die **Di-p-chloranthrachinon-2-carbonsäure** aus Nitrobenzol umkrystallisieren. Hellgelbe Krystalle vom Sch.-P. über 300°. In Alkalien und Schwefelsäure gelb löslich. — Die ebenso erhaltene **Di-p-chloranthrachinon-1-carbonsäure** krystallisiert aus Eisessig und schmilzt bei 240°—241°.

3296 **DRP. 249 721****Dihalogennitroanthrachinone**

Wie [3174] mit 1 oder mit 2 Mol. Salpetersäure (als Nitriersäure) und Abbrechen der Reaktion vor Beginn der Dinitrierung. Es entsteht kein Gemenge, sondern eine Mononitroverbindung. — Man erhält so aus 20 T. 1, 5- oder 1, 8-Dichloranthrachinon, gelöst in 400 T. Monohydrat bzw. 300 T. Schwefelsäure bei 40°—50° (20°) mit 23 (46) T. Nitriersäure (= 200 g Salpetersäure pro Liter): **1, 5-(1, 8)-Dichlor-4-nitroanthrachinon**, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, die in Schwefelsäure gelb löslich sind. — Dibromanthrachinon reagiert ebenso, das **1, 5-Dibrom-4-nitroanthrachinon** löst sich in Oleum (20%) orange-färbig. — Nach E. P. 8744/05 gewinnt man auch Nitrodi- und -tetrachloranthrachinon wie folgt: Anthracen bei Gegenwart von Bleisuperoxyd trocken zwischen 220°—260° chlorieren und die so gewonnene Tetra- und Hexachloranthracene mittels Salpeterschwefelsäure zu Nitrodi- und -tetrachloranthrachinonkörpern oxydieren.

3297 **DRP. 128 845****Dibrom-1-aminoanthrachinon**

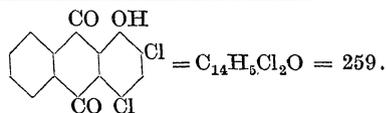
10 T. Mononitroanthrachinon + 5 T. Eisessig + 75 T. Brom im geschlossenen Gefäß 12 St. auf 150° erhitzen, wobei Bromierung und Reduktion eintritt; in Wasser gießen, filtrieren und trocknen. In verschiedenen Lösungsmitteln verschiedenfarbig löslich, z. B. in kaltem Anilin braun, nach 3-stündigem Kochen blauviolett.

3298 **DRP. 175 663**E. P. 28 506/03
(Chlorierung)**Dibrom-2-oxyanthrachinon**

22,4 T. 2-Oxyanthrachinon in 2000 T. Wasser suspendiert mit 24 T. Schwefelsäure (60°) ansäuern, 32 T. Brom zufließen lassen, nach 2 St. filtrieren, Produkt waschen und trocknen. Ausbeute 37,8 T. Beständig, umkrystallisierbar, in Alkali unzersetzt löslich, mit Säuren fällbar; mit Oleum erwärmt bleibt das Brom im Kern, evtl. tritt Sulfierung ein. — Ebenso ein Di- und Tribromprodukt (Farbstoffe) des Anthraflavins und Flavopurpurins.

3299 **DRP. 282 494**E. P. 15 058/14
F. P. 474 942

DRP. 282 493

2, 4-Dichlor-1-oxyanthrachinon

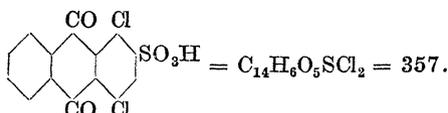
20 T. 1-Oxyanthrachinon mit 50 T. Nitrobenzol zur Entfernung des Wassers sieden, kalt 30 T. Sulfurylchlorid zugeben, unter Rückfluß im Wasserbad erwärmen. Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoffentwicklung, Abscheidung des **4-Chlor-1-oxyanthrachinons**. Nach 5 St. kalt filtrieren, mit etwas Sprit waschen, schmilzt aus Eisessig bei 193°. Derselbe Ansatz mit Beigabe von 0,3 T. Jod gibt das Dichloroxyanthrachinon, das bei 240° schmilzt.

3300 **DRP. 282 493**

2, 4-Dichlor-1-oxyanthrachinon entsteht auch aus Phthalsäureanhydrid und 2, 4-Dichlor-1-oxylbenzol im Gemenge mit 3, 5-Dichlor-2-oxylbenzoylbenzoesäure, die durch Einwirkung von Schwefelsäure ebenfalls in das 2, 4-Dichlor-1-oxyanthrachinon übergeht.

3301 **DRP. 216 071**E. P. 27 187/07
F. P. 384 471

DRP. 99 078

Halogenanthrachinonsulfosäuren

100 T. Na-Salz der Anthrachinon- β -sulfosäure in 600 T. Schwefelsäure (66°) lösen, bei 160° Chlor einleiten, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfindet, kalt in Wasser

gießen, das Na-Salz der **1, 4-Dichloranthrachinon-2-sulfosäure** aussalzen. Aus Essigsäure (90%) gelbliche Krystalle. Wird auch mit Oleum (23%) und 1 T. Jod oder Chlorjod als Überträger bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. — Auf dieselbe Weise gewinnt man mit Brom, solange es aufgenommen wird, **Monobromanthrachinonsulfosäure**, mit mehr Brom im Wasserbade ein höher bromiertes Produkt.

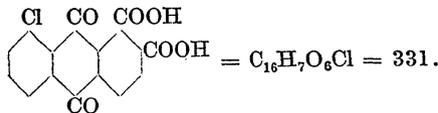
3302	DRP. 217 552 F. P. 385 358	100 T. α -Chloranthrachinon mit 150 T. Oleum (40%) bis zur Wasserlöslichkeit auf 180° erhitzt, kalt in Wasser gießen, im Filtrat das Gemenge zweier Sulfosäuren aussalzen, die sich durch fraktionierte Krystallisation trennen lassen. Sie geben verschmolzen Anthra- bzw. Flavopurpurin . β -Chloranthrachinon gibt dieselben Sulfosäuren. — Aus 1, 5- bzw. 1, 8-Dichloranthrachinon entsteht ebenso 1, 5- bzw. 1, 8-Dichloranthrachinonsulfosäure . Die Rohprodukte werden zur Entfernung gleichzeitig entstandener Oxysulfosäuren mit Kalkmilch erwärmt, filtriert, worauf man die Filtrate ausfällt.
3303	DRP. 223 642 E. P. 544/10 F. P. 413 412 DRP. 149 801	5 T. 2-Chloranthrachinon mit 6 T. Oleum (18—20%) und 0,5 T. Quecksilbersulfat 3—4 St. auf 150°—160° erhitzen, die braune Schmelze mit 100 T. Wasser verdünnen, aufkochen, filtrieren, das Filtrat heiß mit 6 T. gesättigter Kaliumchloridlösung aussalzen und die gelben Krystalle der 2-Chloranthrachinonsulfosäure filtrieren. — Ebenso aus 1, 5-Dichloranthrachinon die 1, 5-Dichloranthrachinonsulfosäure .

b) Hal.—(C, N, O, S)—(C, N, O, S).

<p>8 Cl—1 COOH—2 COOH 3207, 3304 Cl(Br)—2 CH₃—NH₂ 3167, 3178, 3305—3307 6 (7) Cl—2 CH₃—1 NO₂ 3305 3 Br—1 CN—2 NH₂(OH) 3100, 3101 3 Br—1 COOH—2 NH₂(OH) 3100 4 Br—2 CHO—1 OH 3096 4 Cl—2 NO₂—1 NH₂ 3324 3 Br—5 NO₂—1 NH₂ 3183 Br—1 NO₂—8 N(R)₂ 3310</p>	<p>Cl—NH₂—2 COOH 3178 Cl(Br)—1 NH₂—3 (4) (5) (8) NH₂ 3236, 3311 Br—2 NH₂—3 SO₃H 3185 2 Br(Cl)—1 NH₂—4 OH 3312—3314 1 Cl—2 NH₂—3 SO₃H 3185 4 Br—1 NH₂—2 SO₃H 3315, 3316 Br—N(R)₂—1 SO₃H 3318 Cl—OH—OH 3319—3322, 2374</p>
--	---

3304 **DRP. 243 077**
Zusatz zu
DRP. 241 624

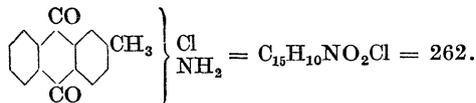
8-Chloranthrachinon-1, 2-dicarbonssäure



Wie [3206] aus Chlornaphthantrachinon, das durch Kondensation von 3-Chlorphthal säureanhydrid mit Naphthalin unter Ringschluß der Naphthoylchlorbenzoesäure erhalten wird. Bildet sehr leicht ihr Anhydrid.

3305 **DRP. 131 402**

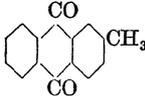
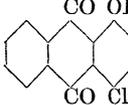
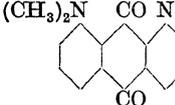
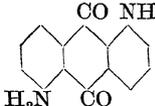
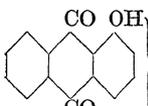
Chloramino-2-methylanthrachinon

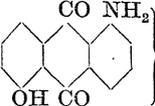
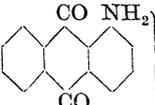
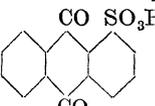
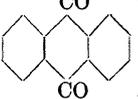


20 T. Monoamino- β -methylanthrachinon in 200 T. Chloroform suspendieren, unter Kühlung 6—7 T. Chlor einleiten und schütteln. Die ausgeschiedene Masse gibt aus Eisessig ein einheitliches Produkt vom Sch.-P. 255°—256°. — Ebenso in Suspension von 400 T. Salzsäure mit 3,5 T. Kaliumchlorat. — Analog gewinnt man das Monobromprodukt: 10 T. Monoamino- β -methylanthrachinon (Ber. 16, 595) fein gepulvert mit 15 T. Brom verrühren (auch in Lösungsmitteln oder mit Bromdämpfen), das ziegelrote Produkt mit Wasser anrühren, filtrieren und den Rückstand trocknen. Aus Eisessig resultiert ein einheitliches Produkt: Braunrote Nadeln vom Sch.-P. 215°—216°. — **6 (7)-Chlor-2-methyl-1-nitroanthrachinon** aus 6 (7)-Chlor-2-methylanthrachinon [3167] durch Nitrierung nach [3495].

3306 **DRP. 281 010**
E. P. 8917/14
F. P. 470 562

1-Amino-2-methyl-4-bromanthrachinon: Wie [3209] aus dem bei 50° in wässriger oder verdünnt essigsaurer Suspension in 6-Stellung mit Brom entstehendem bromiertes Harnstoff der 3-Amino-4-methylbenzoyl-o-benzoesäure mit der 7-fachen Menge Oleum (3%) bei 130°. Auf Eis gießen, Rückstand mit verdünnter Natronlauge auskochen; aus Nitrobenzol rote Nadeln vom Sch.-P. 232°.

3307	DRP. 131 405	Bromoxy-2-methylanthrachinon
 $\left. \begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{OH} \end{array} \right\} = \text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_3\text{Br} = 316.$		
<p>Bromaminomethylanthrachinon [3305] in konz. Schwefelsäure lösen, im Wasserbade festes Kaliumnitrit eintragen, Schmelze in Wasser gießen und den erhaltenen dicken, gelben Niederschlag direkt weiterverarbeiten. In konz. Schwefelsäure gelbrot, schwachfluoreszierend löslich, zeigt bei Borsäurezusatz keine Veränderung.</p>		
3308	DRP. 282 493 E. P. 14 954/14 F. P. 474 487	4-Chlor-3-methyl-1-oxyanthrachinon
 $= \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl} = 260.$		
<p>Wie [3201] aus 6-Chlor-3-oxy-1-methylbenzol über die bei 208° schmelzende 5-Chlor-4-methyl-2-oxymethylbenzoesäure. Gelbe Nadeln vom Sch.-P. 175°. — Nach</p>		
3309	Zus. DRP. 292 066	<p>5 T. 4-Oxy-3-chlor-1-methylbenzol, 7 T. Phthalsäureanhydrid, 20 T. Tetrachloräthan und 16 T. Aluminiumchlorid auf 120° erhitzen, verdünnen, Salzsäure zusetzen, mit Dampf behandeln, Rückstand in Soda lösen, filtrieren, die 5-Methyl-3-chlor-2-oxymethylbenzoesäure vom Sch.-P. 183° durch $\frac{1}{2}$-ständiges Erwärmen mit Schwefelsäure (100%) auf 100° in 4-Methyl-2-chlor-1-oxyanthrachinon umwandeln. Aus Benzol gelbe Nadeln vom Sch.-P. 215°. — Ebenso 2, 4-Dimethyl-1-oxyanthrachinon neben 3, 5-Dimethyl-2-oxymethylbenzoesäure aus 4-Oxy-1, 3-dimethylbenzol. Die Säure schmilzt bei 166°, das Anthrachinonderivat bei 175°.</p>
3310	DRP. 146 691 DRP. 144 111	Brom-1-nitro-8-dimethylaminoanthrachinon
 $\left. \begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{OH} \end{array} \right\} = \text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4\text{Br} = 375.$		
<p>Wie [3197] aus 10 T. 1, 8-Nitrodimethylaminoanthrachinon in 300 T. Salzsäure (20%) mit 11,5 T. Brom in 50 T. Eisessig. Perbromid spalten, Monobromprodukt aus Pyridin umkrystallisieren, braune Nadeln, Sch.-P. 198°, wenig basisch. In Pyridin oder Chloroform bläurot, in Schwefelsäure farblos löslich.</p>		
3311	DRP. 114 840 F. P. 294 718 DRP. 104 901 DRP. 127 811	Halogendiaminoanthrachinone
 $\left. \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\} = \text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl} = 273.$		
<p>15 T. 1, 5-Diaminoanthrachinondisulfosäure in 250 T. konz. Salzsäure lösen, bei gewöhnlicher Temperatur langsam 10 T. Kaliumchlorat zugeben, längere Zeit im Wasserbade kochen, das Harz kalt pulvern und mit Wasser waschen, bis der Ablauf farblos ist. Als Rückstand bleibt das rohe Chlorierungsprodukt (Abspaltung der Sulfogruppen) zurück. — Die Bromprodukte werden wie folgt gewonnen: 10 T. 1, 5-(1, 8-), (1, 3-)Diaminoanthrachinon in 100 T. Wasser + 30 T. Brom 24 St. bei gewöhnlicher Temperatur rühren. Rotes, in Nitrobenzol fast völlig lösliches Pulver (Gemenge), das kalt z. T. in braunen Nadeln auskrystallisiert. — Ein anderes Produkt erhält man wie folgt: 10 T. 1, 8-Diaminoanthrachinon, gemischt mit 10 T. trockener Borsäure in 400 T. Oleum (20%) lösen, bis zur Wasserlöslichkeit des Produktes auf 115° erhitzen, in Eiswasser gießen, mit 30 T. Brom 24 St. rühren, filtrieren, waschen und trocknen. In verschiedenen Lösungsmitteln verschiedenfarbig löslich.</p>		
3312	Anm. W. 38 055 Kl. 22 b 8. 9. 11 Wedekind	Chloramino-1-oxyanthrachinon
 $\left. \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\} = \text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_3\text{Cl} = 263.$		
<p>Chlor-1-oxyanthrachinon [3320] nitrieren und reduzieren.</p>		

3313	DRP. 149 730	<p style="text-align: center;">Halogenaminooxyanthrachinone</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div style="margin-left: 10px;"> $\left. \begin{array}{l} \text{CO NH}_2 \\ \text{Br} \end{array} \right\} = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3\text{NBr} = 334.$ </div> </div> <p>10 T. 1, 5- bzw. 1, 8-Aminoxyanthrachinon in Wasser suspendieren, bei 60° 30 T. Brom langsam zufließen lassen, kurze Zeit auf 100° erwärmen und filtrieren. Braun- bis orangebraunes Pulver, schwer löslich, in Schwefelsäure gelb bis rot löslich, wird mit Borsäure stärker rot.</p>
3314	DRP. 203 033 E. P. 28 104/07 F. P. 385 358	<p>10 T. 1-Amino-2, 4-dibromanthrachinon [3177, 3440] mit 100 T. Monohydrat auf 100°—110° erwärmen, bis eine aufgearbeitete Probe in Pyridin gelöst nicht mehr blautrot wird. In Wasser gießen, 1-Amino-2-brom-4-oxyanthrachinon filtrieren, neutralisieren und waschen. Sch.-P. 243° unter Zersetzung. In Schwefelsäure gelb, + Borsäure blautrot löslich. — Mit Oleum (40%) erfolgt die Umsetzung schon bei 40°. — Ebenso Chinizarin aus 40 T. 1, 4-Dichloranthrachinon oder 1, 4-Chloroxyanthrachinon [3199] mit 100 T. Oleum (10%) und 5 T. Borsäure bei 200°. — Ferner 1-Amino-2-chlor-4-oxyanthrachinon aus 1-Amino-2, 4-dichloranthrachinon [3177], 1, 4-Aminoxyanthrachinon [3253] aus 1-Amino-4-bromanthrachinon (α-Bromanthrachinon nitrieren, dann reduzieren), 1-Methylamino-4-oxyanthrachinon [3113] aus Methylamino-4-bromanthrachinon [3190].</p>
3315	DRP. 114 262 F.P. 288 511 Zus. DRP. 114 840	<p style="text-align: center;">Halogenaminoanthrachinonsulfosäuren</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div style="margin-left: 10px;"> $\left. \begin{array}{l} \text{CO NH}_2 \\ \text{Br} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\} = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{NO}_5\text{SBr} = 382.$ </div> </div> <p>α- und β-Aminoanthrachinonmonsulfosäure (durch Reduktion der α- und β-Nitroverbindung [Ber. 15, 1514], z. B. mit Schwefelnatrium) in wässriger Lösung nach [3311] im Wasserbade bromiert, oder durch Chloreinleiten bei gewöhnlicher Temperatur chloriert, geben die Halogenverbindungen, die noch die Sulfogruppen enthalten und Farbstoffe sind.</p>
3316	DRP. 263 395	<p>1-Aminoanthrachinon mit 5 T. Oleum (12%) bei 120° sulfieren und die Sulfosäure in wässriger Lösung monobromieren. Es entsteht die 4-Brom-1-aminoanthrachinon-2-sulfosäure (rotes Na-Salz, in Wasser orangefarbig, in Schwefelsäure grünlichgelb löslich), gibt mit Ammoniak und Kupfer erhitzt 1, 4-Diaminoanthrachinon-2-sulfosäure. — Ebenso aus 1, 5-Diaminoanthrachinon die 4, 8-Dibrom-1, 5-diaminoanthrachinon-2, 6-disulfosäure.</p>
3317	DRP. 231 010 E. P. 3917/14 F. P. 470 562	<p>1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfosäure: Wie [3209] aus dem Harnstoff der 6-Brom-3-amino-4-sulfobenzoyl-o-benzoesäure [1387] mit Oleum (3%) bei 130°—135°. Wenn die Kohlensäureentwicklung beendet ist, auf Eis gießen. Aus Wasser rote Nadelchen. Roter Wollfarbstoff.</p>
3318	DRP. 146 691	<p style="text-align: center;">Bromdimethylaminoanthrachinon-1-sulfosäure</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div style="margin-left: 10px;"> $\left. \begin{array}{l} \text{CO SO}_3\text{H} \\ \text{N(CH}_3)_2 \\ \text{Br} \end{array} \right\} = \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NO}_5\text{SBr} = 410.$ </div> </div> <p>Wie [3196, 3310, 3371] aus 10 T. Dimethylaminoanthrachinon-1-sulfosäure (aus Nitroanthrachinonsulfosäure) in 300 T. Salzsäure (20%) mit 30 T. Brom-Eisessiglösung (20%) im Wasserbade. Gelbe Krystalle kalt filtrieren. Die Sulfosäure ist in sehr verdünnter Natronlauge violettrot löslich, im Überschuß fällt das Na-Salz in violetten Nadeln aus.</p>
3319	DRP. 167 743 DRP. 127 669	<p style="text-align: center;">Chlordioxyanthrachinone</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div style="margin-left: 10px;"> $\left. \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{Cl} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right\} = \text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4\text{Cl} = 275.$ </div> </div> <p>10 T. Anthrarufin in 1000 T. Wasser und 1500 T. Schwefelsäure (60°) suspendieren, bei 140° unter Erhaltung der Temperatur allmählich eine Lösung von 10 T. (bzw. 20 T.) Kaliumchlorat und 50 T. (bzw. 70 T.) Kochsalz in 1000 T. Wasser zugeben, das gebildete p-Monochloranthrarufin bzw. p-Dichloranthrarufin filtrieren, waschen und trocknen. In Schwefelsäure rot (mit geringer Fluoreszenz), in Oleum rötlichblau bzw. tiefblau löslich.</p>

<p>3320</p> <p>DRP. 152 175 E. P. 8503/03</p> <p>DRP. 127 699 DRP. 131 403 DRP. 137 948 Ber. 16, 1749</p>	<p>24 T. Anthraflavinsäure in 2400 T. Wasser + 240 T. Natronlauge (40°) heiß lösen, kochend eine Lösung von 440 T. unterchlorigsaurem Natrium (3,4% aktives Chlor) zufließen lassen, 1 St. kochen, den Hypochloritüberschuß mit Na-Sulfit zerstören, die braunrote Lösung mit Schwefelsäure fällen und den gelben Niederschlag filtrieren, waschen und trocknen. Ausbeute 25 T. Mit Salzsäure umgelöst, resultiert Mono-chloranthraflavinsäure. — Ebenso Dichloranthraflavinsäure, wobei man der Hypochloritlösung noch 24 T. Soda zugibt, bei 40° einlaufen läßt und die Reaktionstemperatur bei 40° hält. Trichloranthraflavinsäure erhält man mit 1300 T. Hypochloritlösung (3,4% aktives Chlor enthaltend) bei Siedetemperatur, Dichlorisoanthraflavinsäure mit 560 T. Hypochloritlösung (2,6%) und 24 T. Natriumbicarbonat bei gewöhnlicher Temperatur während des 2-stündigen Zufließens dann bei Siedetemperatur; Mono-chlor-2-oxyanthrachinon mit 480 T. Hypochloritlösung (3,4%) bei Siedehitze auch während des 2 1/2-stündigen Einlaufens. Die gelbgrünen Pulver sind nur in heißem Sprit leicht löslich (Chloroxyanthrachinon auch in Eisessig und Benzol), spalten beim Schmelzen Chlor und Salzsäure ab, nicht aber beim Erhitzen mit Alkalien oder Kalkmilch. — Nach</p>	<p>geben 24 T. 1, 7-Dioxyanthrachinon in 2400 T. Wasser und 24 T. Soda heiß gelöst mit 520 T. Hypochloritlösung (3,2%) in Kochhitze Mono-chlor-1, 7-dioxyanthrachinon, das jedoch mit aromatischen Aminen kondensiert keine blauen Wollfarbstoffe gibt.</p>
<p>3322</p> <p>DRP. 189 937</p> <p>DRP. 77 179 DRP. 127 699 DRP. 131 403 DRP. 167 743 DRP. 172 300</p>	<p>20 T. Flavopurpurin in 1000 T. Wasser suspendieren, kochend eine Lösung von 20 T. Kaliumchlorat in 1000 T. Wasser + 100 T. rohe Salzsäure zufließen lassen und den Niederschlag filtrieren. Ausbeute 18 T. Aus Sprit Krystallkrusten, aus verdünntem Sprit Nadeln vom Sch.-P. 305°. — Das Mono-chlorflavopurpurin ist ebenso wie das auf gleiche Weise erhaltene 3-Chloralizarin Farbstoff.</p>	

e) C—C—O(N).

2 CH ₃ —4 CH ₃ —1 OH	3309
2 CH ₂ —4 CH ₃ —1 NH ₂	3208
CH ₃ —COOH—NO ₂	3211

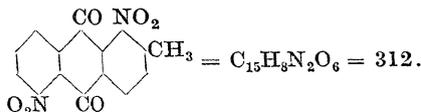
d) C—N—N.

2 CH ₃ —1 NO ₂ —5 NO ₂	3323	2 CH ₃ —1 NH ₂ —3 (4) (5) NH ₂	3236, 3323, 3325
2 CH ₃ —4 NO ₂ —1 NH ₂	3324	2 COOH—4 NO ₂ (NH ₂)—1 NH ₂	3216, 3224, 3326

3323 DRP. 131 873

Ber. 10, 1485;
15, 1820;
16, 695

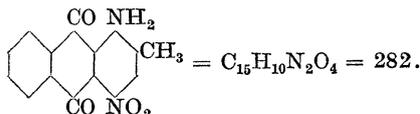
Methylidinitroanthrachinon



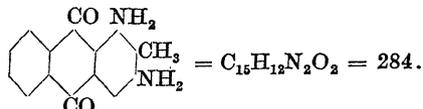
10 T. Methylanthrachinon (Sch.-P. 177°—179°) in 100—150 T. Schwefelsäure (66°) oder in Monohydrat gelöst, mit 28 T. (2 Mol.) Nitriersäure (1 T. HNO₃ + 2 T. H₂SO₄) 6 St. im Wasserbade erwärmen, auf Eis gießen und aufarbeiten. Das Produkt ist in Schwefelsäure schwer, in kaltem Anilin gelbbraun löslich. Mit Eisessig extrahiert hinterbleibt **1, 5-Dinitro-β-methylanthrachinon**. Mit Schwefelnatrium reduziert entsteht **Diaminomethylanthrachinon**.

3324 DRP. 279 866

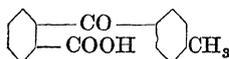
1-Amino-2-methyl-4-nitroanthrachinon



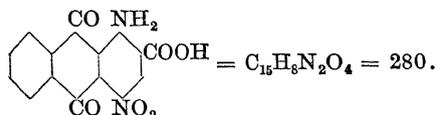
100 T. 1-Amino-2-methylanthrachinon in 1000 T. Oleum (2%) lösen, bei 10°—15° 20 T. p-Formaldehyd eintragen, 1 St. rühren, unter 0° die berechnete Menge wasserfreier Nitriersäure zutropfen lassen, in Wasser gießen, Produkt aus Nitrobenzol oder Trichlorbenzol umkrystallisieren. — Ebenso **1-Amino-2-nitro-4-chloranthrachinon** aus 1-Amino-4-chloranthrachinon. Aus Nitrobenzol (Lösung gelbrot) metallisch glänzende Krystalle, in Schwefelsäure braungelb löslich.

3325 **DRP. 205 036**DRP. 148 110
DRP. 183 629**1,3-Diamino-2-methylantrachinon**

p-Toluylo-benzoesäure dinitrieren, reduzieren, durch Kochen mit Eisessig den Ring schließen. Z. B. (Darstellung des Triamino-2-methylantrachinons): 125 T. p-Toluylo-benzoesäure



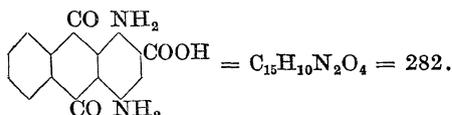
in 300 T. Monohydrat lösen, bei 0°—5° zuerst 270 T. Nitriersäure (40%), dann 230 T. Oleum (80%) langsam zugeben, 40 St. bei gewöhnlicher Temperatur rühren, mit Eis die **Trinitro-p-toluylo-benzoesäure** fallen und aus Eisessig umkristallisieren, Sch.-P. 217°—218°. Mit Eisen und Essigsäure reduzieren, sodaalkalisch filtrieren, das Filtrat genau mit Salzsäure neutralisieren und die **Triamino-p-toluylo-benzoesäure** filtrieren. 120 T. dieser Säure in warmem, verdünntem Ammoniak lösen, filtrieren; das Filtrat in 500 T. siedenden Eisessig fließen lassen und das quantitativ abgeschiedene **1, 3, x-Triamino-2-methylantrachinon** filtrieren. Gelbrote Nadeln vom Sch.-P. über 300°. In Schwefelsäure farblos, mit Borsäure erhitzt rötlich löslich. Die kalte Schwefelsäurelösung wird mit Formaldehyd reinblau. Die Kondensation ist statt mit Eisessig auch durch Erhitzen für sich oder mehrstündiges Kochen mit Wasser oder Salzlösungen ausführbar. — **1, 3-Diamino-2-methylantrachinon** bildet aus Eisessig gelbrote Nadeln vom Sch.-P. 273° bis 276°, **1, 3-Diamino-2-methoxyanthrachinon** (aus p-Anisoylbenzoesäure [1376]) ebenso Nadeln vom Sch.-P. 225°—230°.

3326 **DRP. 279 866****1-Amino-4-nitroanthrachinon-2-carbonsäure**

Formaldehydverbindung aus 10 T. 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure, 600 T. Eisessig, 20 T. Schwefelsäure (66°) und 130 T. Formaldehyd (40%), mit Alkohol gewaschen, in der 10-fachen Menge Schwefelsäure (66°) nitrieren und aufarbeiten. Gelbbraunes Pulver, in Schwefelsäure gelb, mit Formaldehyd blau, in Alkali rot, mit Schwefelnatrium zuerst grün, dann unter Bildung der **1, 4-Diaminoanthrachinon-2-carbonsäure** blau löslich. Die Formaldehydverbindung braucht nicht isoliert zu werden.

3327 **DRP. 293 100**

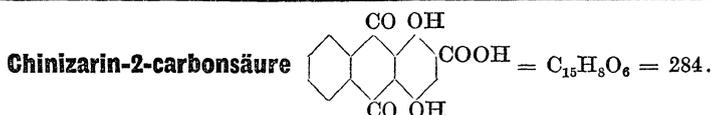
E. P. 8109/15

1, 4-Diaminoanthrachinon-2-carbonsäure

Wie [3216, 3340] aus 20 T. 1-Amino-4-chloranthrachinon-2-carbonsäure, 20 T. Toluolsulfamid, 10 T. Soda und 1 T. Kupfersulfat in 20 T. Wasser während 20 St. unter Rückfluß gekocht und Spaltung des nach dem Erkalten abgeschiedenen Na-Salzes der **1-Amino-4-toluolsulfaminoanthrachinon-2-carbonsäure** durch Erwärmen mit Schwefelsäure. Blauer Wollfarbstoff.

e) C—O—O.

2 COOH—1 OH—4 OH 3328, 3329

3328 **DRP. 84 505**

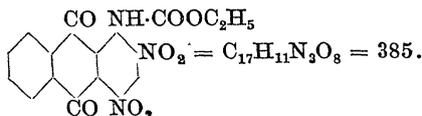
10 T. Anthrachinon-2-carbonsäure mit 200 T. Schwefelsäure (66°), 12 T. Nitrit und 10 T. kryst. Borsäure bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf 200°—230° erhitzen. Aus Eisessig orangebraune Nadeln, in Soda violettrot, in Ammoniak violett, in Natronlauge blau löslich.

3329	DRP. 273 341 Ber. 41, 3638; 3636 J. pr. 83, 207 Ann. 388, 217	Nacheinander 16 T. Nitrit, 10 T. Borsäure und 16 T. 1, 4-Dioxy-2-methylanthrachinon in 240 T. Schwefelsäure (96%) eintragen, langsam auf 150° erhitzen, Temperatur halten, bis Probe sodalöslich ist. Sch.-P. 244°—246°.
------	--	--

f) N—N—N.

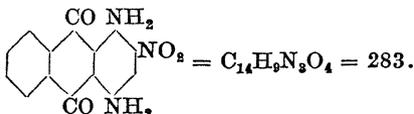
NO ₂ —NO ₂ —NH ₂ .R	3227	2 NO ₂ —1 NH ₂ —COCH ₃ —4 NH ₂ —COCH ₃	3334
2 (1) NO ₂ —4 (3) NO ₂ —1 (2) NH ₂ —COOR	3330	2 NO ₂ —1 NH ₂ —4 NH ₂ —COOR	3331
2 (5) NO ₂ —1 NH ₂ —4 NH ₂	3331, 3334	1 NH ₂ —2 (4) NH ₂ —4 (5) NH ₂	3333, 3334

3330	DRP. 171 588 F. P. 355 326 DRP. 167 410	Di- und Polynitroaminoanthrachinon-urethane(-amine)
------	--	--



10 T. 1-Aminoanthrachinonurethan [3229] in 30 T. Eisessig und 90 T. Monohydrat lösen, bei 45° mit 6½ T. Salpetersäure (48°) nitrieren, nach 1½ St. in 1000 T. Eiswasser gießen, filtrieren und waschen. Aus Eisessig gelbe Prismen des **1-Amino-2, 4-dinitroanthrachinonurethans**. — Ebenso **2-Amino-1, 3-dinitroanthrachinonurethan** aus 10 T. 2-Aminoanthrachinonurethan und 50 T. Salpetersäure (95%) ½ St. bei 40°; **1, 5-Diamino-2, 4, 6, 8-tetranitroanthrachinonurethan** aus 10 T. 1, 5-Diaminoanthrachinonurethan, 25 T. Eisessig, 100 T. Monohydrat, 10 T. Salpetersäure (48°) bei 45°, schließlich **1, 8-Diamino-2, 4, 5, 7-tetranitroanthrachinonurethan** aus 1, 8-Diaminoanthrachinonurethan. — Verseifung wie [3229]. Die Körper lösen sich z. T. mit charakteristischer Färbung in Pyridin, Schwefelsäure und Oleum.

3331	DRP. 254 185 DRP. 167 410	Nitro-1,4-diaminoanthrachinonacylverbindungen
------	---	--



10 T. Diacetyl-1, 4-diaminoanthrachinon [Ber. 43, 643] unter 25° in 40 T. Salpetersäure (1,5) einrühren, auf Eis gießen und filtrieren. 2-Nitrodiaacetyl-1, 4-diaminoanthrachinon kristallisiert aus Eisessig in gelbbraunen Nadeln vom Sch.-P. 237° unter Zersetzung. In Schwefelsäure gelb, + Formaldehyd blau löslich. Mit Schwefelsäure im Wasserbade verseift erhält man: **2-Nitro-1, 4-diaminoanthrachinon** als blaues, kristallinisches Pulver. — Aus 1, 4-Diaminoanthrachinonurethan resultiert ebenso **2-Nitro-1, 4-diaminoanthrachinonurethan**, aus Xylol Sch.-P. 230°—232°.

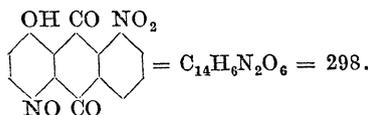
3332	DRP. 268 984	50 T. Diacetyl-1, 4-diaminoanthrachinon oder die Verbindung [3249] in schwefelsaurer Lösung bei 5°—10° mit 3 T. Salpetersäure (95%) + 10 T. Schwefelsäure (66°) nitrieren. Die Nitrodiaacetylverbindung (NO ₂ -Gruppe in α-Stellung im nicht amidierten Kern) kristallisiert aus Eisessig in roten Kristallen, das Sulfat der verseiften Verbindung aus Nitrobenzol in dunklen Prismen. Gibt bei Ersatz der NH ₂ - gegen NH-Gruppen Nitrochinizarin .
------	---------------------	--

3333	DRP. 267 445	10 T. 1, 4-Dibenzoyldiaminoanthrachinon in 50 T. Nitrobenzol bei 90° mit 12,5 T. Salpetersäure (42,5°) verrühren, die Temperatur mehrere Stunden auf 90°—95° halten, kalt 2-Nitro-1, 4-dibenzoyldiaminoanthrachinon , orangefarbige Nadeln, filtrieren. In Schwefelsäure schwach rotgefärbt löslich. Auf 90° erwärmt tritt Verseifung ein. Das Sulfat des 2-Nitro-1, 4-diaminoanthrachinons ist rot, die freie Verbindung aus organischen Lösungsmitteln umkristallisiert, bildet grünblaue Nadeln, die in Schwefelsäure fast farblos löslich sind. Lösung in Schwefelsäure + Formaldehyd = grünblau, + Borsäure erwärmt = kornblumenblau. Reduziert entsteht 1, 2, 4-Triaminoanthrachinon . — Aus 1, 4-Diaminoanthrachinonurethan ebenso 2-Nitro-1, 4-diaminoanthrachinonurethan; Verseifung wie oben zu 2-Nitro-1, 4-diaminoanthrachinon. — Aus 1, 4, 5, 8-Tetraaminoanthrachinonurethan entstehen die blauvioletten Nadeln des β-Nitrokörpers, der verseift Mononitrotetraaminoanthrachinon gibt.
------	---------------------	---

3334	DRP. 268 984	Wie [3333]. — 50 T. 1, 4-Diacetyldiaminoanthrachinon [3331] in 500 T. Schwefelsäure (66°) lösen, bei 5°–10° mit 30 T. Salpetersäure (95%) und 100 T. Schwefelsäure (66°) nitrieren. Aus Eisessig rote Krystalle des Nitrodiaacetyl-1, 4-diaminoanthrachinons , das in Pyridin gelbrot, in Schwefelsäure gelb löslich ist. Mit 300 T. konz. Schwefelsäure und 100 T. Wasser 1 St. im Wasserbade verseift, resultiert kalt das Nitro-1, 4-diaminoanthrachinon , ein violettes Pulver. Aus Nitrobenzol dunkle Krystalle, die in Pyridin violettblau, in Schwefelsäure fast farblos löslich sind. Reduziert entsteht 1, 4, 5-Triaminoanthrachinon , beim Ersatz der Amino- gegen Oxygruppen Nitrochinizarin . (Dieses auch erhaltbar durch Erhitzen von 1, 4-Dinitroanthrachinon mit konzentrierter Schwefelsäure, Nitrit und Borsäure auf 200°–210° nach DRP. 90 041). — Ebenso gibt der aus 1, 4-Diaminoanthrachinon mit Oleum nach [3249] erhältliche Körper unter 60° in 300 T. Schwefelsäure mit 40 T. Salpeterschwefelsäure (27%) nitriert und bei 130° mit Schwefelsäure verseift, 1, 4-Diamino-5-nitroanthrachinon . — 20 T. 1, 4-Diamino-2, 3-dichloranthrachinon (Chlorieren von 1, 4-Diaminoanthrachinon in Nitrobenzol mit Sulfurylchlorid) mit 400 T. Oleum (45%) 1 St. auf 80° erwärmen, bei 20° unter Kühlung auf 60° Bé verdünnen, mit 20 T. Nitriersäure (27%) nitrieren und das braune Produkt verseifen. Man erhält: 5-Nitro-1, 4-diamino-2, 3-dichloranthrachinon , aus Pyridin stahlblaue Nadeln vom Sch.-P. 300°, die in Pyridin blau, in Schwefelsäure gelbrot, in Nitrobenzol rotviolett löslich sind. Gibt reduziert 1, 4, 5-Triamino-2, 3-dichloranthrachinon .
	DRP. 125 391	
	DRP. 127 780	
	DRP. 158 076	
	DRP. 167 410 DRP. 171 588	

g) N—N—O.

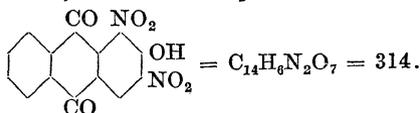
5 NO—1 NO ₂ —8 OH	3335	1 NH ₂ —3 NH ₂ —4 OH	3337
1 NO ₂ —3 NO ₂ —2 OH	3336, 3337	1 NH ₂ —3 NH ₂ —2 OR	3325
1 NO ₂ —3 NO ₂ —2 OR	3278	1 NH ₂ —5 NH ₂ —8 OH	3335

3335 **DRP. 104 282****5-Nitroso-1-nitro-8-oxyanthrachinon**

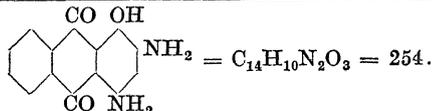
10 T. 1, 5-Dinitroanthrachinon in 200 T. Oleum (30%) bei 50° lösen und rühren, bis eine in Schwefelsäure (60°) gegossene Probe klare, gelbe Lösung gibt. Nun alles bei höchstens 50° in 200 T. Schwefelsäure (60°) gießen, in Eiswasser eintragen, den mißfarbig gelben Niederschlag filtrieren, mit kaltem Wasser waschen, feucht einmal mit kaltem Aceton extrahieren und den Rückstand aus Epichlorhydrin (Tierkohle) umkrystallisieren. Orangefarbene Krystalle, in Sprit, Äther, Aceton schwer, in Pyridin oder Nitrobenzol leichter löslich, Sch.-P. 250° unter Zersetzung. Lösung in Schwefelsäure ist (66°) gelb, + borsäurehaltigem Monohydrat = bläulichrot, in Soda orangegelb, in Natronlauge ebenso, beim Kochen blaugrün löslich. Gibt die **Liebermannsche** Reaktion, mit neutralem Sulfit Farbstoffe. Alkalisch reduziert (Schwefelnatrium oder Zinnoxidulnatron) entsteht das schwerlösliche Na-Salz des **1, 5-Diamino-8-oxyanthrachinons**.

3336 **DRP. 119 755****1, 3-Dinitro-2-oxyanthrachinon**

Ber. 14, 464



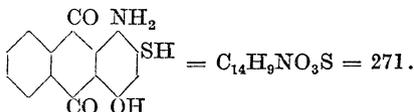
1 T. m-Oxyanthrachinon nitrieren (in 15 T. rauchende Salpetersäure eintragen), später auf 60°–70° erwärmen. Kalt krystallisiert die Dinitroverbindung z. T. aus, der Rest ist durch Eingießen in Eiswasser als gelber, flockiger Niederschlag erhaltbar.

3337 **DRP. 183 332****Diaminooxyanthrachinon**

Erythrooxyanthrachinon mit der 4-fachen Menge Salpetersäure (42°) erhitzt oder 4, 1-Nitrooxyanthrachinon weiternitriert, gibt **2, 4-Dinitro-1-oxyanthrachinon** als schwerlösliches, gelbes Pulver. Aus Eisessig umkrystallisieren, Sch.-P. 243°. Mit Schwefelnatrium reduzieren; das **2, 4-Diamino-1-oxyanthrachinon** (aus Eisessig umkrystallisieren) schmilzt bei 266°. Braunrote Nadeln, in Schwefelsäure gelb löslich, + Borsäure = Rotfärbung und roter Niederschlag.

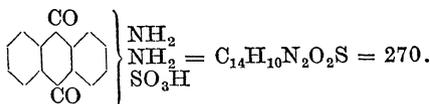
h) N—N—S.

1 NH₂—4 OH—2 SH 3338
 1 NH₂—4 (2) NH₂—2 (3) (6) SO₃H 3216, 3316, 3236, 3238, 3339, 3340

3338 **DRP. 290 084****Aminoanthrachinonmercaptane**

1, 5-Diaminoanthrachinon-2, 6-dimercaptan, 1-Amino-4-oxy-2-mercaptoanthrachinon und 2-Mercapto-1, 4-dioxyanthrachinon wie [3261] aus 1, 5-Diaminoanthrachinon bzw. 1-Amino-4-oxyanthrachinon bzw. 1, 4-Dioxyanthrachinon mit Schwefelnatrium bei 150°.

3339 Anm. F. 12 183,
 Kl. 12
 8. 3. 00
 Höchst
 J. pr. 19, 215

Diaminoanthrachinonsulfosäuren

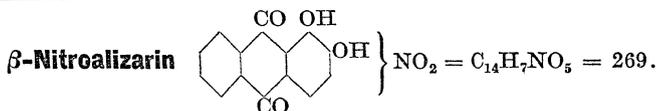
Diaminoanthrachinon in Lösung von konz. Schwefelsäure bei höchstens 120° mit der theoretischen Menge Oleum oder besser in 5 T. Monohydrat + 4 T. Oleum (20%) bei 115° bis zur Wasserlöslichkeit sulfieren. Produkt mit KCl aussalzen.

3340 **DRP. 293 109**
 E. P. 8109/15

1, 4-Diaminoanthrachinon-6-sulfosäure: Wie [3216] aus 66 T. 1, 4-dichloranthrachinon-6-sulfosäurem Natrium [3301], 83 T. Toluolsulfamid, 26 T. wasserfreier Soda, 1 T. Kupfersulfat und 660 T. Wasser in 24 St. unter Rückfluß und Spaltung der erhaltenen **1, 4-Di-p-toluolsulfaminoanthrachinon-6-sulfosäure** durch Erwärmen mit Schwefelsäure. — Ebenso **1, 4-Diaminoanthrachinon-2-sulfosäure** aus 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfosäure und Toluolsulfamid.

i) N—O—O.

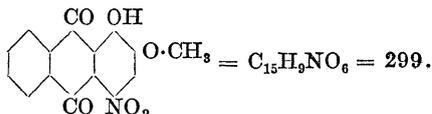
NO₂—OH—OH 3332, 3334 | 4 NO₂—1 OR—8 OR 3343
 3 NO₂—1 OH—2 OH 3341 | NR₂—1 OH—5 OH 3391
 4 NO₂—1 OH—2 OR 3342

3341 **DRP. 74 562**

10 T. Alizarin, gelöst in 200 T. Schwefelsäure (66°), mit 10 T. kryst. Borsäure verrühren, unter 0° mit 3 T. Salpetersäure (42°) nitrieren. Verdünnen, Niederschlag in Natronlauge lösen, kochend mit Säure fällen.

3342 **DRP. 150 322****Nitroalizarin-2-alkyläther**

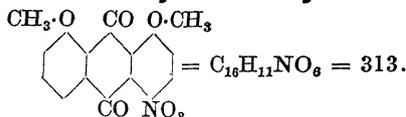
DRP. 67 470
 DRP. 125 579



Alizarin-2-methyläther unter Kühlung mit der 2—5-fachen Menge konz. Salpetersäure verrühren, nach einigen Stunden auf Eis gießen und neutral waschen. Aus Eisessig gelbe Blätter, Sch.-P. 280°—282°. Reduziert entsteht **4-Aminoalizarin-2-methyläther**, ein rotbraunes Pulver, das in schwefelsaurer Lösung erhitzt **4-Aminoalizarin** gibt.

3343 **DRP. 193 104**

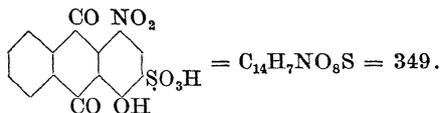
DRP. 98 639
DRP. 163 042
DRP. 170 728
Ann. 183, 193
Ber. 39, 646

4-Nitrochryszindimethyläther

45 T. Chryszindimethyläther [3280] in 450 T. Monohydrat lösen, bei 10° mit 38,6 T. Nitriersäure (27,4% HNO₃) nitrieren, Temperatur 3 St. halten, nach 24 St. auf Eis gießen und den gelben Niederschlag filtrieren. Sehr schwer löslich. Aus Chlorbenzol grünlichgelbe Nadeln vom Sch.-P. 232° bis 233°, die in Schwefelsäure orangerot löslich sind. — Zur Abspaltung der Methylgruppen wird der Nitrodimethyläther mit der 10-fachen Menge Schwefelsäure (60°) 3 St. auf 120° bis 130° erhitzt. In Wasser gießen, filtrieren. Aus Chlorbenzol orangegelbe Krystalle des **p-Nitrochryszins**, Sch.-P. 232°—234°. In Alkalien rot, in Schwefelsäure orangegelb löslich.

k) N—O—S.

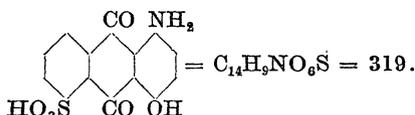
1 NH₂—4 OH—2 SH 3338 | 1 NH₂—4 OH—6 SO₃H 3345, 3346
1 NO₂(NH₂)—4 OH—3 SO₃H 3344 | 1 NH-R—4 OH—2 (6) (5) SO₃H 3255, 3345

3344 **DRP. 127 438****1-Nitro-(amino)-4-oxyanthracinon-3-sulfosäure**

Erythrooxyanthracinon mit Oleum (20%) bei 90°—100° sulfieren, das ausgeschiedene Sulfat als Natronsalz nitrieren; gibt reduziert und alkyliert Farbstoffe.

3345 **DRP. 155 440**

Zusatz zu
DRP. 154 353

1-Amino-4-oxy-6-anthracinonsulfosäure

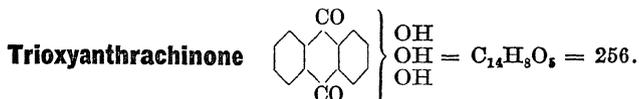
Wie [3254]. — 1-aminoanthracinon-6-sulfosaures Natrium mit Oleum 3—4 Tage bei 30°—35° rühren, bis eine Probe in Borschwefelsäure blautrot löslich ist. In Eiswasser gießen und aussalzen. Ist identisch mit **DRP. 101 919**. — Ebenso **1-Methylamino-4-oxy-6-anthracinonsulfosäure** und die Äthylverbindungen.

3346 **DRP. 161 035**

1, 4-Amino-oxy-6-anthracinonsulfosäure: 50 T. 1, 4-Amino-oxy-anthracinon mit 500 T. Oleum (60%) und 50 T. Borsäure auf 110° bis 120° erhitzen, wenn wasserlöslich, auf Eis gießen, die Sulfosäure aussalzen. — Ebenso auch die Alkylaminverbindungen.

l) O—O—O; O—O—S; S—S—S.

OH—OH—OH 3271, 3277, 3302, 3347—3355 | OH—OH—SO₃H 3356, 3360
OR—OR—OR 3278 | 1 OH—4 OH—SO₃H 3271
1 OH—4 OH—2 SH 3338 | SO₃H—SO₃H—SO₃H 3361

3347 **DRP. 156 960**

Durch Oxydation von Alizarin bei Gegenwart von Borsäure mit Oleum bzw. nach

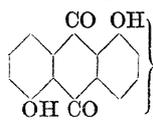
3348 **DRP. 178 631**

durch Verschmelzen von Alizarin-3-mono- oder -5, 3-disulfosäure mit Ätzalkalien erhält man **1, 2, 5-Trioxyanthracinon** bzw. seine 3-Sulfosäure. Ebenso nach

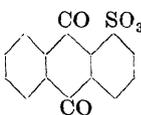
3349 **DRP. 161 026**

Zusatz zu
DRP. 156 960

1, 4, 8-Trioxyanthracinon aus 1, 8-Dioxyanthracinon durch Oxydation mit Borsäure-Oleum, nach

8350	DRP. 163 041 E. P. 17 589/04 F. P. 342 195 und Zus.	durch Oxydation mit salpetriger Säure bei Gegenwart von Borsäure [3260]. — Nach J. Am. Chem. Soc. 1918, 404 erhält man bei der Kondensation von 4-Aminophthalsäure mit Hydrochinon in einer Ausbeute von 24% 1, 4, 6-Trioxyanthrachinon neben vermutlich einem Amino-oxyanthrachinon.
8351	DRP. 162 035 E. P. 27 374/04 F. P. 348 927	Die Einführung von Hydroxylgruppen mit Schwefelsäure oder schwach rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Borsäure, jedoch bei Gegenwart von Quecksilber oder Selen ist in beschrieben. So erhält man z. B. Chinizarin und ebenso Hydroxyanthrachinone, die schon Farbstoffe sind [vgl. DRP. 172 638] durch Erhitzen von 10 T. Anthrachinon + 10 T. Borsäure + 0,4 T. Quecksilberoxyd + 200 T. Schwefelsäure (66°) auf 200°—250°, bis die Lösung rot ist (Spektrum). In Wasser gießen, den roten Niederschlag filtrieren, in heißer verdünnter Natronlauge lösen, filtrieren und das Filtrat ansäuern.
8352	DRP. 194 955 Ber. 21, 2524 J. pr. 1891, 236 DRP. 195 028	100 T. Anthraflavinsäure + 50 T. Salpeter + 1500 T. Natronlauge (vom S.-P. 185°) im Autoklaven längere Zeit auf 215°—225° erhitzen. Nach [DRP. 137 948] oder [DRP. 140 127—140 129] (Farbstoffgemenge, Reindarstellung des Flavopurpurins) aufgearbeitet resultieren 75 T. sehr reines Produkt neben 15% Ausgangsmaterial. — Aus 100 T. trockenem Na-Salz der Anthrachinon-2, 6-disulfosäure, 500 T. Natronlauge (S.-P. 210°) und 24 T. Salpeter erhält man bei 220° unter Druck 36 T. reines Flavopurpurin neben 2 T. Anthraflavinsäure.
8353	DRP. 205 097 — DRP. 194 955	21 T. Anthraflavinsäure mit großem Überschuß (1800 T.) Natronlauge (30%) und 10 T. Natronsalpeter unter Druck 4 Tage auf 195° bis 200° erhitzen. — Ebenso aus 10 T. Na-Salz der Anthrachinon-2, 6-disulfosäure, 450 T. Natronlauge (30%) und 2½ T. Kaliumchlorat bei derselben Temperatur oder bei 220°—230°. — Nach einer Zusatzanmeldung verwendet man bei Herstellung des Flavopurpurins auf 1 T. Ausgangsmaterial 20 T. Alkali oder Laugen noch geringerer Konzentration.
8354	DRP. 196 980 Zusatz zu DRP. 195 028 — DRP. 103 988	10 T. Anthrarufin mit 22 T. Ätznatron, 30,8 T. Ätzkali, 82,5 T. Wasser und 3,5 T. Natriumsalpeter im Autoklaven 12 St. auf 180° erhitzen, verdünnen, mit Calciumchlorid den Kalklack fällen, mit Salzsäure zerlegen, das Produkt in verdünnter Sodalösung heiß lösen und mit überschüssiger Soda heiß das Na-Salz ausfällen. Kalt kristallisiert 1, 2, 5-Trioxyanthrachinon als Na-Salz aus, in der Mutterlauge ist außerdem noch etwas 1, 2, 5, 6-Tetraoxyanthrachinon enthalten. — Ebenso Oxychryszin .
8355	DRP. 212 697 — Ber. 39, 3563	Zur Herstellung von Xanthopurpurin 200 T. Purpurinteig (20%) in 4000 T. Wasser + 150 T. Ammoniak lösen, mit Na-Hydrosulfid reduzieren, die gelbe Lösung filtrieren und das Filtrat mit Salzsäure fällen. Über das Ba-Salz reinigen.
8356	DRP. 108 459 A. P. 619 574 E. P. 13 564/98 F. P. 278 979 — Ber. 16, 366; 17, 896	<p style="text-align: center;">Oxyanthrachinonsulfosäuren</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: center;">} SO₃H = C₁₄H₃O₇S = 320.</p> <p>10 T. 1, 4-Diaminoanthrachinon in 100 T. Oleum (20—40%) lösen, bei gewöhnlicher Temperatur 10 T. festes Nitrit zusetzen, auf 100°—120° erhitzen, in Wasser gießen. Die gefällte Anthrarufinsulfosäure ist in Schwefelsäure rötlichgelb (nach Zusatz von Borsäure karmoisinrot mit rotgelber Fluoreszenz), in Wasser braungelb, in Natronlauge rot löslich. In Sprit unlöslich.</p>
8357	DRP. 205 965 Zusatz zu DRP. 202 398 A. P. 826 509 A. P. 826 510	Wie [3292]. — 100 T. Anthraflavinsäure, 10 T. Quecksilber, 400 T. Oleum (40%) langsam auf 120° erhitzen und die Anthraflavinsulfosäure mit Kaliumchlorid als K-Salz aussalzen. Wesentlich verschieden von der ohne Quecksilber erhaltenen Sulfosäure, namentlich im Verhalten gegen Kupfersalze. — Ebenso wird eine Alizarinsulfosäure dargestellt. Beide Körper sind zugleich Farbstoffe. Nach

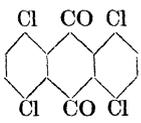
3358	Zus. DRP. 210 863	werden auf ähnlichem Wege 3, 5- und 3, 8-Alizarindisulfosäuren erhalten.
3359	DRP. 287 867	1 T. Chinizarin als Paste mit 2 T. Na-Sulfit und 50 T. Wasser 10 St. kochen; kalt scheidet sich die Chinizarin-2-sulfosäure als krystallinisches Na-Salz aus. In Schwefelsäure (66°) rot + Borsäure mit Fluorescenz löslich. Nach
3360	Zus. DRP. 288 474	kann man ebenso 1, 4-Dioxyanthrachinon zur Überführung in Sulfosäuren mit Sulfiten behandeln und erhält so aus Purpurin 1, 2, 4-Trioxanthrachinon-3-sulfosäure , aus Alizarinbordeaux und anderen 1, 4-Derivaten Sulfosäuren, die ähnlich konstituiert sind wie die Chinizarin-2-sulfosäure.

3361	DRP. 170 329	Anthrachinondi- und -trisulfosäure
		 $\left. \begin{array}{l} \text{CO} \quad \text{SO}_3\text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\} = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_{11}\text{S}_3 = 448.$
		50 T. anthrachinon-1-monosulfosaures Kalium mit 100 T. Oleum (40%) längere Zeit auf 160°–180° erhitzen, die dünnflüssige Masse in Wasser gießen, auskalken, die Kalksalzlösung zur Trockne dampfen, den ziegelroten Rückstand in heißem Wasser lösen, einengen und unter Spritzzusatz fraktioniert krystallisieren lassen. Die mittlere Fraktion bildet das Ca-Salz der Anthrachinontrisulfosäure .

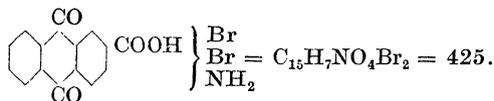
4. Anthrachinon mit vier Substituenten.

a) Mit Halogenen.

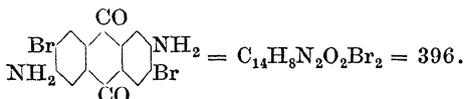
1 Cl–4 Cl–5 Cl–8 Cl	3362	4 Br–8 Br–1 N(R) ₂ –5 (8) N(R) ₂	3371
Br–Br–Br–Br	3363	Br–Br–2 NH ₂ –SO ₃ H	3372
Br–Br–2 COOH–1 NO ₂ (NH ₂)	3365	6 Cl–7 Cl–1 (2) OH–4 (5) OH	3319, 3320, 3373, 3374, 3377–3380
1 Cl(Br)–5 Cl(Br)–4 NO ₂ –8 NO ₂	3174	2 Cl–3 Cl–1:O–4:O	3375
Br–Br–1 NO ₂ –8 NH ₂ R	3190	4 Br–8 Br–1 OH–5 OH	3203, 3376
2 Cl–3 Cl–1 (2) NH ₂ –4 (6) NH ₂	3178, 3334	Br–Br–OH–OH	3376, 3377–3380
Br–Br–NH ₂ –NH ₂	3186, 3187, 3366–3370	Cl–CH ₃ –NH ₂ –NH ₂	3167
4 Cl–8 Cl–1 NH ₂ –5 NH ₂ COCH ₃	3192	3 Cl(Br)–4 NH ₂ –1 OH–2 OH	3249
Br–Br–1 NH ₂ R–5 (8) NH ₂ R	3190		

3362	DRP. 228 901 E. P. 4898/10 F. P. 412 979	Tetra- und Heptahaloanthrachinone
		 $= \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_4(\text{Br}_4) = 346 \text{ bzw. } 523.$
		50 T. Anthrachinon in 500 T. Monohydrat lösen, 1 T. Jod zugeben, bei 130° die 4 Atomen entsprechende Chlormenge einleiten und kalt das aus Nitrobenzol in gelben Nadeln krystallisierende 1, 4, 5, 8-Tetrachloranthrachinon absaugen. — Man erhält es auch aus 1- und aus 1, 5-Mono- bzw. Dichloranthrachinon bei 130°, bzw. in Oleum (20%) bei 60° durch Einleiten der berechneten Chlormenge.

3363	DRP. 107 721	10 T. Anthrachinon in 200 T. Oleum (80%) lösen, bei 20° langsam 30 T. Brom zufließen lassen, 3 St. auf 40°–50° halten, mit Monohydrat verdünnen, auf Eis gießen und den rötlichen, krystallinischen Niederschlag (Gemenge der beiden Bromderivate) trocken zunächst mit Aceton, den Rückstand mit 10 T. siedendem Nitrobenzol extrahieren, wobei die Tetraverbindung in Lösung geht. Kalt filtrieren. Aus Xylol gelbe Nadeln. — Der im Nitrobenzol ungelöste Teil ist fast reine Heptaverbindung. Aus viel Nitrobenzol gelbe Nadeln. Die Tetraverbindung ist in Anilin rotbraun, beim Kochen violettrot, die Heptaverbindung kalt gar nicht, gekocht braunrot löslich. Nach Zusatz
3364	Anm. N. 5087, Kl. 12 q Elberfeld	erhält man, wenn die Temperatur 45° nicht übersteigt, beim Bromieren in Oleum (80%) mit 7 T. Brom ein in Aceton leicht lösliches, in weißen Nadeln krystallisierendes Nebenprodukt.

3365 **DRP. 142 997****Dibromaminoanthrachinoncarbonsäure**

2-Anthrachinoncarbonsäure [3096] in Schwefelsäure (66°) mit 1 Mol. Nitriersäure nitrieren: **Mononitroanthrachinon-2-carbonsäure**. Diese in der berechneten Menge Alkali gelöst mit 4 T. Schwefelnatrium reduzieren, z. T. als Na-Salz abgeschiedene **Aminoanthrachinon-2-carbonsäure** völlig aussalzen. Braunrotes Pulver, Farbstoff, Farbstoff, färbt Wolle ziegelrot, ist nicht einheitlich und besteht aus einer in Wasser leicht und einer schwerlöslichen Verbindung. Trennung ist nicht nötig. Dieses Na-Salz in wässriger Lösung bei 50°—60° (dann bei 80°—90°) in Eisessiglösung bei Siedetemperatur mit 1½ bzw. 2—3 T. Brom versetzen, das abgeschiedene Bromprodukt filtrieren. Orange- bis braunrote Pulver, alkalilöslich, in konz. Schwefelsäure + Borsäure zuerst gelb, in der Wärme bläulichrot mit gelbroter Fluoreszenz löslich. Aus Nitrobenzol umkrystallisieren, Sch.-P. 340°. Aus einheitlicher Aminoanthrachinoncarbonsäure erhält man so Dibromaminoanthrachinoncarbonsäure.

3366 Anm. B. 23 557,
Kl. 12 q
16. 10. 98
Badische**Dibromdiaminoanthrachinone**

Lösung von 1 T. Diaminoanthrachinon in 20 T. Eisessig mit 3 T. Brom 24 St. bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen [3405]. Aus Toluol braune Krystalle vom Sch.-P. 264°.

3367 **DRP. 263 395**Ber. 37, 4180;
4427

Umlagerung wie [3185] findet auch bei der Hydrolyse anderer 1-Bromaminoanthrachinone statt. — 100 T. Na-Salz der 1, 5-Dibrom-2, 6-diaminoanthrachinon-3, 7-disulfosäure mit 2000 T. Schwefelsäure (60°) auf 180°—190° erhitzt geben **3, 7-Dibrom-2, 6-diaminoanthrachinon**, da das Produkt mit Anilin nicht reagiert, sondern sich aus ihm umkrystallisieren läßt. — Ebenso aus 1, 8-Dibrom-2, 7-diaminoanthrachinon-3, 6-disulfosäure: **3, 6-Dibrom-2, 7-diaminoanthrachinon**; aus 4-Brom-1-aminoanthrachinon-2-sulfosäure [3315] mit Schwefelsäure (60°): das **2-Brom-1-aminoanthrachinon** (aus Xylol rotbraune Krystalle vom Sch.-P. 180°, identisch mit [3183]); aus 4, 8-Dibrom-1, 5-diaminoanthrachinon-2, 6-disulfosäure [3316]: **2, 6-Dibrom-1, 5-diaminoanthrachinon**. Vgl. Ber. 37, 4681. — Nach

3368

Zus.**DRP. 265 727**

tritt jedoch mit starker Schwefelsäure oder schwachem Oleum, bei Gegenwart von Quecksilber oder seinen Salzen, keine Umlagerung ein, und man erhält also z. B. aus 100 T. Na-Salz der 1-Brom-2-aminoanthrachinon-3-sulfosäure, 1000 T. Schwefelsäure (66°) und 5 T. Quecksilbersulfat in 3 Min. bei 180°: **1-Brom-2-aminoanthrachinon** (reagiert beim Kochen mit Anilin) und aus dem Na-Salz der 4-Brom-1-aminoanthrachinon-2-sulfosäure mit 1% Quecksilbersulfat: das **1-Amino-4-bromanthrachinon**. Die Produkte sind in Wasser und verdünnten Alkalien unlöslich, lösen sich gelb in Schwefelsäure und sind aus Eisessig usw. umkrystallisierbar. — Nach

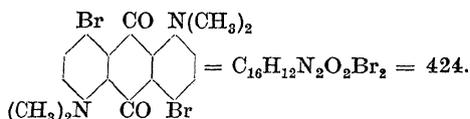
3369

Zus.**DRP. 266 563**

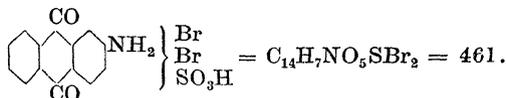
tritt die Bromwanderung auch nach [3367] nicht ein, wenn die Schwefelsäure (60°) nur gelinde, also 5—10 Min. bei 150°—160° einwirkt. — **1-Amino-4-bromanthrachinon** [3368] entsteht so aus 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfosäure (Na-Salz) in ½ St. bei 180°—190°. Gibt mit Schwefelsäure + Borsäure im Wasserbade **1-Amino-4-oxyanthrachinon**, das sich in Schwefelsäure gelb, in Oleum (65%) rotviolett löst.

3370 **DRP. 275 299**

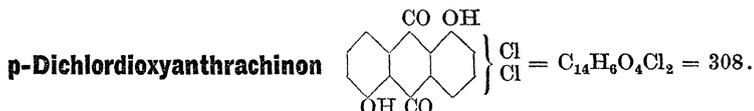
2, 6-Diamino-3, 7-dibromanthrachinon: 1 T. **2, 6-Diamino-1, 5-dibromanthrachinon** (erhältlich aus 2, 6-Diaminoanthrachinon-3, 7-disulfosäure durch Bromieren und Abspalten der Sulfogruppen durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 180°) wie [3189] mit Schwefelsäure (60°) 1½ St. auf 180° erhitzen.

3371 **DRP. 146 691****Dibrom-1, 5-(1, 8)-tetramethyldiaminoanthrachinon**

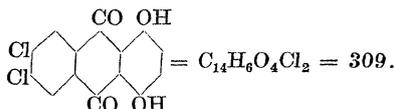
Wie [3197] aus 5 T. Tetramethyldiaminoverbindung in 200 T. Wasser und 20 T. konz. Salzsäure mit 55 T. Brom-Eisessigsäurelösung (20%). Perbromid mit $7\frac{1}{2}$ T. Bisulfidlösung (40%) zerstören. Aus Pyridin umkrystallisieren, Sch.-P. der Dibromverbindung 236° .

3372 **DRP. 128 845****Dibrommonoaminoanthrachinonsulfosäure**

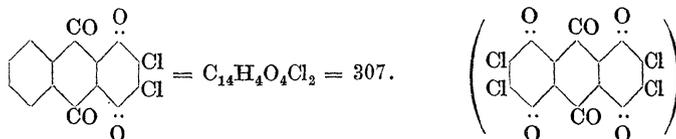
Wie [3297] aus 10 T. β -Nitroanthrachinonmonosulfosäure mit 45 T. Bromwasserstoff (48%). Die orangefarbene, wässrige Lösung aussalzen und mit Salzwasser waschen. In kaltem Anilin braunrot, 3 St. gekocht violettrot löslich.

3373 **DRP. 127 699**

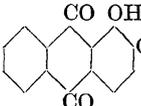
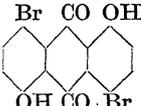
Anthrarufin bzw. Chryszazin in der 50-fachen Eisessigsäurelösung siedend chlorieren. Aus Nitrobenzol metallisch rötliche Krystalle, in Natronlauge rötlichgelb, in Schwefelsäure bläulich rot, mit Borsäure violett werdend löslich. Das Chryszazinderivat löst sich leichter, z. B. in Benzol. Die Halogenisierung kann auch mit Alkalichlorat ausgeführt werden.

3374 **DRP. 172 105****6, 7-Dichlor-1, 4-dioxyanthrachinon**

10 T. Hydrochinon + 30 T. 4, 5-Dichlorphthalsäureanhydrid mit 100 T. Schwefelsäure (66°) evtl. unter Zusatz von 10 T. Borsäure 4 St. auf 155° — 160° erhitzen, wenn die Schmelze dunkelblaurot ist und in verdünnter Probe der sodaunlösliche und laugelösliche Teil nicht mehr zunimmt, in Wasser gießen, filtrieren, den Niederschlag mit Soda auskochen, den Rückstand in verdünnter Natronlauge lösen und das **6, 7-Dichlorchryszazin** mit verdünnter Säure fällen. Aus Eisessig braunrote Blätter vom Sch.-P. 225° , in Natronlauge blau, in Schwefelsäure blaurot löslich, + Borsäure = gelbe Fluoreszenz. — Ebenso aus 3-Chlorphthalsäure: **5-Chlorechryszarin**.

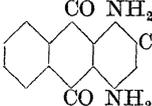
3375 **DRP. 258 556****Di- und Tetrachloranthradi- und -trichinon**

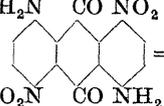
50 T. 1, 4-Diaminoanthrachinon oder seine Leukoverbindung bei 5° mit 1000 T. konz. Salzsäure verrühren, innerhalb 4 St. 250 T. Kaliumchloratpulver zugeben, nach einigen Stunden absaugen, mit kaltem, dann mit heißem Wasser waschen und trocknen. Aus Xylol graues Pulver, das in Schwefelsäure gelbrot löslich ist. Das Produkt ist stickstofffrei. Bei längerer Einwirkung auch auf andere Anthrachinonderivate, z. B. 1, 4-Amino-oxyanthrachinon oder p, p-Diaminoanthrarufin entstehen nicht wie oben Dichloranthradichinone, sondern Tetrachloranthradichinone, die sich in Schwefelsäure violett lösen.

3376	Anm. W. 18 484, Kl. 12q 11. 5. 03 Wedekind	<p style="text-align: center;">Halogenoxyanthrachinone</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="font-size: 2em;">}</div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="margin-left: 20px;">usw.</div> </div> <p style="text-align: center;">Cl(Br) Cl(Br)</p> <p>Oxyanthrachinone (1. Alizarin, 2. Flavo- und 3. Isopurpurin, 4. Anthra- und 5. Isoanthraflavinsäure, 6. 2-Oxyanthrachinon) in wässriger Suspension mit Chlor oder Brom behandeln. 4. und 6. geben unzersetzt sulfierbare Dibromdi- und -trioxyanthrachinone.</p>
3377	DRP. 172 300 Zusatz zu DRP. 167 743	p-Dichlorchryszin: Wie [3319] aus Chryszin bei 125°.
3378	DRP. 187 685 — DRP. 152 175	25 T. Anthraflavinsäure in 1000 T. Wasser suspendieren, 2000 T. Schwefelsäure (60°) zugeben, bei 120° eine Lösung von 50 T. Kaliumchlorat und 150 T. Kochsalz in 1000 T. Wasser zufließen lassen, 1 St. bei 120° rühren, kalt Bisulfit zusetzen und filtrieren. Ausbeute an Dichloranthraflavinsäure 27,6 T. Schmilzt wie [3320] bei 362°–364°; auch die Diacetate und Dibenzoate haben dieselben Sch.-P., doch sind die Löslichkeitseigenschaften verschieden.
3379	DRP. 282 494 E. P. 15 058/14 F. P. 474 942 — DRP. 202 770	4, 8-Dichlor-1, 5-dioxyanthrachinon: 20 T. Anthrarufin, 80 T. Nitrobenzol und 50 T. Sulfurylchlorid im Wasserbade 6 St. unter Rückfluß erwärmen, Krystallbrei kalt filtrieren, mit etwas Sprit waschen, aus stark verdünnter Laugelösung aussalzen.
3380	DRP. 293 694	4, 8-Dibrom-1, 5-dioxyanthrachinon: Wie [3203] aus 7,2 T. Anthrarufin in 500 T. Eisessig und 12,3 T. wasserfreiem Acetat mit 20 T. Brom in 100 T. Eisessig. Sch.-P. über 315. — Ebenso 2, 4, 5, 7-Tetrabrom-1, 8-dioxyanthrachinon aus Chryszin und Brom in Eisessiglösung mit entwässertem Acetat.

b) Ohne Halogen.

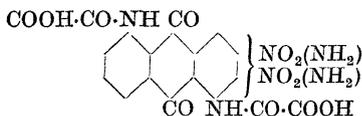
<p>2 COOH—1 NH₂—4 NH₂—SO₃H 3381</p> <p>1 (4) NO₂—5 NO₂—4 (1) NH₂—8 (5) NH₂ 3382, 3383</p> <p>NO₂—NO₂—NH₂—NH₂ 3223</p> <p>NO₂—NO₂—NH·R—NH·R 3227</p> <p>1 (4) NO₂—5 NO₂—4 NH·COCH₃—8 NH·COCH₃ 3382</p> <p>NO₂—NO₂—4 NH·CO·COOH—8 NH·CO·COOH 3383</p> <p>1 NH₂—4 NH₂—5 NH₂—8 NH₂ 3223, 3384</p> <p>4 NH₂—8 NH₂—1 NH·R—5 NH·R 3386</p> <p>1 NH·R—4 NH·R—5 NH·R—8 NH·R 3386</p>	<p>1 N(R)₂—4 N(R)₂—5 N(R)₂—8 N(R)₂ 3386</p> <p>NO₂—NO₂—OH—OH 3251, 3387—3389</p> <p>NH₂—NH₂—OH—OH 588, 3235, 3387—3389</p> <p>1 NH·R—5 NH·R—4 OH—8 OH 3390</p> <p>1 NH₂—5 NH₂—2 SH—6 SH 3338</p> <p>1 OH—2 OH—5 OH—6 OH 3354</p> <p>1 OH—2 OH—7 OH—8 OH 3392</p> <p>1 OH—7 OH—2 O·R—5 O·R 3393</p> <p>1 OH—5 OH—3 O·CH₂·COOH(R)—7 O·CH₂·COOH(R) 3142</p> <p>1 OH—2 OH—4 (5) OH—3 SO₃H 3271, 3360, 3396</p> <p>1 OH—2 OH—SO₃H—SO₃H 3358</p>
--	---

3381	DRP. 261 885	<p style="text-align: center;">1, 4-Diaminoanthrachinonsulfo-2-carbonsäure</p> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="font-size: 2em; margin: 0 10px;">}</div> <div style="text-align: center;"> $\text{SO}_3\text{H} = \text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_7\text{S} = 363.$ </div> </div> <p>Erhalten durch Ausführung der zur 1, 4-Diaminoanthrachinon-2-carbonsäure führenden Umsetzung mittels Oleum mit oder ohne Borsäure (Wollfarbstoff).</p>
------	---------------------	---

3382	DRP. 127 780 Zusatz zu DRP. 125 391 F. P. 309 772	<p style="text-align: center;">Dinitro- und Nitroaminoanthrachinonderivate</p> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="margin: 0 20px;">=</div> <div style="text-align: center;"> $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6 = 328.$ </div> </div> <p>Ebenso wie [3221] aus 1, 5- und 1, 8-Diaminoanthrachinon, die man durch 1-stündiges Kochen mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid acetyliert. 1, 5-Acetverbindung</p>
------	---	---

(schmilzt über 300°), in der 5-fachen Menge Schwefelsäure (66°) gelöst, unter 15° nitriert (für 10 T. Diacetylverbindung 24 T. Nitriersäure, 200 g Salpetersäure im Liter enthaltend) und das **Diacetyldiaminodinitroanthrachinon** wie [3221] verseift. **1, 5-Dinitro-4, 8-diaminoanthrachinon** bildet ein metallischgrünes Krystallpulver mit rostrotem Strich, das nur aus Nitrobenzol krystallisierbar ist. Gibt mit Schwefelsäure ein weißes Sulfat. — Ähnliche Herstellung und Eigenschaften bei **4, 5-Dinitro-1, 8-diaminoanthrachinon**; gelbe, in Eisessig schwer, in Pyridin und Nitrobenzol leichter lösliche Krystalle vom Sch.-P. über 300°.

3383 **DRP. 158 076** 25 T. 1, 5- oder 1, 8-Diaminoanthrachinon mit 100 T. kryst. Oxalsäure auf 100°—150° erhitzen, bis das Ausgangsmaterial verschwunden ist, die Schmelze mit Wasser auslaugen und den gelbbraunen Rückstand trocknen. 25 T. dieser **Diaminoanthrachinondioxaminsäure**



in 250 T. Schwefelsäure (66°) lösen, unter Kühlung 30 T. Nitriersäure (25% HNO_3) einlaufen lassen, nach einigen Stunden auf Eis gießen und den orangegelben Niederschlag der Dinitrosäure filtrieren. Mit verdünnter Soda- oder Laugelösung erwärmt tritt Verseifung zu **1, 5-(1, 8-)Diaminodinitroanthrachinon** ein. Rote, glänzende Krystalle.

3384 **DRP. 127 780** Zusatz zu **DRP. 125 391** F. P. 309 772 **1, 4, 5, 8-Tetraaminoanthrachinon** $\text{H}_2\text{N CO NH}_2$ $\text{H}_2\text{N CO NH}_2$ = $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ = 28.

4, 5-Dinitro-1, 8-diaminoanthrachinon [3382] reduzieren mit z. B. Zinnoxidulnatron. Die Lösung wird zuerst grün, dann erfolgt Krystallabscheidung.

3385 **DRP. 156 803** Wie [3234] aus diazotiertem 1, 5-Diaminoanthrachinon. Das Dinitroamin verpufft bei 203°, **4, 8-Dinitro-1, 5-dinitroaminoanthrachinon** bei 134°. Die Tetraaminoverbindung ist in Aceton blau löslich. — Ebenso die 1, 8-Derivate.

3386 **DRP. 136 777** **1, 5-Tetramethyldiamino-4, 8-dinitroanthrachinon**
 R.HN CO NH.R
 R.HN CO NH.R = $\text{R} = \text{CH}_3 = \text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6 = 384$.

Wie [3127, 3245]. — 10 T. 1, 5-Dichlor-4, 8-dinitroanthrachinon mit 100 T. Dimethylaminlösung in Pyridin (10%) bei gewöhnlicher Temperatur behandeln. Selbsterwärmung und Krystallabscheidung. — Kaum basisch, mit Wasser als ziegelrotes Pulver fällbar, in konz. Salzsäure farblos, in organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Reduziert erhält man **1, 4, 5, 8-Tetramethyltetraaminoanthrachinon**. — Ebenso entsteht **1, 4, 5, 8-Oktomethyltetraaminoanthrachinon**, wenn man die Reaktionsmasse aus 10 T. 1, 5-Dichlor-4, 8-dinitroanthrachinon und 150 T. 10-prozentiger Dimethylamin-Pyridinlösung im Autoklaven 10 St. auf 150°—160° erhitzt, Pyridin abdestilliert, Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure digeriert, filtriert und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt. Der häufig harzige Niederschlag wird gesammelt. Sehr leicht in organischen Lösungsmitteln grünblau, in konz. Salz- oder Schwefelsäure rot löslich; stark verdünnt wird die saure Lösung blau. Auch im Autoklaven (4 St. bei 120° erhitzt) erhält man aus 1, 4-Nitroaminoanthrachinon und 80 T. 10-prozentiger alkoholischer Dimethylaminlösung glänzende Nadelchen des **1-Amino-4-dimethylaminoanthrachinons**, ferner **1, 5-Dipiperido-4, 8-diaminoanthrachinon** aus 1, 5-Dinitro-4, 8-diaminoanthrachinon und der 10-fachen Menge Piperidin, usw.

3387 **DRP. 112 176** **Dinitro-(amino-)dioxanthrachinon**
 $\text{O}_2\text{N CO OH}$
 OH CO NO_2 = $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_8 = 330$.

Dinitroanthraflavinsäure: 24 T. Anthraflavinsäure in der 10-fachen Menge Oleum (10%) gelöst unter Kühlung mit 20,2 T. Kalisalpete verrühren, auf 50° erwärmen, in Eiswasser gießen, die filtrierte, gewaschene Dinitroverbindung durch Lösen in Acetat und Ausfällen mit Säure reinigen. Wollfarbstoff.

3388	DRP. 170 728 — DRP. 158 531 DRP. 164 129	Oxyanthrachinonaryläther [3477] und ihre Sulfosäuren [3478] nitrieren und die erhaltenen Nitrokörper zu p-Nitroderivaten der Oxyanthrachinone verseifen. Z. B.: 20 T. Anthrarufindiphenyläther in 250 T. Monohydrat gelöst bei 0°—5° mit 40—50 T. Nitriersäure (1:1) nitrieren, zimmerwarm rühren, bis das Produkt völlig abgeschieden ist, in Wasser gießen, filtrieren und den Niederschlag aus Nitrobenzol umkrystallisieren. In Schwefelsäure schwer, in 200° heißer Borschwefelsäure blauviolett lösliche, graue Nadeln. Durch Verseifen mit Alkali erhält man neben 2, 4-Dinitrophenol p-Dinitroanthrarufin . Auch herstellbar aus Anthrarufindiphenyläthersulfosäure (nach [3478]) durch Erwärmen des Äthers mit der 9-fachen Menge Schwefelsäure auf 70°—75° durch Nitrieren wie oben bei 10°—15° und Verseifen der Nitrosulfosäure. — Ebenso aus Chryszindiphenyläther: p-Dinitrochryszin .
3389	DRP. 96 853 Lit. wie [588] — Ber. 29, 2935 DRP. 81 694	20 T. Dinitroanthrachinon in 350 T. konz. Schwefelsäure lösen, bei 50°—80° innerhalb 3 St. 45 T. Zinkstaub eintragen, 20 St. auf Temperatur halten, auf Eis gießen, Rückstand in verdünnter Säure warm lösen. Kalt fällt Diaminoanthrarufin aus.
3390	DRP. 185 546 — DRP. 125 576 DRP. 136 777 DRP. 144 634	<p style="text-align: center;">Dialkyl-1, 4-diaminoanthrarufin</p> <div style="text-align: center;"> <p style="text-align: center;">$C_2H_5 \cdot NH \quad CO \quad OH$</p> <p style="text-align: center;">$= C_{18}H_{18}N_2O_4 = 326.$</p> <p style="text-align: center;">$C_2H_5 \cdot NH \quad CO \quad OH$</p> </div> <p>10 T. p-Dibromanthrarufin + 50 T. alkoholische Äthylaminlösung (20%) + 2 T. Kupferpulver 5—6 St. auf 100° erwärmen, kalt das p-Diäthylidiaminoanthrarufin filtrieren. Aus Pyridin oder Chlorbenzol bronzeglänzende Nadeln vom Sch.-P. 292°. In Schwefel- oder Salzsäure gelb, + Wasser grün, dann bläulich löslich, zuletzt violetter, dann blauer Niederschlag. — Ebenso mit Monomethylaminlösung das p-Dimethyldiaminoanthrarufin, kleine blaue Nadeln vom Sch.-P. über 300°. In Schwefel- oder Salzsäure gelb löslich, + Wasser violetter Niederschlag. Mit Oleum geben die Produkte Sulfosäuren, die Wollfarbstoffe sind.</p>
3391	DRP. 288 825 —	Dimethyldiaminoanthrarufin: Wie [3119, 3191] aus 25 T. p-Diaminoanthrarufin, 65 T. Methylalkohol und 150 T. Schwefelsäure (96%). In Schwefelsäure gelb, mit Borsäure grünlich blau löslich. — Ebenso die färbende Dimethyldiaminoanthrarufinmonosulfosäure .
3392	DRP. 103 988 —	<p style="text-align: center;">Tetraoxyanthrachinone</p> <div style="text-align: center;"> <p style="text-align: center;">$OH \quad CO \quad OH$</p> <p style="text-align: center;">$OH \quad CO \quad OH$</p> <p style="text-align: center;">$= C_{14}H_8O_6 = 272.$</p> </div> <p>Man erhält die 1, 2, 7, 8-Verbindung durch Verschmelzen von 5 T. chryszindisulfosäurem Kali mit 30 T. Ätzkali und 30 T. Wasser bei 210°—280°, bis sich eine Probe in Wasser blau löst. Aus Eisessig umkrystallisieren. — Ebenso erfolgt die Verarbeitung der Anthrarufindisulfosäure.</p>
3393	DRP. 139 424 A. P. 727 389 F. P. 324 349 — Ber. 10, 885 M. f. Ch. 1884, 755	<p style="text-align: center;">Anthrachrysondialkyläther</p> <div style="text-align: center;"> <p style="text-align: center;">$OH \quad CO \quad OH$</p> <p style="text-align: center;">$OH \quad CO \quad OH$</p> <p style="text-align: center;">$CH_3 \cdot O \quad CO \quad O \cdot CH_3$</p> <p style="text-align: center;">$= C_{16}H_{12}O_6 = 300.$</p> </div> <p>Trockenes Anthrachrysonnatrium mit der gleichen oder doppelten Menge Dimethylsulfat im Wasserbade erwärmen, das Produkt mit Wasser aufkochen und waschen. In gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schwer, in hochsiedenden leichter löslich. Aus Anilin krystallisiert der Anthrachrysondimethyläther in bronzegelben Blättern vom Sch.-P. 280°—285° aus. In Schwefelsäure gelbrot, in Alkalien schwer löslich. — Nach</p>
3394	Zus. DRP. 155 633 —	ebenso Dinitroanthrachrysonäther durch 5-stündiges Erhitzen von 10 T. Dinitroanthrachrysonnatrium [nach DRP. 71 964 aus der leicht (Sulfurierung und Nitrierung des Anthrachrysons) erhaltbaren Dinitroanthrachrysondisulfosäure durch Abspaltung der beiden Sulfogruppen (Kochen mit verdünnter Mineralsäure); färbt chromgebeizte Wolle] mit 30 T. Dimethylsulfat auf 140°. Produkt nacheinander mit Wasser und verdünnter Sodalösung auskochen und das Na-Salz

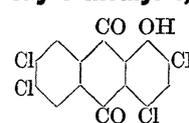
durch Säure zerlegen. Gelbes Krystallpulver, Sch.-P. über 300°. Mit Schwefelnatrium werden die orangefarbenen Alkalisalze reduziert, z. B. zu **Diaminoanthrachrysondimethyläther**.

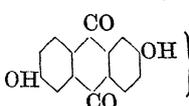
3395	DRP. 188 189 A. P. 871 507 F. P. 380 673	Anthrachryson-Stickstoffderivate unbekannter Konstitution erhält man wie [3431, 3432] allgemein aus Anthrachryson (110 T.), Ammoniak oder Amin. — Z. B.: 110 T. Anthrachryson, 180 T. Diäthylaminlösung (33%) und Formaldehyd (60 T.) nach [3409] siedend, oder wie in vorliegendem Falle bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Eigenschaften und Aufarbeitung wie [3431 und 3432].
3396	DRP. 103 686	Trioxyanthrachinonsulfosäuren: Farbstoffe, erhaltbar durch Verschmelzen von Anthrarufindisulfosäure oder Chryszazindisulfosäure mit Ätzkali bei 180°—210° bzw. 140°—190°.

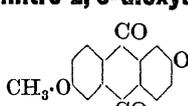
5. Anthrachinon mit fünf Substituenten.

Cl—Cl—Cl—Cl—Cl 3362, 3397	2 Cl—3 Cl—1 NH ₂ —4 NH ₂ —5 NH ₂ (NO ₂) 3334
Cl—Cl—Cl—Cl—NO ₂ 3296	Br—Br—OH—OH—OH 3376
4 Cl—6 Cl—7 Cl—3 CH ₃ —1 OH 3398	2 NO ₂ —1 NH ₂ —4 NH ₂ —5 NH ₂ —8 NH ₂ . 3333
Cl(Br)—Cl(Br)—Cl(Br)—2 OH—6 OH 3320, 3399, 3420	NO ₂ —NO ₂ —2 O·R—6 O·R—SO ₃ H . . . 3400 4 NH ₂ —8 NH ₂ —1 OH—5 OH—SO ₃ H . 3401

3397	DRP. 228 901	Penta- und Hexachloranthrachinon C ₁₄ H ₁₃ Cl ₅ = 348. 50 T. 2, 7-Dichloranthrachinon in 1000 T. Monohydrat lösen, 1—2 T. Chlorjod zusetzen, bei 130° 24,9 T. Chlor einleiten und das Hexachloranthrachinon kalt isolieren. — Ein entsprechendes Hexaprodukt erhält man aus 2, 6-Dichloranthrachinon, während 2-Chloranthrachinon chloriert (4 Atom-Chlormenge) zum Pentachloranthrachinon führt.
------	---------------------	--

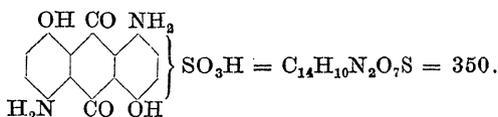
3398	DRP. 282 493 E. P. 14 954/14 F. P. 474 487	1-Oxy-3-methyl-4, 6, 7-trichloranthrachinon  C ₁₄ H ₇ O ₃ Cl ₃ = 328. 10 T. 4, 5-Dichlorphthalsäure, 10 T. 6-Chlor-3-oxy-1-methylbenzol und 40 T. Aluminiumchlorid innig verrieben, 5 St. auf 140°—150° erhitzen, Schmelze mit Wasser und Salzsäure zersetzen, den gewaschenen Rückstand in sehr verdünntem Ammoniak lösen, im Filtrat mit Natronlauge das Na-Salz der Chlormethoxybenzoyldichlorbenzolcarbonsäure ausfällen, die mit Monohydrat erwärmt das Produkt ergibt. Aus Toluol umkrystallisieren.
------	---	--

3399	DRP. 181 659	Trichlor-2, 6-dioxyanthrachinon  C ₁₄ H ₅ O ₄ Cl ₃ = 343. 10 T. [3420] mit 100 T. Phenol (oder Xylol, Nitrobenzol usw.) 1 St. unter Rückfluß siedend und die abgeschiedenen Krystalle kalt mit Sprit oder Äther waschen. Gegen verdünnte heiße Alkalien beständig. Aus Nitrobenzol gelbe Nadeln, in heißer Schwefelsäure rot löslich, mit Wasser unverändert fällbar.
------	---------------------	--

3400	DRP. 143 858 Zusatz zu DRP. 139 425 — DRP. 130 458	Dinitro-2, 6-dioxyanthrachinondimethyläthersulfosäure  C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₄ S = 438.
------	---	---

Wie [3426] Anthraflavinsäure sulfieren und nitrieren. Das rohe K-Salz wird zur Reinigung in Pottaschelösung gelöst und mit Essigsäure ausgefällt. — In Schwefelsäure kaum, in Wasser gelblich löslich. — Ebenso **Dinitroisoanthraflavinsäuredimethyläthersulfosäure** aus **Dimethylisoanthraflavinsäure**, die durch Behandlung von Isoanthraflavinsäure mit Jodmethyl erhalten, gelbe Nadelchen vom Sch.-P. 215° bildet. — Ebenso die entsprechenden Diäthyläther.

3401 **DRP. 190 476**
E. P. 5841/07
F. P. 376 109
—
DRP. 108 578

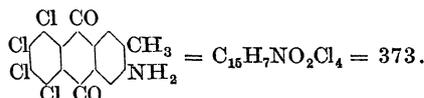
1, 5-Diamino-4, 8-dioxyanthrachinonsulfosäure

50 T. Diaminoanthrarufindisulfosäure mit 20 T. Borsäure und 500 T. Schwefelsäure (63°) auf 120° erhitzen und 2—4 T. Phenol zusetzen. Wenn spektroskopisch keine Disulfosäure mehr nachweisbar ist, in Wasser gießen und filtrieren. Statt Phenol bewirken auch andere Reduktionsmittel die Abspaltung der Sulfogruppe, z. B. 1—2 T. Leukodiaminoanthrarufindisulfosäure. — Ebenso entsteht **Diaminochryszinmonosulfosäure** aus der Disulfosäure mit 1—2 T. Zinnchlorür oder 4 T. Eisenfeile statt des Phenols.

6. Anthrachinon mit sechs Substituenten.

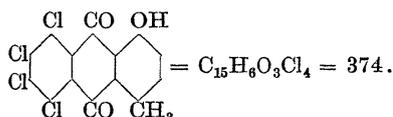
Cl—Cl—Cl—Cl—Cl—Cl	3397
2 Br—4 Br—5 Br—7 Br—1 OH—8 OH	3203
5 Cl—6 Cl—7 Cl—8 Cl—2 CH ₃ —3 NH ₂	3402
5 Cl—6 Cl—7 Cl—8 Cl—4 CH ₃ —1 OH	3403
Br(Cl)—Br(Cl)—Br(Cl)—Br(Cl)—1 NH ₂ —4 (5) (8) NH ₂	3178, 3231, 3404, 3405
1 Br—3 Br—5 Br—7 Br—2 NH ₂ —6 NH ₂	3186
2 Br—4 Br—5 Br—7 Br—1 OH—8 OH	3380
Cl(Br)—Cl(Br)—Cl(Br)—2 CH ₃ —1 NH ₂ —5 NH ₂	3406
Br—Br—NO ₂ (NH ₂)—NO ₂ (NH ₂)—1 NH ₂ —5 NH ₂	3231
Br—Br—NO ₂ —NO ₂ —1 NH·NO ₂ —5 NH·NO ₂	3231
4 Br—8 Br—1 NH ₂ —5 NH ₂ —2 SO ₃ H—6 SO ₃ H	3316
4 Br—8 Br—1 OH—5 OH—2 SO ₃ H—6 SO ₃ H	3407
4 Br—5 Br—1 OH—8 OH—2 SO ₃ H—6 SO ₃ H	3407
2 CH ₂ OH—6 CH ₂ OH—1 OH—3 OH—5 OH—7 OH	3409
3 CH ₂ COOR—7 CH ₂ COOR—2 OH—4 OH—6 OH—8 OH	3142
2 NO ₂ —4 NO ₂ —6 NO ₂ —8 NO ₂ —1 NH ₂ —5 NH ₂	3231
2 NO ₂ —4 NO ₂ —6 (5) NO ₂ —8 (7) NO ₂ —1 NH·COOR—5 NH·COOR	3330
NO ₂ —NO ₂ —OH—OH—OH—OR	3394
NH ₂ —NH ₂ —OH—OH—OR—OR	3394
4 NO ₂ —8 NO ₂ —2 OH—5 OH—3 SO ₃ H—7 SO ₃ H	3408
1 NH ₂ —5 NH ₂ —4 OH—8 OH—3 SO ₃ H—7 SO ₃ H	3216, 3410
8 NO ₂ —1 OH—4 OH—5 OH—2 SO ₃ H—6 SO ₃ H	3411

3402 **DRP. 281 010**
E. P. 8917/14
F. P. 470 562

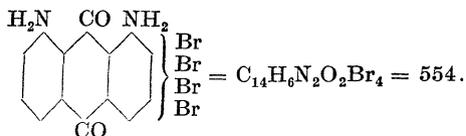
3-Amino-2-methyl-5, 6, 7, 8-tetrachloranthrachinon

Wie [3209] aus dem **3-Amino-4-methyl-8-benzoyl-9, 10, 11, 12-tetrachlorbenzoesäureharnstoff** (aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Toluol, folgende Nitrierung und Reduktion, Sch.-P. 255°—260°) mit der 6-fachen Menge Monohydrat bei 130°, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Aus 1, 2-Dichlorbenzol rote Nadeln vom Sch.-P. 315°.

3408 **DRP. 292 066**

4-Methyl-1-oxy-5, 6, 7, 8-tetrachloranthrachinon

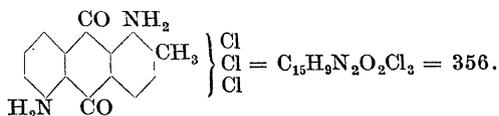
8 T. p-Kresol, 21,3 T. Tetrachlorphthalsäureanhydrid, 45 T. Tetrachloräthan und 27 T. Aluminiumchlorid wie [3217, 3309] 3 St. auf 125° und über die **5-Methyl-2-oxybenzoyltetrachlorbenzoesäure** (Sch.-P. 235°), weiter mit der gleichen Menge Thionylchlorid und der doppelten Menge Benzol auf 200° erhitzen und aufarbeiten. In Schwefelsäure braun löslich, färbt sich bei 200° braun, bei 225° schwarz unter Zersetzung.

3404 **DRP. 128 845****Tetrabrom-1, 8-diaminoanthrachinon**

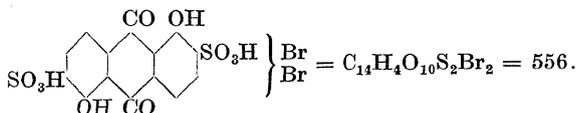
Wie [3372] aus 1, 8-Dinitroanthrachinon. In kaltem Anilin violettrot, 3 St. gekocht blau löslich.

3405 **DRP. 137 783**—
DRP. 104 901

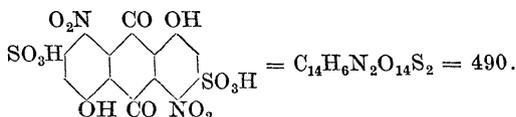
10 T. 1, 8-Diaminoanthrachinon in 1500 T. Eisessig kochend lösen, vorsichtig 30 T. Brom zugeben, weiterkochen, bis die Bromwasserstoffentwicklung beendet ist, kalt das abgeschiedene Bromid filtrieren und trocknen. Aus Nitrobenzol braune Nadelchen, Sch.-P. über 300°.

3406 **DRP. 131 402****Trihalogen-1, 5-diamino-2-methylantrachinon**

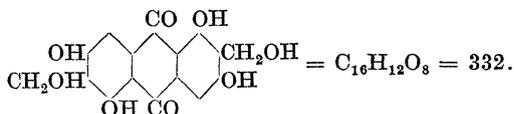
10 T. 1, 5-Diamino- β -methylantrachinon [3323] wie [3305] bzw. [3307] behandeln. — **Tribrom-1, 5-diamino- β -methylantrachinon** und **Trichlor-1, 5-diamino- β -methylantrachinon** schmelzen über 300°. Rote Nadeln, einheitliche Produkte.

3407 **DRP. 197 082**—
DRP. 77 192
DRP. 78 642
DRP. 102 532**Dibrom-1, 5 (1, 8)-dioxyanthrachinon-2, 6-disulfosäure**

10 T. Anthrarufindisulfosäure [Farbstoff **DRP. 96 364**] als saures Na-Salz in 300 T. Wasser lösen, 8 T. Brom zusetzen und das gelbe Na-Salz der Dibromverbindung filtrieren. In Schwefelsäure gelb, + Borsäure blau löslich. — Ebenso aus Chryszindisulfosäure [Farbstoff **DRP. 100 136**] [3248] eine **Dibromchryszindisulfosäure**, die in Schwefelsäure gelb, + Borsäure rot löslich ist. Beide sind zugleich Farbstoffe.

3408 **DRP. 99 874****Dinitrodisulfoanthraflavinsäure**

10 T. Anthraflavinsäure mit 80—100 T. Oleum (10—20%) bis zur Wasserlöslichkeit auf 100°—120° erhitzen, mit 2 Mol. Salpetersäure nitrieren, Nitrierung kurze Zeit auf 40°—60° erwärmen, in Wasser gießen, filtrieren, aussalzen.

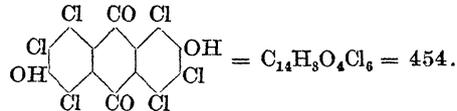
3409 **DRP. 184 768****Anthrachryson-Formaldehydkondensationsprodukt**

110 T. Anthrachryson in 1200 T. Wasser + 65 T. Ätznatron heiß lösen, evtl. filtrieren, 65 T. Formaldehyd (40%) zusetzen, das kristallinische Na-Salz filtrieren, kalt waschen, in 8000 T. Wasser lösen und mit Salzsäure zerlegen. Das Produkt ist unschmelzbar und nur in Schwefelsäure blaurot, in Natronlauge orange gelb löslich.

3410	DRP. 163 647 Zusatz zu DRP. 103 395 DRP. 152 013 DRP. 163 647 DRP. 96 364	<p style="text-align: center;">1, 5-Diamino-4, 8-dioxyanthrachinon-3, 7-disulfosäure</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p style="text-align: center;">$= C_{14}H_{10}N_2O_{10}S_2 = 430.$</p> <p>10 T. Dinitrodibromanthrarufin [Farbstoff DRP. 102 532] (oder dasselbe Chrysazinderivat) als Paste (20%) mit 50 T. Bisulfit (40%) im Wasserbade erwärmen, bis es gelöst ist, verdünnen, filtrieren, das Filtrat mit Natronlauge bis zur rein grünblauen Färbung erwärmen und aussalzen (Farbstoffe).</p>
3411	DRP. 125 579	<p style="text-align: center;">Nitrotrioxyanthrachinondisulfosäure</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p style="text-align: center;">$= C_{14}H_6NO_{14}S_2 = 476.$</p> <p>10 T. Dinitroanthrarufindisulfosäure als Na-Salz mit 200 T. Schwefelsäure (66°) und 10 T. Borsäure im Wasserbade erhitzen, die violette, rotfluoreszierende Schmelze in Wasser gießen und aussalzen.</p>
3412	DRP. 113 724 DRP. 116 746	<p style="text-align: center;">Anthrachinonchinonimide</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p style="text-align: center;">$= C_{14}H_8N_2O_{10}S_2 = 428.$</p> <p>25 T. Dinitroanthrarufindisulfosäure in eine Lösung von 5—6 T. Schwefel und 500 T. Oleum (20%) eintragen, die blaue Schmelze $\frac{1}{2}$ St. auf 50° erwärmen, stark abkühlen und 300 T. Schwefelsäure (60°) zusetzen. Das abgeschiedene Chinonimid der Dinitrochrysazindisulfosäure reinblau löslich. — Ebenso das Chinonimid der Dinitrochrysazindisulfosäure, das in Schwefelsäure mißfarbig löslich ist und durch Reduktion in Diaminochrysazindisulfosäure, durch Einwirkung von Wasser in 1, 4, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon-2, 7-disulfosäure übergeht. Nach dem Zus.-Patent entstehen dieselben Chinonimide durch Behandlung der durch partielle Reduktion der Sulfosäuren nach DRP. 100 137 erhaltenen Hydroxylaminverbindungen mittels wasserentziehender Mittel.</p>

7. Anthrachinon mit sieben und mehr Substituenten.

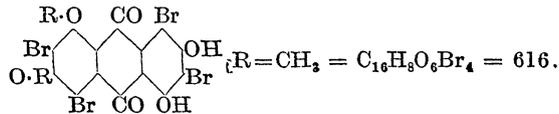
Cl(Br)—Cl(Br)—Cl(Br)—Cl(Br)—Cl(Br)—Cl(Br)—Cl(Br)	3413
Polychlor-(brom-)anthrachinone	3413
Polychlordiaminoanthrachinone	3414
Polyhalogenmonoaminoanthrachinone	3415, 3416
Polyhalogenhydroxylaminoanthrachinone	3417
Polychlormono- und -diamino-2-methylanthrachinon	3418
Polychlordiaminoanthrachinonsulfosäuren	3419
1 Cl—3 Cl—4 Cl—5 Cl—7 Cl—8 Cl—2 OH—6 OH	3420
Br—Br—Br—Br—2 OH—4 OH—6 OH—8 OH	3421
Br—Br—Br—Br—OH—OH—OR—OR	3421
2 Cl—3 Cl—6 Cl—7 Cl—1:O—4:O—5:O—8:O	3375
Cl—Cl—2 OH—4 OH—6 OH—8 OH—SO ₃ H—SO ₃ H	3422
1 NO ₂ —3 NO ₂ —5 NO ₂ —7 NO ₂ —2 OH—4 OH—6 OH—8 OH	3423
NO ₂ —NO ₂ —2 OH—4 OH—6 OR—8 OR—SO ₃ H—SO ₃ H	3426
Polynitrohalogenanthrachinone	3424
Polynitroanthrachinone	3425
NO ₂ —NO ₂ —OH—OH—OH—OH—SO ₃ H—SO ₃ H	3394
8 NO ₂ —1 OH—3 OH—4 OH—5 OH—7 OH—2 SO ₃ H—6 SO ₃ H	3427
NH ₂ —NH ₂ —2 OH—4 OH—6 OH—8 OH—SO ₃ H—SO ₃ H	3428
1:NH—5:NH—2 OH—4 OH—6 OH—4:O—8:O—3 SO ₃ H—7 SO ₃ H	3428
Anthrachinonpolysulfosäuren	3429

8420 **DRP. 179 916****Anthraflavin-Chloradditionsprodukt**

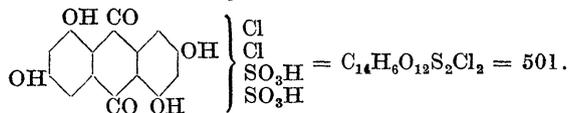
100 T. Anthraflavinsäure als Paste in konz. Chlorcalciumlösung suspendiert, bei 110° mit einer Lösung von 200 T. Natriumchlorat und 2000 T. konz. Salzsäure in Wasser chlorieren und die gebildeten gelben Krystalle des **Hexachlordioxyanthrachinons** filtrieren. Gegen verdünnte Säure, auch konz. warme Schwefelsäure, relativ beständig. Mit verdünnten Alkalien tritt Verharzung, mit heißem Eisessig oder Phenolen Zersetzung, mit Anilin Bildung von salzsaurem Anilin unter starker Reaktion ein. Mit Phenol oder Kresol gekocht entsteht unter HCl-Abspaltung eine **Trichloranthraflavinsäure**.

8421 **DRP. 155 633**Zusatz zu
DRP. 139 424

DRP. 78 642

Tetrabrom-tetraoxyanthrachinondimethyläther

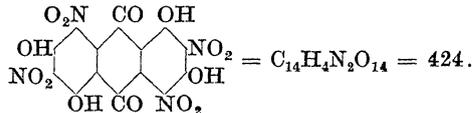
10 T. Na-Salz des **Tetrabromanthrachrysons** (Anthrachrysondisulfosäure in wässriger Lösung + Brom im Überschuß, orangefelbes, schwer lösliches Pulver, in Schwefelsäure unlöslich, gibt mit Ammoniak ein in Wasser gelbrot lösliches Salz) wie [3319] bei 150° methylieren. In Schwefelsäure wenig mit roter Farbe löslich, wird mit Borsäure blau.

8422 **DRP. 78 642**Zusatz zu
DRP. 99 078**Dichlor-tetraoxyanthrachinondisulfosäure**

Anthrachrysondisulfosäure chlorieren.

8423 **DRP. 108 420**

DRP. 89 090

Tetranitro-2, 4, 6, 8-tetraoxyanthrachinon

Dinitroanthrachryson weiter nitrieren [3425].

8424 Anm. F. 28 503,

Kl. 12 o

11. 8. 10

Höchst

Polynitrohalogenanthrachinon.

Halogenanthrachinon in Oleumlösung mit Salpetersäure warm nitrieren.

8425 **DRP. 113 676**

DRP. 90 041

F. P. 278 979

Ber. 27, 896

Polynitroanthrachinone.

1 T. 1, 8-Dinitroanthrachinon + 2 T. Nitrosylsulfat + 15 T. Monohydrat auf 170° erhitzen, bis eine Probe in Schwefelsäure (66°) klar löslich ist. Auf Eis gießen, Niederschlag mit Wasser waschen. Braungelbes, in Aceton gelbrot, in kochendem Alkali violett, in Schwefelsäure rotgelb, + Borsäure braunrot mit grünlicher Fluorescenz lösliches Pulver vom Sch.-P. 240° (Zersetzung).

8426 **DRP. 139 425**

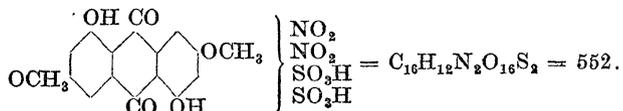
A. P. 727 389

E. P. 19 894/02

F. P. 324 349

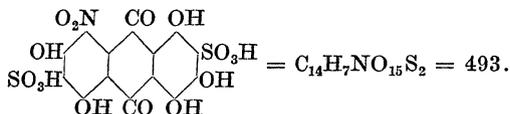
DRP. 125 576

DRP. 145 237

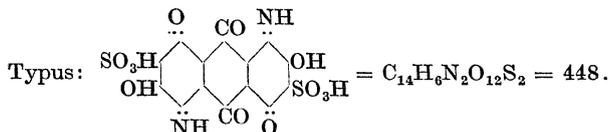
Dinitro-2, 4, 6, 8-tetraoxyanthrachinondialkylätherdisulfosäure

1 T. Anthrachrysondimethyläther [3393] mit 10 T. Oleum (10%) auf 100° erhitzen, bis eine Probe in Wasser klar löslich ist; unter Kühlung

2 Mol. Salpetersäure als Nitriersäure zufließen lassen, evtl. erwärmen, den Krystallbrei auf Eis gießen, filtrieren, den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure lösen und heiß aussalzen. Das K-Salz krystallisiert in roten Krystallen, die sich in Wasser oder Schwefelsäure dunkelorange farbig lösen. Das neutrale K-Salz ist zinnberrot.

3427 **DRP. 125 579****Mononitropentaoxyanthrachinondisulfosäure**

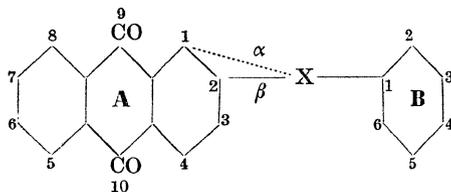
10 T. Dinitroanthrarufindisulfosäure mit 200 T. Schwefelsäure (66°) und 10 T. Borsäure auf 140° erhitzen, wobei auch die zweite Nitrogruppe [3411] gegen Hydroxyl ersetzt wird.

3428 **DRP. 105 567**
F. P. 281 125**Oxysulfoanthrachinonimid-Zwischenprodukte**

Aus 1, 5- bzw. 1, 8-Dinitroanthrachinon und Oleum mit oder ohne Zusatz von Schwefel oder anderen Reduktionsmitteln oder von Borsäure (Farbstoffcharakter). Man erhält das **Diaminoanthrachrysondisulfosäuredichinondiimid** wie folgt: 10 T. 1, 5-(1, 8-)Dinitroanthrachinon mit 200 T. Oleum (30%) und 2 T. Schwefel 1½—2½ St. auf 120°—130° erhitzen, Masse in dünnem Strahl in -10° kalte K-chloridlösung (20%) gießen, Niederschlag schnell filtrieren, mit kalter Salzlösung waschen, bei niedriger Temperatur trocknen. In Schwefelsäure (66°) grünstichig-blau, in Wasser violettblau, in kalter Na-bisulfidlösung gelb löslich. Aus letzterer Lösung erhält man beim Erwärmen **Diaminoanthrachrysondisulfosäure**.

3429 Anm. W. 24 756,
Kl. 12 o
30. 7. 05
Wedekind**Anthrachinonpolysulfosäuren.**

Anthrachinon-2-sulfosaure Salze mit Oleum bei Gegenwart von Quecksilber und seinen Salzen sulfieren. Über abweichende Resultate vgl. Ber. 40, 1048. — Über die Bildung von **Octooxyanthrachinon** aus Gallussäure, H₂SO₄, Borsäure und Quecksilber siehe Wiener Akad. Ber. 1911, 165.

II. Anthrachinon- und Benzolreste in offener Kette verbunden.

Die Bindungsstelle ist aus den Formeln ersichtlich.

Additionsprodukt 3430

3430 **DRP. 109 344**

Lit. wie [3628]

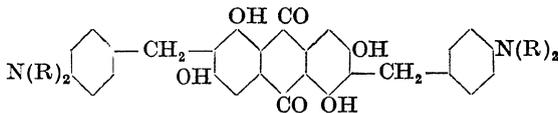
Nitroanthrachinon-Benzolhydroxylverbindungen — Additionsprodukte: 12,6 T. 1-Nitroanthrachinon und 5 T. Resorcin in 300 T. Eisessig gelöst mit 10 T. Na-Acetat (wasserfrei) 6 St. kochen. Aus der schwarzen Lösung abgeschiedene braune Flocken umkrystallisieren, Sch.-P. 194°. In Alkali gelbbraun löslich. Der Körper mit 6,3 T. Pyrogallol schmilzt bei 164°.

1. X = -CH₂-.

B 4 N(R)₂-A 6 CH₂-C₆H₄-N(R)₂-1 OH-3 OH-5 OH-7 OH . 3431-3434

3431 **DRP. 184 807**
DRP. 184 768

Tetraalkyldiaminodibenzyltetraoxyanthrachinon



Für R = CH₃: C₃₂H₃₀N₂O₆ = 538.

10 T. [3409] mit 200 T. Dimethylanilin sieden, bis die Wasserbildung aufhört. Bei 100° filtrieren; im Filtrat kristallisiert ein Teil des Körpers aus, der Rest resultiert als Rückstand der Dampfdestillation. Orange-gelbe Krystalle aus Sprit, Sch.-P. 272°. Sauer und basisch, in Schwefelsäure rot, in Oleum (20%) violett, erwärmt grün löslich. — Ebenso **Tetraäthyldiaminodibenzyltetraoxyanthrachinon**, Sch.-P. 233°. — Nach

3432 **Zus.**
DRP. 188 597

die Operationen von [3409] und [3431] vereinigen: 55 T. Anthrachryson + 350 T. Dimethylanilin + 1000 T. Sprit + 30 T. Formaldehyd (40%) unter Rückfluß sieden, bis die Lösung klar ist, Sprit abdestillieren, mit Dampf das Dimethylanilin verjagen, den Rückstand in verdünnter Salzsäure lösen, filtrieren und das Filtrat mit Soda fällen. — Nach

3433 **Zus.**
DRP. 184 808

arbeitet man ebenso mit Anilin und analogen Basen. — Nach

3434 **Zus.**
DRP. 188 596

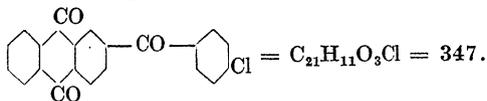
arbeitet man wie [3432] in einer Operation, kocht also 55 T. Anthrachryson, 400 T. Anilin, 1000 T. Sprit, 30 T. Formaldehyd und 20 T. Natronlauge (40°).

2. X = -CO-.

Unsubstituiert 3435
B 4 Cl 3435
B 3 Cl-5 Cl-A 1 Cl 3567

3435 **DRP. 255 821**

Chlorphenyl-2-anthrachinonketon



2-Anthrachinoncarbonsäurechlorid mit Chlorbenzol bei Gegenwart von Chloraluminium kondensieren. — **Benzoylanthrachinone** nach Ber. 1915, 831 aus 1-(2-)Anthrachinoncarbonsäurechloriden mit Benzol, Toluol, Chlorbenzol usw.

3436 **DRP. 297 261**

Benzoylverbindungen z. B. **α-Oxy-β-benzoyloxyanthrachinone** siehe [3479].

3. X = -Ny-.

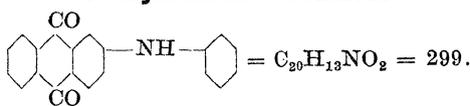
a) y = H.

Unsubstituiert	3115, 3117, 3437	B 4 CH ₃ -Br	3440
A 4 (1) Cl	3439	B 3 Br-6 COOH	3443
B 4 CH ₃ (Bromid)	3438, 3440	B 4 Cl-A 2 COOH	3213
A 1 (2) COOH	3213, 3453	B 4 CH ₃ -NO ₂	3445
B 4 NO ₂	3446	B 4 CH ₃ -A 5 NO ₂	3447
A 5 NH ₂	3109	B 4 CH ₃ -A 8 NH·R	3449
B 4 NH·R	3446, 3449	B 4 CH ₃ -A 5 (8) N(R) ₂	3449
A 5 N(R) ₂	3449	B 4 CH ₃ -SO ₃ H	3153, 3450-3452
A 1 O·R(C ₆ H ₅)	3115	B 6 COOH(R)-A 4 NO ₂	3448
Hal.-SO ₃ H	3442	B NO ₂ (NH ₂)-A 4 NH·R	3446
A 7 SO ₃ H(SO ₂ Cl)	3438	B 3 (4) Cl-5 (6) Cl-A 2 COOH(R)	3453
B 4 SO ₃ H-Halogenid	3153	B 3 CH ₃ -5 CH ₃ -NO ₂	3445

B 4 CO·CO·C ₆ H ₄ ·NH·C ₁₄ H ₇ O ₂	3455	A 5 NH·C ₆ H ₄ ·CH ₃ — B 4 CH ₃ —(trichlor.)	3115, 3460
A 5 NH·C ₆ H ₅	3447, 3456	A 5 NH·C ₆ H ₄ ·CH ₃ — B 4 CH ₃ (halogenisiert)	3456, 3461
A 1 NH·C ₆ H ₄ ·CH ₃	3116	A 5 NH·C ₆ H ₅ ·CH ₃ ·SO ₂ Cl—SO ₂ H	3153
A 5 NH·C ₆ H ₅ —Mono-bis-pentahalen-		A 5 NH·C ₆ H ₄ ·COOH— B 6 COOH	3462
produkt	3456	A 8 O·C ₆ H ₅	3115
A 5 NH·C ₆ H ₅ —NO ₂ —NO ₂	3463	Anthrachinonylindophenole	3465
A 5 NH·C ₆ H ₅ — B 4 CH ₃ —NO ₂	3447		
B 4 Cl— A 4 NH·C ₆ H ₄ ·Cl	3446		

3437 **DRP. 187 870**
Lit. wie [1600]
DRP. 125 666

Phenylaminoanthrachinone



Phenyl-1-aminoanthrachinon: Wie [1607]: 10 T. 1-Aminoanthrachinon, 7, 5 T. Brombenzol, 0,2 T. Kupferjodür, 3 T. Pottasche (calciniert) und 50 T. Nitrobenzol 10 St. sieden. Rückstand der Dampfdistillation aus Benzol und Ligroin umkrystallisieren.

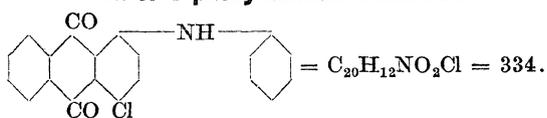
3438 **DRP. 238 464**
DRP. 216 083
DRP. 256 515

Phenyl-2-aminoanthrachinon: 1000 T. Anilin, 30 T. gepulvertes

Ätznatron und 100 T. Anthrachinon-2-sulfosäure als Na-Salz unter kräftigem Durchleiten von Luft 5 St. kochen, Anilinüberschuß mit Salzsäure entfernen. Kalt krystallisiert das Produkt in gelbroten Nadeln vom Sch.-P. 234°—236°. — Das entsprechende **p-Tolyl-2-aminoanthrachinon** schmilzt bei 234°—235°. — Ebenso: **2-Phenylaminoanthrachinon-7-sulfosäure** aus 600 T. Anilin, 50 T. 2-chloranthrachinon-7-sulfosäurem Natrium und 12,5 T. Ätznatronpulver in 4 St. bei 180°. Orangefarbige Nadeln vom Sch.-P. 276°—277°. In Schwefelsäure gelb, beim Erwärmen blau löslich.

3439 Anm. F. 34 987,
Kl. 12 q
25. 9. 13
Höchst

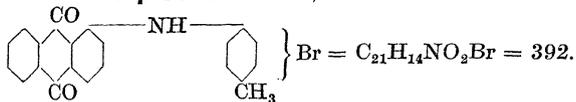
4-Chlor-1-phenylaminoanthrachinon



1 T. 1, 4-Dichloranthrachinon, 3 T. Anilin und 0,5 T. Magnesiumoxyd 3 St. kochen. Aus Benzol bronzefarbige Blättchen vom Sch.-P. 154°—155°.

3440 **DRP. 115 048**
Lit. wie [3177]

1-p-Toluidoanthrachinonbromid



10 T. **α-p-Toluidoanthrachinon** (Ber. 16, 363; Kochen von α-Nitroanthrachinon mit p-Toluidin) in 200 T. Eisessig heiß lösen, bei 50° eine Lösung von 14 T. Brom in 50 T. Eisessig zugeben (Temperatursteigerung). Die blaurote Lösung wird bräunlichgelb. Krystallabscheidung durch Einspritzen von Wasser befördern. Aus Eisessig gelbrote, in konz. Schwefelsäure gelbgrün lösliche Nadeln. — Ebenso werden nach

3441 Anm. F. 12 824
Kl. 22 b
20. 6. 01
Elberfeld

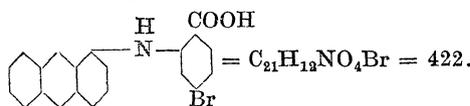
andere **Halogenalphyl-α-aminoanthrachinone** hergestellt, während man **Halogensulfoalphylaminoanthrachinone** nach

3442 Anm. B. 29 169
Kl. 22 b
9. 1. 02
Badische

durch Halogenisieren der Sulfoalphylaminoanthrachinone (aus Nitroanthrachinonen und Sulfosäuren aromatischer Amine) herstellt.

3443 **DRP. 238 106**
A. P. 993 915
F. P. 423 328
Ber. 39, 1691;
43, 536

Halogen-Phenylaminoanthrachinoncarbonsäuren

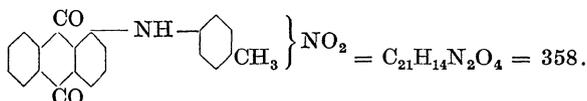


24,2 T. 1-Chloranthrachinon und 22 T. 4-Brom-2-amino-1-benzoesäure in der 10-fachen Menge Amylalkohol lösen, mit 20 T. Kaliumacetat, 1 T. Kupferacetat und 1 T. Kupfer

auf 160° erhitzen, in die violette Schmelze Dampf einleiten, den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, dann mit Toluol extrahieren und die zurückbleibende **Bromphenylaminoanthrachinoncarbonsäure** aus Pyridin (violett löslich) umkrystallisieren, Sch.-P. über 300°, in Benzol oder Sprit unlöslich.

3444 **DRP. 268 646**

Ein analoges Kondensationsprodukt erhält man aus 1-Chloranthrachinon und Anthranilsäure. Gibt in der 20-fachen Menge gewöhnlicher Schwefelsäure gelöst mit der Hälfte des Produktgewichtes Braunstein oxydiert, nach 2 St. auf Eis + Bisulfitlauge gegossen, einen dunklen, in Ammoniak oder Schwefelsäure farbig löslichen Körper, der in letzter Lösung erwärmt einen Küpenfarbstoff liefert. Vgl. Anm. B. 64 955, Kl. 12 o, Elberfeld.

3445 **DRP. 142 052**DRP. 111 866
DRP. 126 542**Nitrophenyl-(tolyl-)aminoanthrachinon**

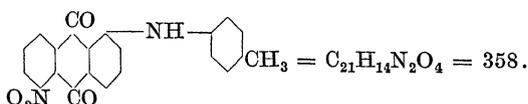
10 T. feingepulvertes 1-p-Toluidoanthrachinon in 200 T. Eisessig suspendieren, mit 3 T. (1 Mol.) Salpetersäure (42°) versetzen, 12 St. auf 80°—90° erwärmen, bis die Farbe stabil gelbrot bleibt, und kalt die roten Krystalle abtrennen. Aus Pyridin hellrote, in konz. Schwefelsäure olivgrün, + Borsäure violett lösliche Nadeln. — Ebenso: **Nitro-1-anilidoanthrachinon**, **Nitro-1-m-xyldoanthrachinon**, **Nitro-1-naphthylamidoanthrachinon**.

3446 **DRP. 175 069**E. P. 352/06
F. P. 362 140DRP. 145 189
DRP. 146 102

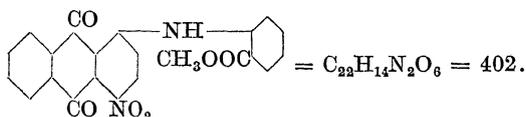
10 T. 1- oder 2-Aminoanthrachinon in 100 T. Nitrochlorbenzol lösen, mit 0,5 T. Kupferchlorid und 3 T. wasserfreiem Acetat auf 200° erhitzen, mit Dampf das unveränderte Nitrochlorbenzol abtrennen und den Rückstand aus Pyridin umkrystallisieren: **1-p-Nitrophenylaminoanthrachinon**. — Ebenso: aus 1-Amino-4-methylaminoanthrachinon mit Chlorbenzol: **4-Methylamino-1-phenylaminoanthrachinon**; aus 1,4-Diaminoanthrachinon und (2 Mol.) 1,4-Dichlorbenzol: **Dichlor-1,4-diphenylaminoanthrachinon**; aus 1-Amino-4-methylaminoanthrachinon und p-Chloranilin: **4-Methylamino-1-aminophenylaminoanthrachinon**; aus 1-Amino-4-methylaminoanthrachinon und p-Nitrochlorbenzol: **1-p-Nitrophenylamino-4-methylaminoanthrachinon**. — Die Körper sind in Nitrobenzol, Schwefelsäure, Borschwefelsäure oder Oleum mit verschiedenen, z. T. charakteristischen Farben löslich.

3447 **DRP. 126 542**

F. P. 310 585

Nitroalphylnthrachinone

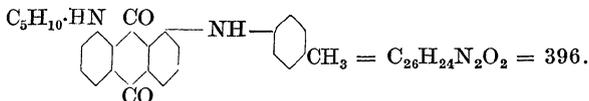
1. 10 T. 1, 5-Dinitroanthrachinon + 100 T. p-Toluidin + 25 T. Pyridin unter Rückfluß 1 St. kochen, bis das Ausgangsmaterial verschwunden ist. Kalt filtrieren, Filtrat in verdünnter Salzsäure gießen, das ausgeschiedene **Mononitromono-p-toluidoanthrachinon** mit kaltem Aceton vom Harz befreien, den Rückstand in siedendem Aceton lösen, filtrieren und freiwillig verdunsten. Violettschwarze Krystalle, aus Eisessig bräunlichviolette Blätter. — 2. 10 T. 1, 5-Dinitroanthrachinon mit 100 T. Anilin bis zur Lösung auf 130° erhitzen, in verdünnte Salzsäure gießen und die Fällung aus Eisessig umkrystallisieren. Bläulichviolette Nadeln des **1, 5-Dianilidoanthrachinons**. — Ebenso **1, 5-, 1, 8- und 1, 7-Nitromono- und -di-p-toluidoanthrachinon**, ferner **1, 5-Nitromono- und Nitrodinaphthylaminoanthrachinon**. Gibt in Schwefelsäure mit und ohne 10% Borsäure, in Oleum und in Aceton verschiedene Farbreaktionen.

3448 **DRP. 254 475****4-Nitro-1-anthrachinonylanthranilsäuremethylester**

10 T. 1-Nitro-4-aminoanthrachinon [3221], 15 T. o-Chlorbenzoesäuremethylester, 5 T. wasserfreies Acetat, 1 T. Kupferchlorür und 100 T. Nitrobenzol 5—8 St. sieden, das Nitrobenzol abblasen und das rotbraune Pulver waschen. Aus Xylol Nadeln vom Sch.-P. 234°—240°, die in Schwefelsäure grünlichgelb, schwach erwärmt violett löslich sind.

3449 **DRP. 136 778**
Zusatz zu
DRP. 136 777

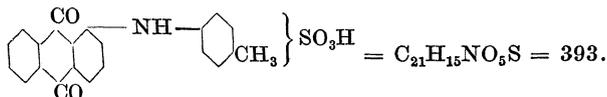
Alkyl- und Arylaminoanthrachinone



Das Verfahren [3127, 3195, 3245, 3386], angewendet auf Nitro-, Halogen- und Oxyarylaminoanthrachinone [3447], [3177, 3440] und [3457]. Man erhält so z. B. **1, 3-p-Toluidopiperidoanthrachinon** durch Erwärmen von 10 T. 1, 8-Nitro-p-toluidanthrachinon mit 20 T. Piperidin und 100 T. Pyridin im Wasserbade, bis eine Probe in verdünnter Salzsäure klar löslich ist; mit 100 T. Methylalkohol fällt das Produkt in metallglänzenden Nadeln aus. — Ebenso: **1, 5-Anilidodimethylaminoanthrachinon**, **1, 8-** und **1, 5-Toluidodimethylaminoanthrachinon**, **1, 5-Anilidopiperidoanthrachinon**, **1, 5-** und **1, 8-p-Toluidopiperidoanthrachinon**.

3450 **DRP. 111 866**

Toluidanthrachinonsulfosäuren



Wie [3463]. — 1-Nitroanthrachinon mit p-Toluidin kondensieren und das Produkt sulfieren. Ein braunes, in Spirit kirschartig, in Schwefelsäure grün, (+ Borsäure blau), in Benzol fast unlösliches Pulver.

3451 **DRP. 136 872**
E. P. 9195/02
F. P. 320 821

10 T. anthrachinonmonosulfosaures p-Toluidin mit 100 T. p-Toluidin auf 160°—190° erhitzen, bei 70° mit der doppelten Menge Spirit verrühren und die orangeroten Krystalle filtrieren. In konz. Salzsäure und in Eisessig gelb, in Schwefelsäure farblos mit blauer Fluorescenz löslich. — Nach

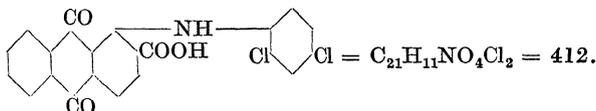
3452 **Zus.**
DRP. 147 277

arbeitet man ebenso mit Anilin, o-Toluidin, m-Xylidin usw. Z. B.: 20 T. anthrachinon-2-sulfosaures Anilin + 200 T. Anilin + 30 T. salzsaures Anilin + 10 T. Zinnchlorür + 10 T. Borsäure auf 150° erhitzen.

Wenn die Fluorescenz einer in Schwefelsäure gelösten Probe nicht mehr zunimmt, in verdünnte Salzsäure gießen, filtrieren, den Niederschlag waschen und aus Pyridin umkrystallisieren. Orange-gelbe Nadelchen. Die Fluorescenz der schwefelsauren Lösung verschwindet beim Erhitzen.

3453 **DRP. 256 344**
Zusatz zu
DRP. 247 411
F. P. 425 859

1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäurehalogenderivate

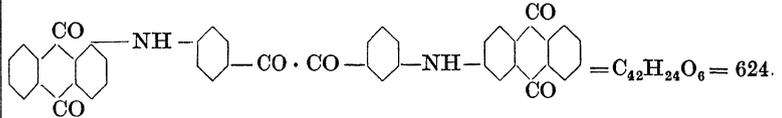


33 T. 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäureäthylester (aus Spirit umkrystallisiert, Sch.-P. 142°), 16,2 T. 2, 4-Dichlor-1-aminobenzol, 12 T. wasserfreies Acetat, 1,5 T. Kupferchlorür und 180 T. Nitrobenzol 5—6 St. sieden, Nitrobenzol abblasen, den Rückstand in Aceton lösen und mit Wasser fällen. Es resultiert **2, 4-Dichlorphenylamino-1-anthrachinon-2-carbonsäureäthylester**, der kupferrote Krystalle bildet (in organischen Lösungsmitteln orangerot, in Schwefelsäure gelbbraun löslich). Wird mit alkoholischem Kali verseift. Die freie Carbonsäure bildet ein scharlachrotes Pulver, das in Alkali violettrot löslich ist. — Der Methyl-ester schmilzt bei 164°. — Ebenso die **1, 1'-Anthrachinonylaminoanthrachinon-2-carbonsäure** aus 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäureäthylester und 1-Aminoanthrachinon; **1, 2'-Anthrachinonylaminoanthrachinon-2-carbonsäure** aus 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäureäthylester und 2-Aminoanthrachinon; **3, 4-Dichlorphenylamino-1-anthrachinon-2-carbonsäure** [E. P. 894/11] aus 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäureäthylester und 3, 4-Dichlor-1-aminophenol. — Nach

3454 **Zus.**
DRP. 267 211

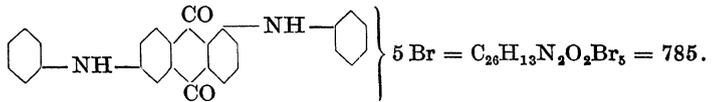
eignen sich besonders gut die aromatischen Ester. Z. B.: 100 T. **1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurebenzylester** (durch Kochen des carbon-sauren K-Salzes mit Benzylchlorid, Sch.-P. 135°—136°), 40 T. 2, 5-Dichloranilin, 120 T. Nitrobenzol, 30 T. entwässertes Acetat und 1,5 T. Kupferoxyd 3 St. kochen und über den Ester zur **2, 5-Dichlorphenylamino-1-anthrachinon-2-carbonsäure** aufarbeiten wie oben. Die Säure ist im Gegensatz zu ihrem Benzylester in Alkalien blaurot löslich.

3455 **DRP. 220 579**
u. **Zus.**
DRP. 222 205
E. P. 9888/09
E. P. 13 323/09
F. P. 365 920 Zus.

Anthrachinonkondensationsprodukt

Halogendiketone vom Typus: Hal. R·CO·R·Hal. bzw. Halogen·R·CO·CO·R·Halogen und Aminoanthrachinone kondensieren. — 50 T. 4, 4'-Dichlorbenzil, 100 T. 1-Aminoanthrachinon, 20 T. Soda, 2 T. Kupferoxyd und 1500 T. Nitrobenzol kochen, kalt das Produkt filtrieren, mit Nitrobenzol, dann mit Sprit waschen und trocknen. Braune Nadeln, in Schwefelsäure olivgrün, in Oleum (23%) grünblau löslich.

3456 **DRP. 106 227**
und **Zus.**
DRP. 108 274
F. P. 288 511
Ber. 16, 363

Halogendialphyl-diaminoanthrachinone

10 T. 1, 5-Dinitroanthrachinon (roh oder rein) mit 100 T. Anilin 3—4 St. kochen, kalt die kantharidenglänzenden Nadeln des 1, 5-Dianilidoanthrachinons filtrieren (Sch.-P. 238°—240°). — 10 T. dieses Produktes in 600 T. Schwefelkohlenstoff oder Eisessig warm lösen, 30 T. Brom zugeben, bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung kochen, Schwefelkohlenstoff bis auf 150 T. abdestillieren, Rückstand mit 500 T. Sprit verreiben; das erhaltene Pentabrom-1, 5-dianilidoanthrachinon kristallisiert aus Xylol in braunen Nadeln, die über 300° schmelzen. — Ebenso die Chlor-1, 5-dianilidoanthrachinone (in verschiedenen hohen Chlorierungsstufen), die beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von 10 T. 1, 5-Dianilidoanthrachinon in 100 T. Eisessig entstehen, ferner andere, und zwar 1, 5-, 1, 3-, 1, 3-Bromdianilidoanthrachinone, Brom-1, 5-o- und -p-ditoluidanthrachinone, Brom-1, 5-dibenzidinoanthrachinon, schließlich Brom-1, 5-di- α -naphthylaminoanthrachinon: sämtlich Gemenge verschieden hoher Halogenisierung, geben sulfuriert Farbstoffe. — Oder nach

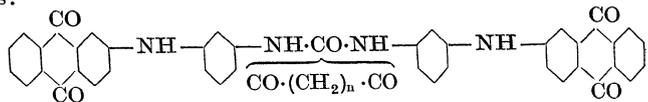
3457 **DRP. 113 292**
—
DRP. 107 227
DRP. 108 274

durch Halogenisierung dieser gelösten Sulfosäuren, wobei Substitution und Abspaltung der Sulfogruppen eintritt. Die Verbindungen haben Farbstoffcharakter. — Ebenfalls Farbstoffe sind die nach

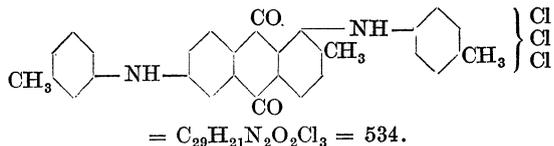
3458 **DRP. 241 837**
und

3459 **DRP. 241 838**

aus Aminoanthrachinonen und Halogencarbaniliden bzw. Halogenverbindungen vom Typus Hal·R·NH·CO·NH·R·Hal. bzw. Hal·R·NH·CO·(CH₂)_n·CO·NH·R·Hal. erhaltenen Kondensationsprodukte vom Typus:



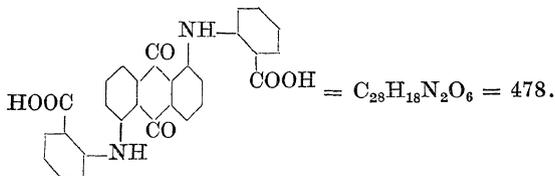
3460 **DRP. 131 402**

Halogenmono- und -dialphylidodiaminomethylantrachinon

Einheitliche Produkte, rote Pulver, in Anilin rot, in Schwefelsäure gelb, + Borsäure rot (warm violett) löslich. Werden wie [3406] erhalten. Trichlor-1, 5-ditoluidomethylantrachinon erhält man nach [3305] aus 10 T. Ausgangsmaterial, 100 T. Chloroform und 10 T. flüssigem Chlor.

3461 **DRP. 131 873**

10 T. Dinitroverbindung [3323] und 200 T. p-Toluidin 5—6 S. kochen, kalt mit 600 T. verdünntem Sprit erwärmen, Toluidin absaugen, 10 T. in 100 T. Eisessig suspendieren, mit 30 T. Brom 1—1½ St. kochen und kalt das Halogen-1, 5-p-toluidomethylantrachinon filtrieren. In Schwefelsäure grünlichgelb, in heißem Nitrobenzol und Anilin rot, in Oleum (23%) grüngelb löslich.

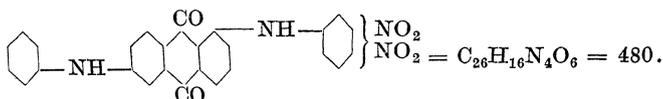
3462 **DRP. 234 977****Anthrachinon-1, 5-bis-anthranilsäure**

Durch Kondensation von 1, 5-Dichloranthrachinon mit anthranilsaurem Kali in Nitrobenzollösung bei Gegenwart von Kupferoxyd. — Gibt mit konz. Schwefelsäure auf 100° erhitzt **Anthrachinondiacridon**.

3463 **DRP. 111 866**

E. P. 22 640/99

F. P. 293 909

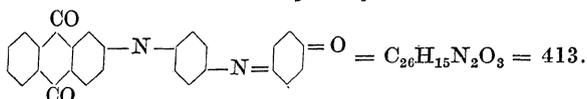
DRP. 106 227
Zbl. 1903 [1], 722**Nitrodialphylidodiaminoanthrachinone**

10 T. 1, 5-Dianilidoanthrachinon unter guter Kühlung in 50 T. Nitriersäure (85% HNO₃) eintragen, 24 St. bei gewöhnlicher Temperatur stehenlassen, auf Eis gießen und den Niederschlag filtrieren. — Oder: In 140 T. Salpetersäure (40°) bei höchstens 10° eintragen und ebenso behandeln. — Ebenso erhält man die **Nitro-1, 5- und -1, 3-di-p-toluidanthrachinone**. Verschieden gelbe bis rote Pulver, die in Anilin, Spirit oder Schwefelsäure verschiedenfarbig löslich sind. — Nach

3464

Zus.**DRP. 121 155**

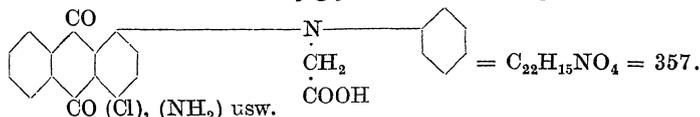
verfährt man ebenso bei der Nitrierung der rohen ($\alpha + \beta$) oder reinen β -Anilidonthrachinonsulfosäure [Ber. 15, 1514, vgl. Farbstoffpatent **DRP. 113 011**], α -p-Toluidanthrachinonsulfosäure [3450], 1, 5-Di-p-toluidanthrachinondsulfosäure [3456]. Ebenfalls verschiedene Farbreaktionen. Die Körper sind schon Farbstoffe.

3465 **DRP. 251 103****Anthrachinonylindophenole**

Im Aryl imino-p-freie Arylaminoanthrachinone mit p-Nitrosophenol kondensieren oder mit p-Aminophenol zusammenoxydieren. Die erhaltenen violetten Pulver sind in Schwefelsäure blaugrün (mit Formaldehyd blau werdend), in Nitrobenzol rot bis violettrot, in alkalischem Hydrosulfit rot löslich. Zur Verwendung kamen: 1-Phenylaminoanthrachinon, **1-o-Tolylaminoanthrachinon** (aus 1-Aminoanthrachinon und o-Chlortoluol), **1, 3-Chlorphenylaminoanthrachinon** (aus 1-Chloranthrachinon und 1, 3-Chloranilin, beide rote, in Schwefelsäure gelb lösliche Pulver vom Sch.-P. 190°), 1, 3-Bisphenylaminoanthrachinon [3456] und 1-Phenylaminoanthrachinon [3437, vgl. **DRP. 125 666**], letzteres mit 2-Chlor-4-nitroso-1-oxybenzol [Ber. 21, 3316].

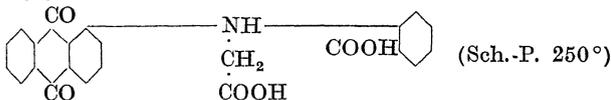
b) y = CH₂ · COOH.

Unsubstituiert	3466
A 4 Cl(NH ₂)	3466
B 6 COOH	3466

3466 **DRP. 270 790****Anthrachinon-Phenylglycinkondensationsprodukt**DRP. 136 777
DRP. 173 523
DRP. 227 324
DRP. 247 411

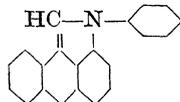
α -Halogenanthrachinon und Glycine bei Gegenwart von Kupfer in indifferenten Mitteln kondensieren. — 24,3 T. 1-Chloranthrachinon, 20 T. Phenylglycinkali und 1 T. Kupferchlorür in Amylalkohol mehrere Stunden sieden, den Amylalkohol abdestillieren, den Rückstand mit heißer Sodalösung extrahieren, filtrieren und das violette Filtrat mit Salzsäure

fällen. — **Phenylmethyl-1-aminoanthrachinon-*o*-carbonsäure** krystallisiert aus Eisessig in violetten Nadeln vom Sch.-P. 196°—197°, in Schwefelsäure gelb, in Oleum (20%) blau, in Chlorsulfonsäure grün löslich. — 1,4-Dichloranthrachinon, 1-Chlor-4-aminoanthrachinon geben analoge Glycinderivate vom Sch.-P. 228°—230° bzw. 235°—240°. — Aus Phenylglycin-*o*-carbonsäure und 1-Chloranthrachinon erhält man ebenso die **Anthrachinonyl-1-phenylglycin-*o*-carbonsäure**



in Schwefelsäure gelb, in Oleum violettbraun, in Chlorsulfonsäure gelbbraun löslich. — Nach

3467 **DRP. 270 789** | geben diese Glycine mit Essigsäureanhydrid neue Kondensationsprodukte der **Anthrapyrolreihe**



Z. B.: 35 T. 1-Anthrachinonylphenylglycin (siehe oben) mit 150 T. Essigsäureanhydrid 2 St. kochen, den Überschuß abdestillieren und den Rückstand aus Eisessig umkrystallisieren, Sch.-P. 202°—204°, in Chloroform mit grügelber Fluorescenz, in Schwefelsäure rötlich, in Oleum braunrot, in Chlorsulfonsäure braungelb löslich. — Dieselben Produkte erhält man nach

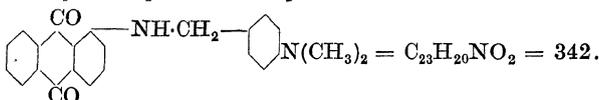
3468 **Zus. DRP. 272 613** | in einer Operation durch 5—6-stündiges Erhitzen von 24,3 T. 1-Chloranthrachinon, 20 T. scharf getrocknetem Phenylglycinkali, 1 T. Kupferchlorür, 15 T. entwässertem Acetat und 150 T. Amylalkohol im Autoklaven bei 160°—170°, Amylalkohol ablassen und den Rückstand mit Sodalösung auskochen; aus Chloroform gelbe Krystalle vom Sch.-P. 202°—204°.

4. X = —NH·CH₂— [—NH·CH·(COOH)(C₆H₅)—].

Unsubstituiert 3113, 3469, 3550 | Benzylidenaminoanthrachinon 3550
 B 4 N(R)₂ 3469 | Anthrachinonyl-C-phenylglycin 3578

3469 **DRP. 236 769** | **p-Dialkylaminobenzyl-1-aminoanthrachinon**

DRP. 184 807

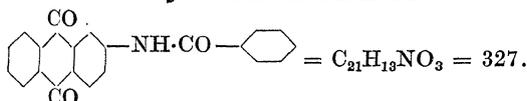


22 T. 1-Aminoanthrachinon, 10 T. Paraformaldehyd und 250—300 T. Dimethylanilin siedeln. Wenn die lebhafteste Reaktion beendet ist, kalt filtrieren, das **p-Dimethylaminobenzyl-1-aminoanthrachinon** erst mit Dimethylanilin, dann mit Sprit waschen und aus Xylol umkrystallisieren. Orangerote Krystalle, die in organischen Lösungsmitteln rot, in Schwefelsäure grüngelb löslich sind. Das Diäthylprodukt krystallisiert aus Xylol in roten Prismen vom Sch.-P. 196°.

5. X = —NH·CO—.

Unsubstituiert 3139, 3470 | A 2 NO₂—4 NH·CO·C₆H₅ 3333, 3472
 B 4 NO₂(NH₂) 3470 | A 5 NH·CO·C₆H₅—4 OH 3471, 3472
 A 4 O·R 3470 | A 1 NH·C₆H₅—4 NH·C₆H₅—NO₂ 3549

3470 **DRP. 243 490** | **Acidylaminoanthrachinone**

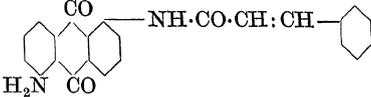


57,5 T. β-Anthrachinonylharnstoffchlorid oder die äquivalente Menge Anthrachinonylisocyanat mit 24 T. Benzoesäure (oder ihrer Nitroderivate usw.) und 200 T. Nitrobenzol längere Zeit siedeln, wenn die Kohlendioxyd- bzw. auch Salzsäureentwicklung beendet ist, von etwas Farbstoff filtrieren. Im Filtrat krystallisiert **Benzoyl-β-aminoanthrachinon** aus. — Mit Zimtsäure ebenso: **Cinnamyl-β-aminoanthrachinon**; mit p-Aminobenzoesäure entsteht ein Gemisch zweier Farbstoffe.

3471	DRP. 238 438	1, 5-Dibenzoyldiamino-4-oxyanthrachinon: 10 T. 1, 5-Dibenzoyldiaminoanthrachinon in 100 T. Oleum (10%) gelöst unter 15° mit 3,5 T. Braunstein verrühren, nach 2 St. in Eiswasser gießen, mit Bisulfit aufkochen, Produkt kalt filtrieren. In Pyridin rot, in H ₂ SO ₄ + Borsäure warm gelbrot löslich, dann blautrot mit starker Fluoreszenz.
3472	Anm. W. 24 777, Kl. 22 b 19. 7. 13 Wedekind	Ausdehnung des Verfahrens der Anm. W. 37 544 zur Herstellung des Benzoyl-1, 5- und 1, 8-diaminoanthrachinons auf die 1,6- bzw. 1, 7-Derivate. Nach zwei weiteren Anmeldungen (W. 44 696 und W. 45 980) benzoiliert man Nitroanthrachinone mit Benzoesäure und Eisen oder anderen, in Benzoesäure unter Freiwerden von Wasserstoff sich lösenden Metallen mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln.

6. X = —NH·CO·CH:CH—.

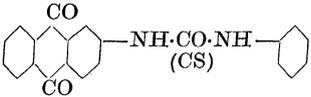
A 5 NH₂ 3473

3473	Anm. C. 20 389, Kl. 12 o 4. 1. 12 Cassella A. P. 1 189 370	<p style="text-align: center;">Ginnamyl-1, 5-diaminoanthrachinon</p>  <p style="text-align: right;">= C₂₃H₁₆N₂O₅ = 384.</p> <p>Dicinnamyl-1, 5-diaminoanthrachinon bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme mit konz. Schwefelsäure behandeln.</p>
------	--	---

7. X = —NH·CO·NH—.

(CS)

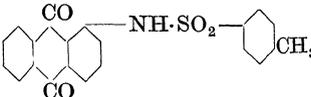
Unsubstituiert 3474

3474	DRP. 229 111 ferner DRP. 236 375 DRP. 236 978 DRP. 236 979 DRP. 236 981 u. a.	<p style="text-align: center;">Phenylanthrachinonylharn- und Thioharnstoffe</p>  <p style="text-align: right;">= C₂₁H₁₄N₂O₃ = 342.</p> <p>Aus Aminoanthrachinon und Phenylcarbonimid bzw. Phenylthio-carbonimid. Z. B.: 1 T. 1-Aminoanthrachinon und 3 T. Carbanil (bzw. 10 T. Phenylsenföl) kochen (evtl. in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels). Die Produkte sind Farbstoffe.</p>
------	--	---

8. X = —NH·SO₂—.

(Imid methyl- oder phenylsubst.)

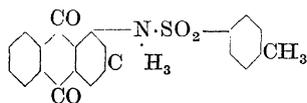
B 4 CH ₃	3475	A 5 NH·SO ₂ ·C ₆ H ₅ 3375
N 3 COOH	3216	A 4 NH·SO ₂ ·C ₆ H ₄ ·CH ₃ —SO ₃ H . . . 3216, 3340
B 4 CH ₃ —A 2 COOH—1 NH ₂	3327	

3475	DRP. 224 982 Ber. 43, 536	<p style="text-align: center;">Arylsulfaminoanthrachinone</p>  <p style="text-align: right;">= C₂₁H₁₅NO₄S = 377.</p> <p>10 T. 1-Chloranthrachinon + 10 T. p-Toluolsulfamid + 1 T. Kupferacetat + 8 T. Kaliumcarbonat + 100 T. Nitrobenzol 2—3 St. sieden, Nitrobenzol abtreiben und das 1-p-Toluolsulfaminoanthrachinon filtrieren. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Sch.-P. 225°. — Aus 2-Jodanthrachinon [2093] ebenso Toluolsulfo-2-aminoanthrachinon, das aus Essigsäureanhydrid in gelben Nadeln krystallisiert und mit Schwefelsäure erwärmt 2-Aminoanthrachinon gibt. — Ebenso geben 1, 5-Dichloranthrachinon und Benzolsulfamid bzw. 1-Chloranthrachinon und Anthrachinon-2-sulfamid: 1, 5-Dibenzolsulfodiaminoanthrachinon bzw. 1, 2'-Anthrachinonylsulfaminoanthrachinon. — Nach</p>
------	-------------------------------------	--

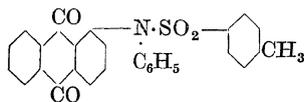
3476

Zus.
DRP. 227 324

verwendet man substituierte Arylsulfamide vom Typus: Alkyl-(Aryl)-NH·SO₂-Aryl. Man erhält (mit denselben Mengen) aus 1-Chloranthrachinon und p-Toluolsulfomethylamid oder p-Toluolsulfoanilid das **1-p-Toluolsulfomethylaminoanthrachinon**



(aus Eisessig wenig gefärbte Nadeln vom Sch.-P. 192°; gibt mit Schwefelsäure **1-Methylaminoanthrachinon** [3113]) bzw. **1-p-Toluolsulfophenylaminoanthrachinon**



aus Eisessig gelbliche Krystalle vom Sch.-P. 193°.

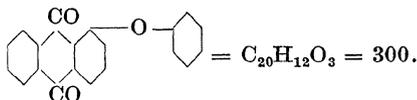
9. X = —O—(O—CH₂·CH₂—O).

Unsubstituiert (Eintrittsstelle des

—O·C ₆ H ₅ in 1, 5, 4 oder 8)	3477
A 5 NO ₂ (NH ₂)	3477
A 1 N(R) ₂	3115, 3477
A 1 O·R	3477
A 5 (6) SO ₃ H	3477
A 1 NO ₂ —8 OH	3477

A 1 (8) NH·C ₆ H ₅	3115, 3477
A 5 (8) O·C ₆ H ₅ (O·C ₆ H ₄ ·CH ₃)	3477
A 5 O·C ₆ H ₅ —SO ₃ H	3388
A 1 O·C ₆ H ₄ CH ₃ —B 4 CH ₃	3477
A O·C ₆ H ₅ —1 O·R—5 O·R	3477
Sulfosäuren	3478

3477

DRP. 158 531DRP. 108 836
DRP. 109 344**Anthrachinonaryläther**

Ersatz der Sulfo-, Nitrogruppen und Halogene gegen einwertige Phenolreste. Z. B.: 120 T. Phenol und 50 T. Ätzkali bei 150° entwässern, bei 135° 20 T. anthrachinon-1-monosulfosaures Kalium eintragen, einige Zeit auf 170° erwärmen, kalt mit Wasser auskochen und den Rückstand aus Essigsäureäthylester umkrystallisieren. Strahlig angeordnete Säulen des **Erythrooxyanthrachinonphenyläthers** A-1-O·C₆H₅ (A = Anthrachinon).

— Ferner: **Anthrarufindiphenyläther** A $\begin{matrix} (1) \cdot O \cdot C_6H_5 \\ (5) \cdot O \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ aus 1,5-anthrachinonsulfosaurem Kalium und Phenol; **2-Oxyanthrachinonphenyläther** A·(2)·O·C₆H₅ aus anthrachinon-2-sulfosaurem Kalium und Phenol; **Anthrarufindinaphthyläther** A $\begin{matrix} (1) \cdot O \cdot C_{10}H_7 \\ (5) \cdot O \cdot C_{10}H_7 \end{matrix}$ aus 1,5-Dinitroanthrachinon und 2-Naphthol; **Anthrarufindi-o- und -p-kresyläther** A $\begin{matrix} (1) - O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ (5) - O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$ aus 1,5-Dinitroanthrachinon und o- und p-Kresol; **Chrysazindi-phenyläther** A $\begin{matrix} (1) - O \cdot C_6H_5 \\ (8) - O \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ aus 1,8-Dinitroanthrachinon und Phenol.

Unter besonderen Arbeitsbedingungen gelingt der nur teilweise Ersatz der negativen Substituenten, so daß NO₂- oder SO₃H-Gruppen erhalten bleiben. Z. B.: 240 T. Phenol + 100 T. Ätzkali + 40 T. sog. α-nitroanthrachinonsulfosaures Kalium [Ber. 15, 1514] auf 150°—160° erhitzen, die dickflüssige Schmelze mit Kalilauge (20%) mischen, die unlöslich zurückbleibende **1-Phenoxy-6-anthrachinonsulfosäure** zur Reinigung mit Schwefelnatriumlösung behandeln und aussalzen. (Aminoanthrachinonsulfosäure bleibt in Lösung.) In Schwefelsäure gelborange, in Wasser gelblich löslich. — Ebenso **1-Phenoxy-5-anthrachinonsulfosäure** aus Phenol und 1-nitroanthrachinon-5-sulfosaurem Kalium [3263]. — **1-Methoxy-4-phenoxyanthrachinon** erhält man durch ½-stündiges Verschmelzen von 120 T. Phenol, 50 T. Ätzkali und 10 T. p-Mononitroerythroxyanthrachinonmethyläther (den man durch Nitrieren von Erythrooxyanthrachinonmethyläther mit 1 Mol. Salpetersäure gewinnt) bei 110°—120°, Schmelze mit verdünnter Natronlauge behandeln, filtrieren und den Rückstand aus wenig Nitrobenzol umkrystallisieren. Aus Pyridin erhält man dann gelbe Krystalle, die in Schwefelsäure blauviolett löslich sind. — **1-Nitro-8-oxyanthrachinon-o-kresyläther** gewinnt man durch kurzes Erhitzen von 120 T. o-Kresol, 30—40 T.

Ätzkali und 10 T. 1, 8-Dinitroanthrachinon auf 100°; **1, 5-Dimethoxy-4, 8-diphenoxy-anthrachinon** aus p-Dinitroanthrarufindimethyläther [vgl. Farbstoff DRP. 152 013] und Phenol.

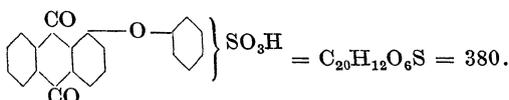
Schließlich lassen sich auch die negativen Substituenten anderweitig substituierter Anthrachinonderivate ersetzen. Z. B.: 20 T. 1-Nitro-5-aminoanthrachinon [3222, 3244], 120 T. Phenol und 50 T. Ätzkali kurze Zeit auf 120°—140° erhitzen und wie oben aufarbeiten. Aus

Solventnaphtha rötliche Nadeln des **1-Phenoxy-5-aminoanthrachinons** $A \begin{cases} (1) \cdot O \cdot C_6H_5 \\ (5) \cdot NH_2 \end{cases}$ die in Oleum (80%) rein blau, in organischen Solventien gelb löslich sind. — Ebenso

1-Phenylamino-5-phenoxyanthrachinon $A \begin{cases} (1) \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ (5) \cdot O \cdot C_6H_5 \end{cases}$ aus 1-Phenylamino-5-nitro-anthrachinon [3447] und **1-Dimethylamino-5-phenoxyanthrachinon** $A \begin{cases} (1) \cdot N(CH_3)_2 \\ (5) \cdot O \cdot C_6H_5 \end{cases}$ aus 1-Nitro-5-dimethylaminoanthrachinon [3127, 3195, 3245, 3386].

3478 **DRP. 164 129**

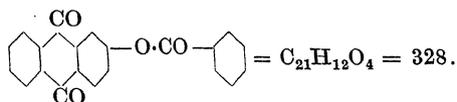
DRP. 158 531

Oxyanthrachinonaryläthersulfosäure

Die Aryläther [3477] mit konz. Schwefelsäure behandeln. — Z. B.: 10 T. Erythrooxyanthrachinonphenyläther mit 100 T. Schwefelsäure (66°) auf 50°—60° erwärmen, bis eine Probe kaltwasserlöslich ist, in Wasser gießen, aufkochen, die **Erythrooxyanthrachinonphenyläthersulfosäure** mit Kaliumchlorid aussalzen und das K.-Salz durch Umkrystallisation reinigen. — Ebenso alle anderen Aryläther [3477]. Die Sulfosäuren sind in Wasser meist gelb, in Schwefelsäure orangegelb bis rot und violett, in Oleum (80%) karmesinrot bis blau löslich.

11. X = —O·CO—.

Unsubstituiert 3479 | A 6 O·CO·C₆H₅ 3479
 A 1 OH 3479 | A 6 O·CO·C₆H₅—2 OH 3479

3479 **DRP. 297 261****Benzoyl-β-oxy- und α, β-di- und -polyoxyanthrachinone**

Man benzoyliert β-Monooxy-(α-Oxyanthrachinone lassen sich nicht benzoylieren), Di- und Trioxyanthrachinone (Alizarin, Flavo- und Isopurpurin) mit der 10—15-fachen Benzoessäuremenge unter gewöhnlichem Druck unter evtl. Zusatz von etwas Schwefelsäure zur Reaktionsbeschleunigung.

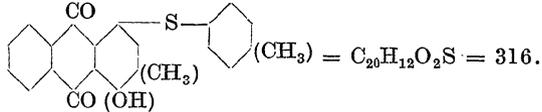
So erhält man z. B. aus dem betreffenden Oxyanthrachinon durch etwa 2-stündiges Kochen mit überschüssiger Benzoessäure **Benzoyl-2-oxyanthrachinon** (Sch.-P. 202°—204°), **Benzoyl-1, 2-dioxyanthrachinon** (Sch.-P. 214°—216°), **Dibenzoyl-2, 6-dioxyanthrachinon** (Sch.-P. 270° bis 274°) und **Dibenzoyl-1, 2, 6-trioxyanthrachinon** (Sch.-P. 268°—272°) Die einheitlichen Produkte werden durch Lösen in kalter konz. Schwefelsäure oder beim Erwärmen ihrer alkoholischen Lösungen verseift.

12. X = —S—(—SO₂—).

B 2 COOH 3482 | A 5 S·C₆H₅ 3480
 A 1 NH₂·R 3481 | B 4 CH₃—A 1 NH₂—4 NH₂—3 S·C₆H₄ 3481
 B 4 CH₃—A 2 CH₃—1 OH 3481 | CH₃ 3481
 B 4 CH₃—A 2 CH₃—1 NH₂ 3481 | B 4 O·R—A 8 S·C₆H₄·OR 3480
 B 4 CH₃—A 1 NH₂—4 OH 3481 | Sulfon unsubstituiert 3483

3480 **DRP. 116 951**
DRP. 77 720

Anthrachinonthio- und -dithioäther



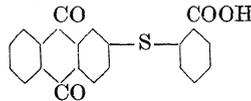
Mono- und Dinitroanthrachinon mit Thiophenolen in alkalischer Lösung behandeln. — Z. B.: 3 T. feingepulvertes 1, 5-Dinitroanthrachinon mit der Lösung von 2,5 T. Thiophenol und 2 T. Ätzalkali gelinde $\frac{1}{2}$ —1 St. sieden, bis die grüne Flüssigkeit braunrot ist. Kalt den **Thioanthrarufindiphenyläther** absaugen. Aus Xylol orangefarbene, in Schwefelsäure (66°) blaugrün lösliche Tafeln vom Sch.-P. 247°. — Ebenso die orangefarbenen Phenyl- und Toly- (mit o- und p-Tolylmercaptan)äther aus α -Mononitroanthrachinon, ferner den **1, 8-Dithioäthoxyphenylanthrachinonäther** vom Sch.-P. 251° aus 1, 8-Dinitroanthrachinon und Äthoxythiophenol.

3481 **DRP. 251 115**

Stark gefärbte Pigmentfarbstoffe, erhalten z. B. durch Kochen von 54 T. 1-Oxy-2-methyl-4-chloranthrachinon, 25 T. Thio-p-kresol, 13 T. Ätzkali und 1500 T. Sprit im Wasserbade, kalt absaugen und mit Sprit und Wasser waschen. — Ebenso reagieren mit Thiokresol: 1-Amino-4-ox-2-bromanthrachinon, 1-Amino-2-methyl-4-chloranthrachinon, 1-Methylamino-4-bromanthrachinon, 1, 4-Diamino-2, 3-chloranthrachinon usw.

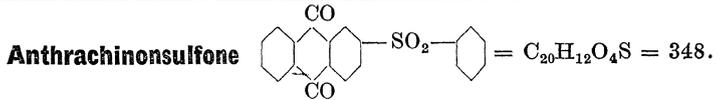
3482 Anm. B. 55 241
Kl. 12 q
11. 8. 09
Elberfeld

Die Produkte der allgemeinen Formel



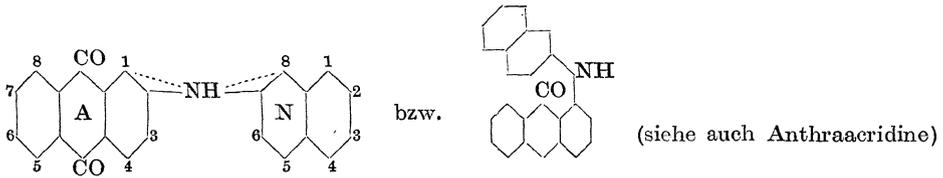
erhält man z. B. aus 2-Chloranthrachinon (auch halogenisierte Benzanthrone, Anthrapyridone usw. sind anwendbar) und Thiosalicylsäure oder deren Abkömmlingen.

3483 Anm. F. 34 652,
Kl. 12 o
9. 10. 12
Höchst



Anthrachinonhalogenderivate und Sulfinsäuren bei Gegenwart eines säurebindenden Mittels in einem indifferenten Lösungsmittel erhitzen.

III. Anthrachinon- und Naphthalin-(Benzidin-, Piperidin-)reste in offener Kette verbunden.

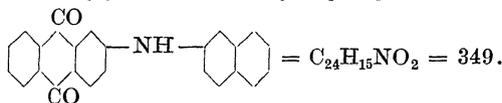


Bindung —NH— 3484—3487

Unsubstituiert	3115, 3484, 3485	N 1 NH ₂ —A 4 CH ₃	3486
4 Cl(Br)	3487	Ferner: Anthrarufindinaphthyläther	3477
NO ₂	3445	Anilido-(Toluido-)piperidoanthrachinon	3449
N 8 NH ₂	3486	Brombenzidinoanthrachinon	3456
A NH·C ₁₀ H ₇ —NO ₂	3447		

3484 **DRP. 265 725**

1 (2)-Anthrachinonylnaphthylamin



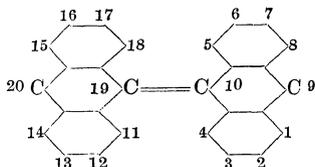
Aus 45 T. 1 (2)-Aminoanthrachinon, 180 T. 2-Naphthol und 50 T. Chlorzink bei 200—220°. — Produkt (aus Pyridin) in H₂SO₄ eosinrot, beim Stehenlassen oder Erwärmen rein blau löslich. — Nach

3485	Zus. DRP. 272 614	statt der Amino- auch Arylaminoanthrachinone verwendbar. Auch gemischte Körper aus 1-Naphthol und β -1-Naphthylaminoanthrachinon wurden erhalten. (Siehe Anthraacidine.)
3486	DRP. 268 454	<p style="text-align: center;">1-Anthrachinonylamino-8-aminonaphthalin</p> <div style="text-align: center;"> $= C_{24}H_{16}N_2O_2 = 364.$ </div> <p>50 T. 1, 8-Diaminonaphthalin und 50 T. 1-Chloranthrachinon in Amylalkohol bei Gegenwart von Kupfersalzen (5 T. Kupferacetat) und 25 T. entwässertem Acetat mehrere Stunden kochend kondensieren. Braunes Pulver, aus Nitrobenzol umkrystallisieren, Sch.-P. 215°, in Schwefelsäure blau löslich. — Ebenso erhält man 1, 4-Methylanthrachinonylamino-8-aminonaphthalin aus 4-Chlor-1-methylanthrachinon [Ber. 41, 3635] und 1, 8-Diaminonaphthalin vom Sch.-P. 280°. Die Produkte sind in Schwefelsäure blau, in Nitrobenzol usw. grün löslich. — Ferner nach</p> <p>4-Chlor-1-anthrachinonylnaphthylamin aus 250 T. 1-Amino-4-chloranthrachinon, 1000 T. 2-Naphthol und 300 T. Chlorzink schon bei 180°—190° (Öl). Schmelze mit Alkohol oder Aceton auskochen, Rückstand dunkelviolett Krystallpulver, mit schwach saurem Wasser gewaschen, trocknen. Cl-Atom sehr beweglich.</p>
3487	DRP. 269 749 Zusatz zu DRP. 265 725	

IV. Anthrachinonreste direkt, in offener Kette und durch Ringe verbunden.

1. Direkt verbunden.

a) Dianthranol, Dianthron.

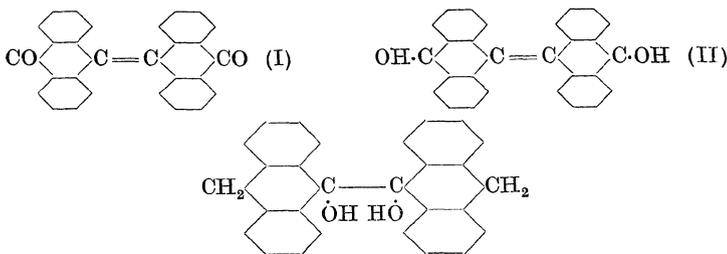


9 O—20 O 3040, 3488—3490	9 O·COCH ₂ —20 OH(O·COCH ₃) 3488
9 OH—20 OH 3488	9 H ₂ —20 H ₂ —10 OH—19 OH 3488
9 O·CH ₃ —20 OH(OR) 3488	

3488 **DRP. 223 209**

Dianthron, Dianthranol, Anthrapinakon

¹ J. pr. 23, 146
² Ber. 18, 3034
³ Ber. 20, 1854
⁴ Ber. 20, 2470
⁵ Ber. 34, 223
⁶ Ber. 42, 143
M. f. Ch. 30, 165
Mesonaphthobianthron: M. f. Ch. 1918, 839.

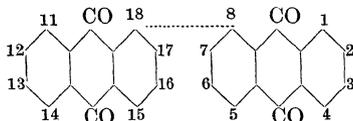


Anthrachinon mit Zinkstaub und Ätzalkali gekocht gibt eine rote, oxydable Lösung von **Oxyanthranol** (unter Druck⁶) Dianthranol (II); mit Zinkstaub und Ammoniak **Hydroanthranol**¹ neben **Anthrapinakon**²; mit Zinn und Salzsäure in Eisessiglösung **Anthranol**³ neben **Bianthranol**⁴; mit gelbem Schwefelammon: Anthranol⁴ und Anthracen⁵. — 100 T. Anthrachinon mit einer Lösung von 50 T. Ätznatron in 510 T. Wasser und 50 T. Zinkstaub in Autoklaven 6 St. auf 160° erhitzen und die tiefgelbe Lösung mit Salzsäure fällen. Aus Aceton oder Holzgeist Krystalle vom Sch.-P. 230°.

In Schwefelsäure gelb, + Salpetersäure rot löslich. Mit Dimethylsulfat geschüttelt entsteht **Dianthranolmethyläther** vom Sch.-P. 245°, mit Essigsäureanhydrid und Acetat gekocht **Acetyldianthranol**, gelbe Nadeln vom Sch.-P. 273°, mit Jodwasserstoff und Phosphor gekocht resultiert **Anthracendihydriir**. Dianthranol entsteht auch aus Dianthron mit alkoholischem Kali⁵. Über **Anthrapinakon** siehe ².

- 3489 DRP. 237 751** Anthranol in Eisessiglösung mit Eisenchlorid oxydieren; Krystalle des **Dianthröns** vom Sch.-P. 245°.
Ber. 34, 222 Anthrachinon unter Druck bei 160° mit Zinkstaub und Natronlauge reduzieren und die alkalische Lösung mit Natriumhypochlorit oxydieren. Citronengelbe Krystalle des **Bianthröns** (I) filtrieren. — Ein Produkt derselben Zusammensetzung erhält man nach
- 3490 DRP. 223 210** Dianthranollösung [3488] mit überschüssigem Permanganat versetzen und das ausgefallene Produkt mit Bisulfit vom Braunstein trennen. Krystallisiert in citronengelben Krystallen vom Sch.-P. über 300°. Seine heiße Lösung in organischen Lösungsmitteln ist grün. Die Krystalle werden zerdrückt grün, dann wieder gelb. Energisch reduziert (J + P) entsteht Anthracendihydriir, energisch oxydiert (Chromsäure und Eisessig): Anthrachinon.

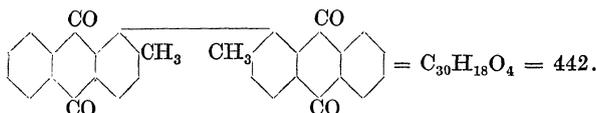
b) Dianthrachinonyl.



Unsubstituiert	3491, 3493	4 Cl—14 Cl—7 CHCl ₂ —17 CHCl ₂	3496
12 COOH	3214	3 Cl—13Cl—7 CHO—17 CHO	3497
6 CH ₃ —16 CH ₃	3492	4 Cl—14 Cl—7 CHO—17 CHO	3496
8 CH ₃ —18 CH ₃	3498	CH ₃ —CH ₃ —CH ₃ —CH ₃	3600
7 CHO—17 CHO	3496	1 OH—2 OH—11 OH—12 OH	3499
8 NO ₂ (NH ₂)—18 NO ₂ (NH ₂)	3498	6 Br—16 Br—[7 NHH—17 NHH—CHO	
3 Cl—13 Cl—7 CH ₃ —17 CH ₃	3495	—C ₆ H ₅] Anhydr.	3500

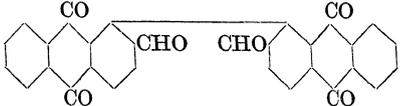
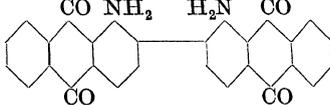
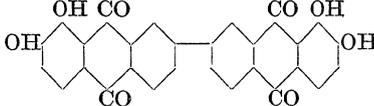
- 3491 DRP. 180 157**
A. P. 828 778
E. P. 14 578/05
F. P. 357 239
Ann. 332, 38

Dianthrachinonylderivate

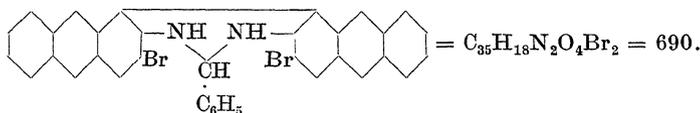


10 T. 1-Jod-2-methylantrachinon mit 8 T. Kupferpulver verrieben in 210° heißem Metallbad erhitzen, bis die Reaktion (Entwicklung gelblicher Dämpfe) beginnt. Spontane Temperatursteigerung auf 290°, 15 Min. auf 270° halten, kalt pulvern, evtl. noch 10 Min. auf 270° erhitzen, mit 50°—60° warmer verdünnter Salpetersäure aufnehmen, nach 1—2 St. absaugen und mit warmem Wasser waschen. Aus Xylol gelbbraune Prismen, die in Nitrobenzol, Anilin und Schwefelsäure gelb löslich sind. — Ebenso bei Anwendung von 2-Halogenanthrachinonen. — Oder nach

- 3492 Zus. DRP. 184 495**
Ber. 28, 2049 20 T. 1-Amino-2-methylantrachinon in 250 T. Schwefelsäure (66°) lösen, bei gewöhnlicher Temperatur allmählich 8 T. festes Natriumnitrit zusetzen, wenn die Aminoverbindung verschwunden ist auf Eis gießen, das Diazosulfat nach 3 St. filtrieren und mit sehr wenig kaltem Wasser, dann mit Sprit und Äther waschen. 10 T. des Produktes in 60 T. Essigsäureanhydrid mit 2 T. Kupferpulver einrühren: Schwache Selbsterwärmung, Stickstoffentwicklung, Violettfärbung, Bildung eines gelblichweißen Niederschlages. Einige Zeit im Wasserbade erwärmen, das Acetanhydrid mit warmem Wasser zersetzen, das Kupfer mit etwas verdünnter Salpetersäure entfernen, das **Dimethyl-3, 13-dianthrachinonyl** absaugen und mit warmem Wasser waschen. — Nach
- 3493 Zus. DRP. 215 006**
DRP. 131 538 löst man die Diazoverbindung in viel Eiswasser und kocht mit einer Lösung von 450 T. Kupferchlorür in 1800 T. Salzsäure (1,16), saugt den Niederschlag ab, kocht ihn mit Eisessig aus und erhält so **3, 13-Dianthrachinonyl**. — Ebenso die 7, 17-Verbindung durch Kochen der Diazolösung mit 50 T. Kupferpulver und 128 T. Kupferchlorid in 1000 T. Wasser. — Ebenso verarbeitet man Diazo-1-amino-2-methylantrachinon.

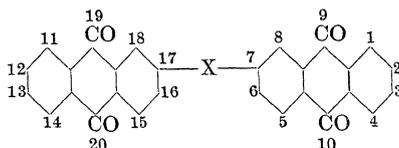
3494	DRP. 175 067	1 T. 2, 4, 12, 14-Tetramethyl-8, 18-dianthrachinonyl (aus 1, 3-Dimethylantrachinon durch Nitrieren, Reduzieren, Ersatz der Aminogruppe gegen Halogen und Kondensation mittels Kupferpulvers) mit 30 T. einer bei 135° siedenden Lösung von Ätzkali in Alkohol 3 St. unter Rückfluß sieden. In 300 T. Wasser gießen, siedend Luft einleiten, bis die Lösung farblos und die gelbroten Flocken des Reaktionsproduktes ausgeschieden sind, filtrieren, mit warmem Wasser waschen.
3495	DRP. 211 927 DRP. 212 019	3, 13-Dichlor-7, 17-dimethyldianthrachinonyl: Erhaltbar aus den 2-Halogenmethylantrachinonen (aus Chlorphthalsäureanhydrid und Toluol) durch Nitrieren, Reduzieren des erhaltenen 1-Nitro-2-methyl-7- (bzw. 6-)chloranthrachinons mit verdünnter Schwefelnatriumlösung, Diazotieren der Aminoverbindung und Behandlung der Diazoverbindung mit Kupferpulver. Andere Dimethylantrachinonylderivate erhält man durch Erhitzen mit Wasser mit oder ohne Zusatz von Ammoniak oder Salzen.
3496	DRP. 240 834 Zusatz zu DRP. 174 984	<p style="text-align: center;">Dianthrachinonylaldehyde</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{32}H_{18}O_6 = 498.$ </div> <p>10 T. ω-Tetrachlor-(brom)-7, 17-dimethyl-8, 18-dianthrachinonyl [3094] mit 100 T. Schwefelsäure (66°) und 10 T. Borsäure (entwässert) einige Stunden auf 120°—130° erhitzen, kalt in Wasser gießen, filtrieren und neutral waschen. Aus Dichlorbenzol umkrystallisiert erhält man den 3, 13-Dianthrachinonyl-7, 17-dialdehyd rein. Identisch mit dem durch Kondensieren von 2 Mol. 1-Chloranthrachinon-2-aldehyd mittels Kupfer erhaltenen Produkt. — Ebenso aus 4, 14-Dichlor-ω-tetrachlor-7, 17-dimethyl-8, 18-dianthrachinonyl (erhalten durch Halogenisieren von 4, 14-Dichlor-7, 17-dimethyl-8, 18-dianthrachinonyl) mit Oleum (12%) ohne Borsäure in 10—12 St. bei 40°—45°; 4, 14-Dichlor-7, 17-dianthrachinonyl-8, 18-dialdehyd, aus Eisessig goldgelbe Blätter. — Andere ähnliche Produkte sind zum Teil schon Farbstoffe.</p>
3497	DRP. 241 472 A. P. 1 004 433 E. P. 24 486/10 F. P. 357 239 Zus.	10 T. 1-Chloranthrachinon-2-aldehyd [3096, 3170], 30 T. Nitrobenzol, 3 T. Kupferpulver und 2 T. Pottasche sieden, mittels Dampf das Nitrobenzol, mit Salpetersäure das Kupfer entfernen und das Produkt aus <i>o</i> -Dichlorbenzol umkrystallisieren. In konz. Schwefelsäure rotgelb, sonst schwer löslich. — Ebenso aus 6, 1- oder 7, 1-Dichloranthrachinon-2-aldehyd (nach [3094] und [3096, 3170] aus [3167] erhalten): 3, 13-Dichlor-8, 18-dianthrachinonyl-7, 17-dialdehyd .
3498	DRP. 267 833 Ähnlich: Anm. U. 4469, Kl. 12 o 30. 6. 1911	<p style="text-align: center;">8, 18-Diaminoanthrachinonyl</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{28}H_{16}N_2O_4 = 444.$ </div> <p>1-Nitro-2-halogenanthrachinon mit metallischem Kupfer erhitzen und die Dinitroverbindung reduzieren. Rotes Pulver, das in Schwefelsäure gelbbraun, + Formaldehyd grünblau löslich ist. — Nach der Anm. erhalten: Dimethyl-8, 18-dianthrachinonyl.</p>
3499	DRP. 274 784 DRP. 274 783	<p style="text-align: center;">Tetraoxydianthrachinonyl</p> <div style="text-align: center;">  $= C_{28}H_{14}O_8 = 480.$ </div> <p>30 T. technisch reines Alizarin in 435 T. Wasser und 15 T. Ätzkali innerhalb 1 1/2—2 St. mit 600 T. alkalisch reagierender Kaliumhypochloritlösung (dargestellt aus 10%iger Kalilauge) versetzen oder in die alkalische Alizarinlösung Chlor einleiten, 1 St. weiterühren absaugen, Rückstand wenig waschen, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure verrieben absaugen, gelbroten Rückstand mehrere Male mit Wasser gewaschen durch kochenden Eisessig vom Alizarin befreien.</p>

3500 **DRP. 248 990**
E. P. 2949/12
F. P. 441 245

Benzylidendibromdianthrachinonyl

10 T. Benzylidenverbindung aus 1, 3-Dibrom-2-aminoanthrachinon und Benzaldehyd (gelbe Krystalle vom Sch.-P. 188°) mit 5 T. Kupferpulver auf 200° erhitzen: Temperatur steigt auf 240°. Wenn die Schmelze fest ist, kalt pulvern, mit Toluol verreiben und den Rückstand mit Wasser auskochen. Es hinterbleibt **7, 17-Diamino-6, 16-dibrom-3, 13-dianthrachinonyl**; gelbe Krystallmasse, Sch.-P. 290°.

2. Durch —X— verbunden.



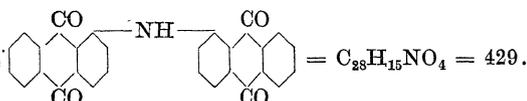
a) X = —NH—.

a) Dianthrimide.

Unsubstituiert	3501—3506	2 OH	3513
Hal.—NH ₂ —NH·R substituiert	3501	8 Cl—18 Cl	3506
17 Br	3507	2 OCH ₃	3538
18 CN	3508	NO ₂ (NH ₂)—NO ₂ (NH ₂)	3511, 3512
16 COOH	3509, 3510	8 Br—6 Br—18 Br—16 Br	3506

3501 **DRP. 162 824**

W. Monatsh.
1914, 1129

Dianthrachinonimide

Halogenanthrachinon mit Aminoanthrachinon in einem Verdünnungsmittel bei Gegenwart von Metallsalzen erwärmen. — Z. B.: 4,8 T. 1-Chloranthrachinon + 4,4 T. 1-Aminoanthrachinon + 2 T. entwässertes Acetat, + 0,4 T. Kupferchlorid + 100 T. Nitrobenzol kochen, bis eine Probe bei 100° zum Krystallbrei erstarrt, 100° heiß absaugen, mit Sprit und Wasser waschen und aus Anilin umkrystallisieren. Rote Krystalle, in organischen Lösungsmitteln sehr schwer, in Schwefelsäure grasgrün (bei 200° Umschlag nach rot), + Borsäure tiefblau löslich. — Ebenso die Imide aus 1- und 2-Mono-, 1, 8- und 1, 5-Di-amino- und 1, 4-Aminooxyanthrachinon mit 1-Monochlor-, 1, 5-Dichlor-, 1, 8-Dibrom-, 1, 4-Nitrochlor-, 1, 4-Chloroxy- und 1-Brom-4-methylaminoanthrachinon. — Nach

3502 **Zus.**

DRP. 174 699
A. P. 814 137

erhält man bessere Ausbeuten, wenn man 2,4 T. 2-Chloranthrachinon mit 2,7 T. 1-Aminoanthrachinon in 100 T. Naphthalin mit Zusatz von 2,5 T. entwässertem Acetat und 0,5 T. Kupferchlorid 15 St. kocht.

3503 **DRP. 201 327**

Vgl.

DRP. 213 501

32 T. 1-Nitroanthrachinon und 28 T. 2-Aminoanthrachinon in 900 T. Nitrobenzol heiß lösen, mit 10 T. Kaliumcarbonat einige Stunden sieden und heiß filtrieren. Bei 70°—80° beginnt die Abscheidung des **7, 18-Dianthrachinonimides**; bei dieser Temperatur filtrieren und mit etwas Sprit waschen. Eigenschaften wie [3502]. — Nach

3504 **DRP. 216 083**

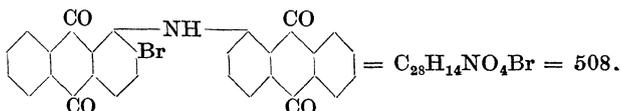
erhält man ebenso die 2, 2-Verbindung aus 31 T. Anthrachinon-2-sulfosäure (als Na-Salz), 45 T. 2-Aminoanthrachinon und 10 T. Pottasche durch kurzes Zusammenschmelzen ohne Lösungsmittel, wobei die Sulfogruppe abgespalten wird. Aus Nitrobenzol rotbraune Blätter vom Sch.-P. über 300°. In Schwefelsäure grünblau, + Formaldehyd olivefarbig löslich, während die schwefelsauren Lösungen der 1, 1- und 1, 2-Verbindung mit Formaldehyd von Grün nach Blau umschlagen.

3505 **DRP. 257 811**

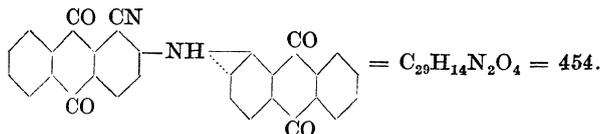
Dasselbe Dianthrimid erhält man durch Erhitzen von 22,3 T. 2-Aminoanthrachinon mit 24,2 T. 2-Chloranthrachinon und 7 T. K-carbonat auf 300°.

3506 **DRP. 308 666**DRP. 253 238
Ber. 27, 899;
28, 171 **β -Anthrimid \acute{e} .**

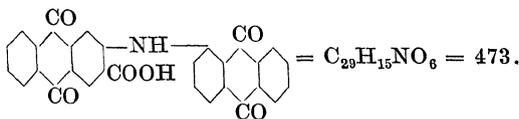
Küpenfarbstoffe, erhaltbar z. B. aus 10 T. des getrockneten, mit alkoholischem Ammoniak erhaltenen Kondensationsproduktes aus **Anthrachinondiazoniumsulfat** durch Kochen mit 100 T. Nitrobenzol unter Rückfluß, bis die Umsetzung beendet ist. Das **Dianthrimid** (Monatsh. 1914, 1133) scheidet sich beim Erkalten sehr rein aus. Zusatz von Kupferpulver oder Benzoylchlorid beschleunigt die Reaktion. Das Ausgangsmaterial erhält man als dunkelbraunroten, getrocknet gelbbraunen Körper, der in Schwefelsäure rot, später oliv, dann grün löslich ist durch Eintragen der Diazoniumsulfat-Spritpaste in stark gekühltes, konzentriertes, alkoholisches Ammoniak. — Ebenso **Tetrabrom- β -dianthrimid** und **Dichlordianthrimid** aus den Umsetzungsprodukten des 1, 3-Dibromanthrachinon- β -diazoniumsulfates bzw. der 1-Chlor-2-aminoanthrachinon-Diazoverbindung.

3507 **DRP. 267 522****2-Bromdianthrimid**

2-Brom-1-aminoanthrachinon und 1-Chloranthrachinon mittels Kalium- und Kupferacetat in siedender amyalkoholischer Lösung kondensieren. Aus Chlorbenzol gelbbraune Krystalle vom Sch.-P. 298°–300°, die in Schwefelsäure gelbgrün, + Formaldehyd oder + Borsäure blau löslich sind.

3508 **DRP. 269 800**DRP. 162 824
Ber. 50, 164;
403**Dianthrachinonylaminnitril**

9,4 T. 1-Cyan-2-bromanthrachinon, 6,7 T. 1(2)-Aminoanthrachinon, 150 T. Nitrobenzol und 3 T. Na-Acetat 15–30 Min. unter Rückfluß kochen, filtrieren, mit Äther, Sprit, Wasser, Sprit, Äther waschen, trocknen. Bräunlich orangefarbige Nadeln in Schwefelsäure blau (das 2-Derivat grün) löslich.

3509 **DRP. 268 219****Dianthrachinonylamincarbonsäuren**

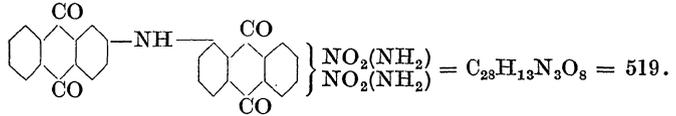
25,6 T. 1-Chlor-(oder 21,9 T. 1-Amino-)anthrachinon-2-carbonsäure [3213], [3215], ebenso 2-Chloranthrachinon- oder 2-Aminoanthrachinon-3-carbonsäure [F. P 427 189] geben mit 1-Amino- bzw. 1-Chloranthrachinon (20 T.), 10 T. Kalkhydrat oder Magnesiumcarbonat oder Calciumacetat und 0,5 T. Kupferpulver in 200 T. Naphthalin 5–6 St. gekocht die Kondensationsprodukte, die man aus der 130° warmen Schmelze mit Solvent naphtha abscheidet und nacheinander mit Naphtha, Sprit, Wasser und verdünnter Salzsäure wäscht. Es sind blaurote Pulver, die sich in Schwefelsäure gelb lösen und in dieser Lösung erwärmt unter Ringschluß in die färbenden Anthrachinonacridone übergehen. — Oder nach

3510 **DRP. 279 867**Zusatz zu
DRP. 267 211
u. DRP. 256 344
u. DRP. 247 411

wie [3213]. — Man erhält so aus 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure und 2-Aminoanthrachinon unter Ausschluß von Kupfer oder Kupferverbindungen die **18,7-Dianthrachinonylamino-17-carbonsäure** in roten Flocken und ebenso aus 2 Mol. 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure und 1 Mol. 2, 6-Diaminoanthrachinon die **Dianthrachinonyl-2, 6-diaminoanthrachinondicarbonsäure** als braunrotes Pulver.

3511 **DRP. 186 465**

Dinitroanthrachinonylamin



Dianthrachinonylamin (Kondensationsprodukt von 1-Aminoanthrachinon mit 2-Chloranthrachinon) in der 10—20-fachen Menge Nitrobenzol suspendieren, mit 1 T. Salpetersäure (48°) 1 St. bei 60°—80° rühren und die ziegelroten Krystallblätter filtrieren. Schmilzt über 300° nicht, verpufft bei 315°. — Oder:

3512 **DRP. 254 186**

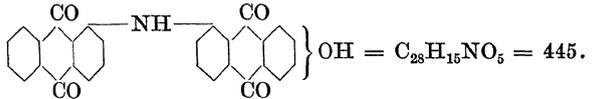
M. f. Ch. 35, 1129
DRP. 108 873
DRP. 213 501

100 T. 1, 1'-Dianthrhimid und 65 T. Borsäure in 1000 T. Schwefelsäure lösen, bei 5°—10° mit 122 T. Nitriersäure (27%) nitrieren und 3 Tage bei Zimmertemperatur rühren. Aus der nun rotvioletten Lösung scheiden sich 80% des Dinitrokörpers aus. In Wasser gießen, aufkochen und filtrieren. Aus Nitrobenzol orangefarbene Nadeln, die in Schwefelsäure fast unlöslich sind. Sch.-P. über 300°. Mit Schwefelnatrium

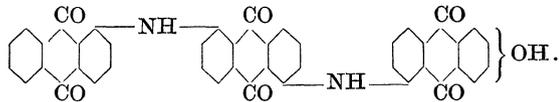
reduziert erhält man **Diamino-8, 18-dianthrhimid**, das in Nitrobenzol und in Schwefelsäure blau löslich ist. Ohne Borsäure erhält man ein ganz anderes Produkt unbekannter Konstitution; auch die Eigenschaften seines Diaminoderivates sind von jenem ersten verschieden.

3513 **DRP. 249 938**

Oxyanthrimide



100 T. 1, 1'-Dianthrhimid [3503], 20 T. Nitrit, 75 T. Borsäure nacheinander (Nitrit, Borsäure, Dianthrhimid) in 1750 T. Schwefelsäure (66°) lösen, 1 St. auf 170° erhitzen, kalt in Wasser gießen und das **Oxy-8, 18-dianthrhimid** filtrieren. Aus Nitrobenzol violette Nadeln vom Sch.-P. über 300°, in Schwefelsäure grün, mit Formaldehyd blau löslich, küpt braunrot. — Ebenso aus 1, 5-Trianthrhimid das **Oxy-1, 5-trianthrhimid**: [3514]



β) Tri-, Tetra-, Pentaanthrimide.

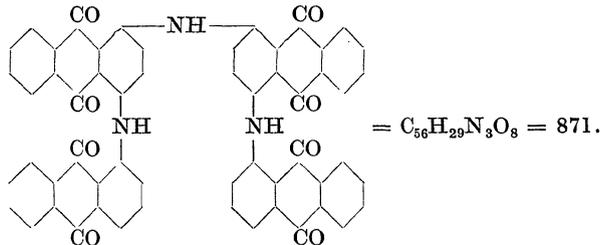
Unsubstituiert 3514, 3515

3514 **DRP. 257 811**

Das Trianthrhimid aus 24 T. 2, 6-Diaminoanthrachinon und 48 T. (2 Mol.) 2-Chloranthrachinon mit 14 T. Kaliumcarbonat ist Küpenfarbstoff.

3515 **DRP. 262 788**

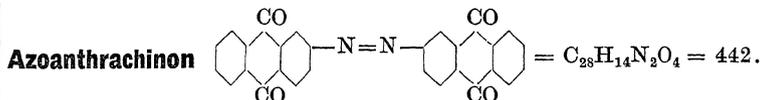
Dianthrachinonyldiaminodianthrhimid (Tetra- und Pentaanthrimid)



4, 4'-Diamino-1, 1'-dianthrhimid mit 2 Mol. 1-Chloranthrachinon kondensieren. Schwarzviolett, in Schwefelsäure grün, + Borsäure blau, in Nitrobenzol unlösliches Produkt. Küpt mit Hydrosulfit braun, ist jedoch kein Farbstoff. — Aus 1, 4, 5, 8-Tetrachloranthrachinon und 1-Aminoanthrachinon erhält man ebenso **Pentaanthrimid (Tetra-α-anthrachinonyl-1, 4, 5, 8-tetraaminoanthrachinon)**, ein schwarzes Pulver, das in Schwefelsäure grünlichblau, + Formaldehyd grün löslich ist.

b) X = -N=N-.

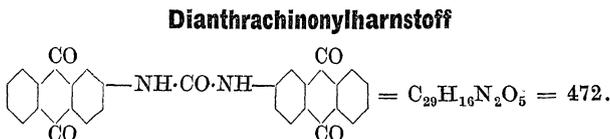
3516 **DRP. 247 352**
 E. P. 20 109/10
 F. P. 431 049
 —
 DRP. 139 633
 DRP. 141 355
 DRP. 186 636
 DRP. 161 923



10 T. 2-Aminoanthrachinon als Paste (10%) mit einer filtrierten Lösung von 60 T. Chlorkalk in 300 T. Wasser bei 90°—95° verrühren, (Schäumen!), wenn die Lösung strohgelb ist, mit 300 T. heißem Wasser verdünnen, das Produkt filtrieren und reichlich mit heißem Wasser waschen. — Ebenso bei 1-Aminoanthrachinon. Das Produkt ist ein wechselndes Gemenge von **1-(2-)Azoanthrachinon** mit Anthrachinonazhydrin (Ber. 36, 3431). In Schwefelsäure, ebenso wie in Anilin, Chinolin usw. orange-gelb löslich; die Farbe wird jedoch bald blau. Alkalisch reduziert oder mit Salzsäure entstehen Farbstoffe.

c) X = -NH·CO(S)·NH-.

3517 **DRP. 232 739**
DRP. 232 791
DRP. 232 792



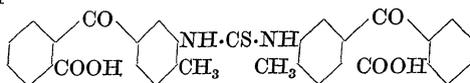
Aus 2-Aminoanthrachinon und Phosgen bzw. Thiophosgen, wenn man den Thioharnstoff herstellen will. Die Produkte sind Küpenfarbstoffe.

3518 **DRP. 281 010**

Den aus 3-Aminobenzoyl-o-benzoesäure und Phosgen erhaltbaren Harnstoff mit 6 T. Monohydrat 1½ St. auf 80°—90° erhitzen, mit Eis fällen, Niederschlag mit Sodalösung reinigen, trockenes Produkt mit Nitrobenzol auskochen. — Nach

3519 **Zus.**
DRP. 282 920
 E. P. 12 237/14
 F. P. 470 562

erhält man ebenso die entsprechenden Thioharnstoffe, die sich im Gegensatz zu den Harnstoffen schwer verseifen, so daß man sie rein und in guter Ausbeute isolieren kann. Man erhitzt z. B. den aus 3-Aminobenzoyl-o-benzoesäure mit Schwefelkohlenstoff in Pyridin erhaltenen Thioharnstoff



mit schwachem Oleum oder Schwefelsäure auf 110°, gießt nach wenigen Minuten auf Eis, filtriert und wäscht neutral. Küpenfarbstoff, ebenso die Produkte der **DRP. 234 922** und **271 745** und zahlreicher vorhergehender Patente ab **DRP. 167 410**.

d) X = -NH·SO₂-.

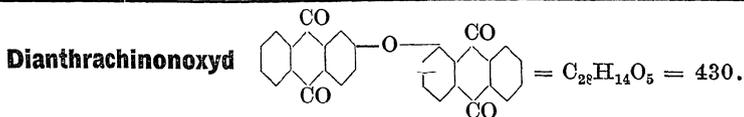
Unsubstituiert 3475

e) X = -O-; (O-CH₂·CH₂-O).

Unsubstituiert 3520
 4 OH-8 OH 3521

3520 **DRP. 216 268**

—
 DRP. 158 531
 Ann. 350, 83
 Ber. 38, 2211
 DRP. 180 157



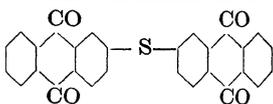
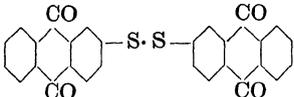
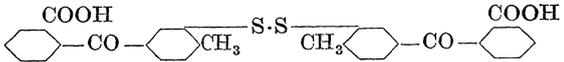
10 T. 1-Chloranthrachinon + 10 T. 2-Oxyanthrachinon in 100 Vol.-T. Nitrobenzol + 10 T. entwässertes Acetat + 2 T. Kupferpulver 8 St. unter Rückfluß kochen und heiß filtrieren. Kalt kristallisiert die Substanz aus. Leicht nur in Eisessig oder Nitrobenzol (braun) und in Schwefelsäure (goldgelb) löslich. — Oder:

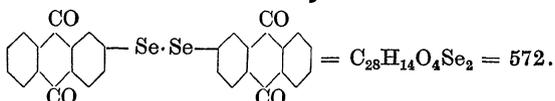
3521 **DRP. 283 482**
 E. P. 24 347/14

253 T. 1-Nitroanthrachinon, 138 T. Kaliumcarbonat und 1700 T. Nitrobenzol auf 180°—200° erhitzen, das 1, 1'-Dianthrachinonoxyd von geringen Mengen 1-Oxyanthrachinon durch Kristallisation aus 1, 2-Dichlorbenzol trennen. Farblose Nadeln, Sch.-P. über 330°. — Ebenso **4, 8-Dioxy-14, 18-dianthrachinonoxyd** aus Dinitroanthrachinon.

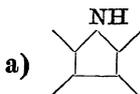
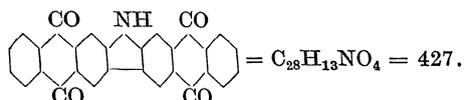
f) X=—S— und —S.S—.

Unsubstituiert 3522
Disolenid 3151, 3529

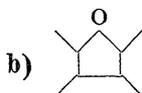
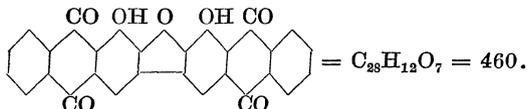
3522	DRP. 255 591	<p>Anthrachinonsulfid  = C₂₈H₁₄O₄S = 446.</p> <p>1 T. 2-Chloranthrachinon, 1 T. Kaliumxanthogenat und 10 T. Amylalkohol 6 St. sieden, das gebildete Sulfid filtrieren und aus Xylol umkristallisieren. Orangefelbe Kristalle vom Sch.-P. 275°—276°; in Schwefelsäure violettrot löslich. Küpenfarbstoff.</p>
3523	DRP. 249 255 und Zus.	<p>Dianthrachinonylsulfide erhält man ferner durch Kondensation der 1-(2-)Anthrachinonylmercaptane mit aliphatischen oder aromatischen Halogenkörpern. Man erhitzt z. B. 24 T. 2-Mercaptoanthrachinon mit 25,8 T. 1,5-Chloraminoanthrachinon in 300 T. Sprit und 15 T. Natronlauge (40°) einige Stunden unter Druck auf 130°. Die Körper sind Küpenfarbstoffe.</p>
3524	DRP. 259 560	
3525	DRP. 274 357	<p>Dianthrachinonylthioäther.</p> <p>Farbstoffe, erhaltbar durch Kochen von 11 T. Anthrachinon-2-mercaptannatrium und 10 T. 1-Chloranthrachinon oder 15 T. 1-Benzoylamino-4-chloranthrachinon usw. (weitere Komponenten in einer Tabelle der Schrift) in 100 T. Naphthalin nach Zugabe von 0,2 T. Kupferchlorür oder 0,1 T. Kupferbronze. Aus der 100° heißen Schmelze werden die Produkte mit Pyridin abgeschieden. — Nach</p>
3526	DRP. 254 561	<p>erhält man die Thioäther aus Anthrachinonmercaptanen durch Erhitzen evtl. mit H₂S-entziehenden Mitteln.</p>
3527	DRP. 247 412 DRP. 204 772 DRP. 206 536 DRP. 208 640 DRP. 212 857	<p>Dianthrachinonyldisulfid</p> <p> = C₂₈H₁₄O₄S₂ = 478.</p> <p>225 T. 4-Chlordiphenylketon-2'-carbonsäure [3082] als Na-Salz mit 450 T. Natriumsulphydratlösung (= 134 T. NaSH) 4 St. im Rührautoklaven auf 170° erhitzen, kalt verdünnen, mit Salzsäure fällen, aus Soda umlösen, eindampfen und das Na-Salz der 4-Mercaptodiphenylketon-2'-carbonsäure in alkalischer Lösung mittels durchgeleiteter Luft (mehrere Stunden) in die Disulfidcarbonsäure überführen. 10 T. dieses Disulfides mit 100 T. Schwefelsäure (66°) 1½ St. auf 150° erhitzen, das Anthrachinon-2, 2'-disulfid filtrieren, mit schwach verdünnter Natronlauge auskochen und mit einer Lösung von 76 T. Bisulfidlösung (38°) und 70 T. Natronlauge (40°) in 200 T. Wasser 4 St. unter Rückfluß kochen, filtrieren und mit Salzsäure das Anthrachinon-2-mercaptan fällen (identisch mit [3143]). — Oder: Diazo-3-amino-4-methyldiphenylketon-2'-carbonsäure [3208] in Lösung mit Natronlauge neutralisieren, unter guter Kühlung in eine Lösung von 110 T. Schlippe's Salz in 500 T. Wasser eingießen, wobei die Flüssigkeit stets alkalisch sein soll, ansäuern, das filtrierte Rohprodukt zur Entfernung der Antimonverbindung in Ammoniumcarbonatlösung lösen, filtrieren, im Filtrat das 4-Methyldiphenylketon-2'-carbonsäuredisulfid mit Salzsäure fällen und wie oben mit</p> <p></p>
3528	DRP. 292 457	<p>Die Suspension von 1 T. Anthrachinonsulfochlorid bzw. -sulfinsäure in 10 T. Sodalösung (10%) in der Kälte allmählich mit 1 T. Hydro-sulfit versetzen, langsam auf 50° erwärmen und nach einigen Stunden das Anthrachinon-1, 1-disulfid abscheiden.</p>

3529 **DRP. 264 941****Dianthrachinonyldiselenid**

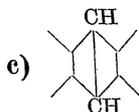
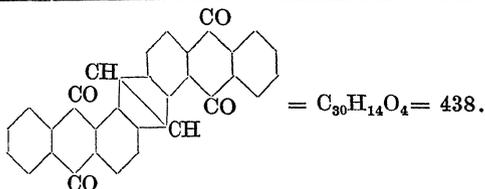
Wie [3151] aus negativ substituierten Anthrachinonderivaten mit Alkaliseleniden oder Polyseleniden.

3. Durch Ringe verbunden.3530 Anm. F. 35 172,
Kl. 22 b
25. 9. 12
Höchst**Anthrachinoncarbazolderivat**

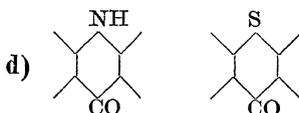
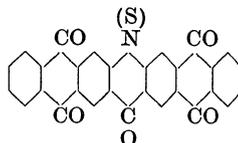
Aus 8, 11-Diamino-7, 12-dianthrachinonyl mit sauren oder neutralen Kondensationsmitteln. Nicht identisch mit dem nach E. P. 28 874/1911 erhaltenen Produkt aus Carbazol, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid (Ringschluß der Carbazoldiphthaloylsäure mit konz. Schwefelsäure) [1937], [3565].

3531 **DRP. 274 783**—
DRP. 274 784**Anthrachinonfuranderivate**

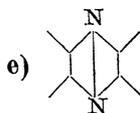
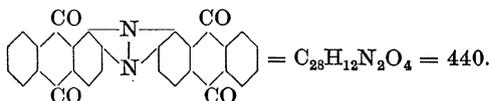
5 T. Tetraoxydianthrachinonyl (aus Alizarin, Hypochloritlösung und Ätzkali) [3499] mit 50 T. wasserfreiem Zinkchlorid 2 St. auf 310°—325° erhitzen. Schmelze mit stark verdünnter Salzsäure auskochen, Rückstand absaugen, trocknen. Aus siedendem Nitrobenzol gelbbraune Nadeln. — Das Dioxydianthrachinonylenoxyd ist Küpenfarbstoff.

3532 **DRP. 199 756**A. P. 893 507
E. P. 16 632/05
F. P. 355 100—
Ber. 8, 676;
43, 1001**Anthraflavon**

50 T. 2-Methylantrachinon mit 200 T. Ätzkali und 200 T. Sprit auf 150°—170° erhitzen, in Wasser gießen, kochen, zur Oxydation von gebildeter Hydroverbindung etwas Natriumhypochlorit oder besser schon während des Kochens der Spritlösung 10—20 T. Salpeter zusetzen. Aus Nitrobenzol goldgelbe Krystalle vom Sch.-P. über 360°. — Dasselbe Endprodukt entsteht auch beim 1-stündigen Erhitzen von ω -Mono- oder -Dichlor-2-methylantrachinon oder ω -Monobrom-2-methylantrachinon mit 4 T. Ätzkali und 1 T. entwässertem Natriumacetat auf 170°—180°. Mit Oleum tritt Sulfierung und Farbstoffbildung ein.

3533 **DRP. 269 800****Anthrachinonacridone und -thioxanthere**

Küpfenfarbstoffe aus 1-Cyan-2-bromanthrachinon (9,4 T.), 67 T. 1-Aminoanthrachinon, 150 T. Nitrobenzol und 3 T. Na-Acetat unter Rückfluß in 15—30 Min., und folgende Kondensation des Nitrils zum Acridon durch $\frac{1}{4}$ -stündiges Erhitzen mit der 10-fachen Menge 96%iger Schwefelsäure [3620—3625].

3534 **DRP. 172 684**Ber. 36, 3410;
36, 3442**Anthrachinonazine**

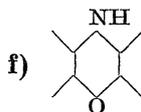
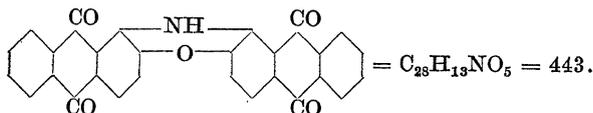
1 T. 2-Anthramin + 5,6 T. Ätzkali + 4 T. Ätznatron 3 St. bei Luftabschluß unter käftigem Rühren auf 220°—230° erhitzen, die dunkle Schicht von der Schmelze abheben und das Produkt (Muttersubstanz des Indanthrens) aus Nitrobenzol umkrystallisieren. — Vgl. auch die Bildungsweise nach **DRP. 232 526** zur Herstellung von **Pheno-** bzw. **Naphthroanthrachinonazinen** durch Oxydation von Anthrachinonyl-o-arylendiaminen.

3535 **DRP. 167 255**

F. P. 343 608

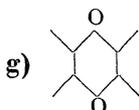
DRP. 158 474

20 T. 1, 3-Dibrom-2-aminoanthrachinon mit 200 T. Nitrobenzol, 10 T. entwässertem Acetat und 1 T. Kupferchlorid 24 St. auf 150° erhitzen, die Krystalle des Zwischenproduktes heiß absaugen und mit heißem Nitrobenzol, dann Sprit, dann heißem Wasser waschen. Schwer in organischen Lösungsmitteln, leicht (braun) in Oleum (40%) und Schwefelsäure löslich. Gibt beim Kochen mit Anilin oder Chinolin ein Hydroazin (Farbstoff).

3536 **DRP. 153 517****Anthrachinonoxazine**

10 T. 1-p-Toluido-2, 4-dioxy-3-bromanthrachinon (Kondensationsprodukt von p-Toluidin und 2, 4-Dibromxanthopurpurin in alkoholischer Lösung) mit 100 T. hochsiedendem Erdöl 3 St. auf 200° erhitzen, kalt absaugen und aus Pyridin umkrystallisieren. Das gleiche Produkt erhält man bei Ersatz des Erdöles durch Natriumacetat (allein oder mit Eisessig) oder durch Anilin.

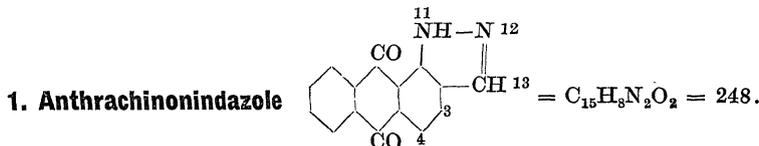
3537	DRP. 266 945	100 T. 1-Chloranthrachinon, 50 T. 2-Brom-1-aminoanthrachinon, 500 T. Nitrobenzol, 50 T. entwässertes Acetat und 1 T. Kupferacetat 24 St. unter Rückfluß kochen und das Produkt mit Wasser, dann mit Sprit waschen. Aus Chinolin braunviolette Krystalle, die in Schwefelsäure grün, in Nitrobenzol violettrot (gekocht rotviolett), in Anilin blau (heiß violett) löslich sind. — Ebenso das Oxazin aus 1, 5-Diamino-2, 6-dibromanthrachinon [3367]. Sulfuriert geben die Körper Küpenfarbstoffe. — Nach]
3538	DRP. 266 946 DRP. 273 444	erhält man das Anthrachinon-N-1, 1'-oxazin selbst einfach durch mehrstündiges Kochen von 27 T. 1-Nitro-2-oxyanthrachinon, 22 T. 1-Chloranthrachinon und 22 T. Kupferpulver in 500 T. Nitrobenzol. — Oder: 10 T. 2-Methoxy-8, 13-dianthrimid (aus 1-Chloranthrachinon und 1-Amino-2-methoxyanthrachinon) mit 30 T. kryst. Borsäure und 100 Vol.-T. Schwefelsäure (66°) 1 St. auf 170°—180° erhitzen. Schmelze wird grün, Schwefeldioxyd entweicht. Mit Wasser verdünnen, abgeschiedene blaugüne Borsäureverbindung durch Kochen in das rotviolette Oxazin [3537] überführen.
3539	Anm. J. 15 138, Kl. 22 b 2. 10. 13 Junghanns	Dibrom-2-aminoanthrachinon + Dibrom-2-oxyanthrachinon mit einem säurebindenden Mittel und Kupfersalz in indifferenten Lösungsmitteln kondensiert gibt Dibromdianthrachinonyloxazin .



3540	DRP. 293 660	Dianthrachinonylendioxyde: Küpenfarbstoffe aus o-Nitrooxyanthrachinon durch alkalische Kondensation unter Abspaltung von 2 Mol. salpetriger Säure.
------	---------------------	---

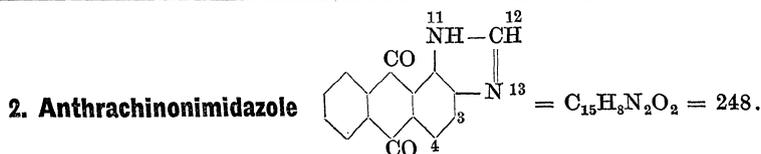
V. Anthrachinon und Ringe geschlossen verbunden.

a) Chinongruppen unverändert.



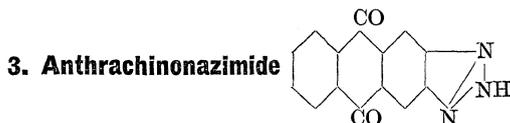
Unsubstituiert 3541
4 Cl 3541

3541	DRP. 269 842	Diazosulfat aus 2 T. 1-Amino-2-methylanthrachinon mit 100 T. Wasser sieden, den Niederschlag filtrieren und aus Schwefelsäure oder Nitrobenzol + Pyridin umkrystallisieren. Gelbe Krystalle, die in Schwefelsäure rot löslich sind. — Ein ähnliches Produkt gibt 1-Amino-2-methyl-4-chloranthrachinon [3305, 3406, 3418, 3460]. — Arbeitet man wie oben, jedoch unter Pyridinzusatz, in der Kälte und extrahiert man das Produkt mit siedendem Eisessig und fällt die von dem obigen schwerlöslichen Indazol filtrierte Lösung mit Wasser, so erhält man anscheinend ein Isomeres mit anderen Lösungsfarben vom Sch.-P. 260°.
------	---------------------	---



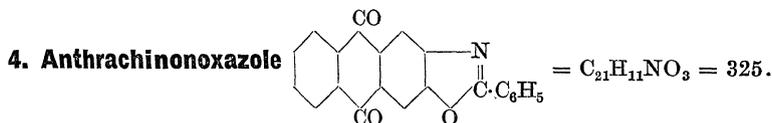
12 CH ₃	3543	12 C ₆ H ₅	3544
12 OH	3542	11 C ₆ H ₄ -CH ₃ -12 C ₆ H ₅	3547
12 CH ₃ und CH ₃	3546		

3542	DRP. 238 981 F. P. 432 279	1 T. 1, 2-Diaminoanthrachinon mit einer Lösung von überschüssigem Phosgen in Nitrobenzol erhitzen und das 12-Oxyanthrimidazol aus Chinolin umkrystallisieren. Feine, in Schwefelsäure gelb, in Oleum (66%) rot, in wässrigem Alkali orangefarbig lösliche Nadeln. — Ähnliche Produkte erhält man aus 1, 2-Diaminoanthrachinon und Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid, ferner aus 2, 3-Diaminoanthrachinon und Ameisensäure. Das genannte, mit Essigsäureanhydrid durch $\frac{1}{4}$ -ständiges Erwärmen auf 60° erhaltene Produkt (in heißes Wasser gießen, filtrieren, im Filtrat die Base mit Ammoniak fällen und aus Pyridin umkrystallisieren) wird nach
3543	Zus. DRP. 238 982	auch aus 1, 2-Diaminoanthrachinon und Paracetaldehyd in schwefelsaurer (66%) Lösung bei 40°—50° Schlußtemperatur dargestellt, es ist 12-Methylanthrimidazol . — Nach
3544	Zus. DRP. 247 246	erhält man ähnliche Körper aus 1, 2-Diaminoanthrachinon und Benzal- oder Benzotrichlorid. — So entsteht Anthrachinon-12-phenylimidazol durch Erhitzen von 7 T. 1, 2-Diaminoanthrachinon, 8 T. Benzyl-(oder 15 T. Benzotri-)chlorid und 5 T. Acetat in 15—20 T. Nitrobenzol auf 150° bis 180°. — 12-Dimethyl-1, 2-anthrimidazol gewinnt man nach
3545	DRP. 264 290	Z. B.: 1 T. 1, 2, 4-Triaminoanthrachinon und 10 T. Aceton (Benzophenon, Acetophenon) + 0,1 T. Chlorzink, 1 St. unter Rückfluß sieden und das krystallinische Produkt aus Nitrobenzol umkrystallisieren. In Schwefelsäure rot, in Nitrobenzol oder Pyridin rotgelb löslich. Sulfuriert sind die Produkte Küpenfarbstoffe.
3547	DRP. 298 706	5 T. 1-Chlor-2-acetaminoanthrachinon [8192] in 15 T. Amylalkohol mit 15 T. p-Toluidin, 2 T. Kaliumacetat und 0,2 T. Kupferacetat 6 St. kochen. Produkt mit 100 T. Sprit auskochen, kalt absaugen, den mit Sprit und Wasser gewaschenen Rückstand aus Chlorbenzol umkrystallisieren. Citronengelbe Nadeln des 11-p-Tolyl-12-methyl-1, 2-anthrachinonimidazols vom Sch.-P. 236°. — Ist ebenso wie das Produkt aus 1, 3-Dibrom-2-benzoylaminoanthrachinon sulfuriert ein Wollfarbstoff.



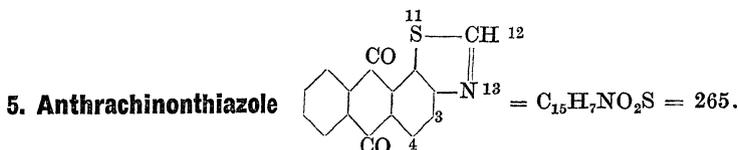
Unsubstituiert 3548

3548	DRP. 254 745	1 T. 1, 2-Diaminoanthrachinon in 10 T. Schwefelsäure (66%) lösen, auf 15 T. Eis gießen, in die erhaltene Sulfatpaste bei 0°—10° die Lösung von 0,5 T. Na-Nitrit in 2 T. Wasser fließen lassen, 3 St. rühren, abgeschiedenes Azimid aus Anilin umkrystallisieren. Gelbliche Nadeln in Schwefelsäure und organischen Lösungsmitteln gelblich löslich.
------	---------------------	---



4 NH·CO·C₆H₅—12 C₆H₅ 3549
12 C₆H₅ 3554

3549	DRP. 286 093 DRP. 286 094	20 T. Dibenzoyl-1, 4-diaminoanthrachinon in 150 T. Nitrobenzol suspendieren, allmählich bei 50° 15 T. Salpetersäure (1,52) zuzufügen lassen, einige Stunden auf 95° erwärmen, filtrieren, Produkt in der 20-fachen Nitrobenzoldmenge lösen, das beim Erkalten ausgeschiedene Nitrodibenzoyl-1, 4-diaminoanthrachinon entfernen, aus den Laugen durch Konzentration das in orangefarbenen Nadeln krystallisierte 4-Benzoyl-amino-1, 2-anthrachinon-μ-phenyloxazol vom Sch.-P. 298° abscheiden. Mit Schwefelsäure erwärmt, resultiert unter Abspaltung der Benzoylgruppe das aus Nitrobenzol in dunkelvioletten Nadeln krystallisierende Aminoderivat vom Sch.-P. 360°. Man kann auch in Eisessiglösung arbeiten und mit Bleisuperoxyd oxydieren. Ferner erhält man diese Oxazole durch Kondensation von Benzoylamino-o-nitroanthrachinon mit kondensierenden Mitteln (calc. Soda) unter Abspaltung von salpetriger Säure.
------	--	---



12 C ₆ H ₅	3552
Doppelmolekül	3553
Isoselenazol	3151, 3555

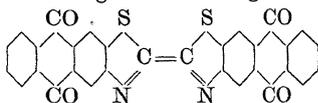
3550 DRP. 229 165 104 T. **Benzyliden-2-aminoanthrachinon** (aus Benzaldehyd und 2-Aminoanthrachinon) mit 22 T. Schwefel bis zum Aufhören der H₂S-Entwicklung auf 220°—230° erhitzen, gepulverte Schmelze mit Chlorbenzol extrahieren, das rückbleibende Produkt ist ein Farbstoff. — Ebenso aus den **Benzyl-2-aminoanthrachinonen** (erhältbar aus 2-Aminoanthrachinon und Benzylchlorid in siedender Nitrobenzollösung) usw.

3551 DRP. 253 089 Anthrachinondihydrothiazole.

Die Suspension von 1 T. 1-Aminoanthrachinon-2-mercaptan in je 10 T. Sprit und Aceton mit Salzsäuregas sättigen, Lösung im Wasserbade auf 1/3 des ursprünglichen Volumens eindampfen. Dunkle Nadeln in Schwefelsäure rein blau löslich.

3552 DRP. 264 943 120 T. Naphthalin, 20 T. 2-Aminoanthrachinon, 20 T. Schwefel und 40 T. Benzotrichlorid 2—3 St. sieden, auf 110°—120° abgekühlt mit 420 T. Toluol versetzen, **12-Phenylanthrachinonthiazol** kalt filtrieren, mit Toluol waschen und trocknen. — Auch aus 1-Mercapto-2-aminoanthrachinon und Benzaldehyd oder Benzoylchlorid erhaltbar. Die substituierten Thiazole sind Küpenfarbstoffe. — Vgl. Anm. F. 33 866. Kl. 22 b, Elberfeld.

3553 Die doppelmolekularen Verbindungen der Konfiguration



erhält man nach

DRP. 280 882
und **Zus.**

DRP. 280 883
A. P. 1 126 475
E. P. 21 027/13
F. P. 471 117

aus 1-Chlor-2-acetaminoanthrachinon und derselben Menge S (Naphthalin als Lösungsmittel) aus Nitrobenzol in Krystallen vom Sch.-P. über 350°. Die Körper werden auch erhalten z. B. aus 2-Aminoanthrachinon-1-mercaptan (Alkalisalz) in Trichlorbenzollösung mit Oxalylehlorid, und sind dann schon Farbstoffe. — Vgl. **DRP. 311 906: C-Phenyl-1,2-anthrachinonthiazol** aus 1-Benzoylamino-2-bromanthrachinon und Na-sulfit; ähnlich **C-Methylanthrachinon-2,1-thiazol**.

3554 DRP. 252 839 Anthrachinonoxazole und -thiazole.

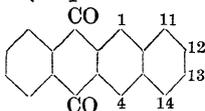
DRP. 238 982
DRP. 259 037

Körper, die sulfiert Wollfarbstoffe sind und die man aus o-Amino-oxy- bzw. o-Aminothioanthrachinonen bzw. ihren Arylidderivaten mit Aldehyden erhält.

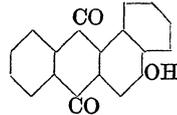
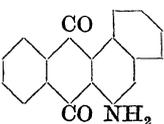
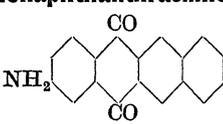
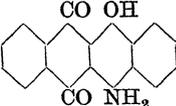
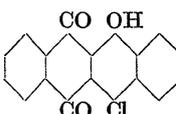
3555 DRP. 264 139 Anthrachinonisoselenazol.

Heilmittel. Aus Anthrachinon-1-selencyanid mit konz. Ammoniak im Autoklaven 4—5 St. bei 120°—160°. Aus Pyridin und Wasser krystallisiert vom Sch.-P. 203°. — Ebenso seine 5-Sulfosäure.

6. Anthrachinonnaphthaline (Naphthacenchinon, Naphthanthrachinon)

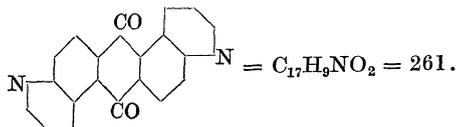
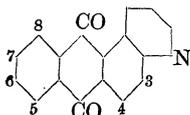
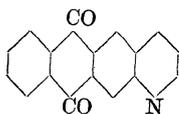


Unsubstituiert	3277	6 Cl(NH ₂) oder 12 Cl(NH ₂)	3559
Hydroverbindung	3556	4 Cl—1 OH	3561
Hal.	3557	4 NH ₂ —1 OH	3560
14 OH	3558	OH—OH	3277
4 OH	2814		

3556	DRP. 181 176	<p align="center">Naphthanthrachinonhydroverbindung.</p> <p>50 T. Naphthanthrachinon in 1000 T. Wasser suspendieren, 350 Vol.-T. Natronlauge (30°) und bei gewöhnlicher Temperatur 56 T. Zinkstaub zugeben, 4—5 St. unter Luftabschluß auf 90° erhitzen, rasch in 200 T. Schwefelsäure (50°) + 200 T. Eis absaugen und die Hydroverbindung filtrieren, waschen, pressen und feucht weiterverarbeiten [3595].</p>
3557	Anm. U. 4195, Kl. 12 o Ullmann	<p align="center">Chlor- bzw. Bromnaphthanthrachinon entstehen aus Naphthanthrachinonsulfosäuren mit Halogen oder halogenabspaltenden Mitteln. Gelbe Nadeln vom Sch.-P. 231° bzw. 225°.</p>
3558	DRP. 134 985	<p align="center">Oxynaphthanthrachinon  = C₁₈H₁₀O₃ = 274.</p> <p>10 T. α-Oxynaphthoylbenzoesäure [2814] mit 50 T. Schwefelsäure (97%) + 10 T. Borsäure auf 120°—140° erhitzen, bis die Schmelze blaurot ist; in Wasser gießen, filtrieren, neutral waschen und trocknen. Aus Toluol rote Nadeln. In organischen Lösungsmitteln schwer, in Nitrobenzol oder Pyridin leichter, in konz. Schwefelsäure blaurot, + Borsäure gelbrot mit Fluorescenz, in Oleum (80%) grünblau, in Alkali schwer rot, in Piperidin + Wasser leichter braunrot löslich. Mit Zinkstaub destilliert resultiert Naphthacen. — Ist auch aus [2814] in einer Operation (10 + 10 + 10 T. in 60 T. Schwefelsäure [97%]) ausführbar. In Wasser gießen, mit Natronlauge die Verunreinigungen extrahieren; das schwerlösliche Na-Salz dissoziiert mit Wasser, freies Chinon bleibt zurück.</p>
3559	DRP. 234 917	<p align="center">Aminonaphthanthrachinone</p> <p>  = C₁₈H₁₁NO₂ = 273.</p> <p>Wie [3209]. — Man erhält je nach der Verarbeitung von Naphthalin und 4-Chlorphthalsäure oder von 2-Chlornaphthalin und Phthalsäure über 4 (5)-Chlorphenylnaphthylketon-2-carbonsäure (aus Eisessig umkrystallisieren, Sch.-P. 175°) bzw. 2-Chlor-naphthylphenylketon-2-carbonsäure (aus Eisessig umkrystallisieren, Sch.-P. 217°—220°) durch Erhitzen mit Ammoniak und Kondensation mit 80—90-prozentiger Schwefelsäure zwei verschiedene Aminonaphthanthrachinone vom Sch.-P. 238° bzw. 182° (aus Xylol umkrystallisiert).</p>
3560	DRP. 183 629 Ber. 86, 2328	<p align="center">Aminooxynaphthacenchinon  = C₁₈H₁₁NO₃ = 289.</p> <p>50 T. Oxynaphthoylbenzoesäure mit der berechneten Menge Diazobenzolchlorid alkalisch kuppeln, den rotbraunen Farbstoff mit Kaliumchlorid als K-Salz aussalzen, trocken als feines Pulver in eine kochende Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure eintragen, nach 1/2 St. die Aminooxynaphthoylbenzoesäure warm filtrieren, waschen, trocknen und gleich weiter 10 T. trocken mit 40 T. Nitrobenzol erhitzen. Rotfärbung und Wasserabspaltung. Wenn diese beendet ist, kalt die blauschwarzen Nadeln filtrieren, waschen und trocknen. In Nitrobenzol, Eisessig, Schwefelsäure blaurot (in letzteren beiden mit gelbroter Fluorescenz) löslich, schwer in organischen Lösungsmitteln. Sch.-P. über 240°.</p>
3561	DRP. 226 230 Anm. U. 4195 Kl. 12 o 23. 10. 11 Ullmann	<p align="center">4-Chlor-1-oxynaphthacenchinon</p> <p> = C₁₈H₉O₃Cl = 309.</p> <p>6 T. kryst. Borsäure in 80 T. Oleum (25%) lösen, die spontane Temperaturerhöhung auf 10° herabmindern, 20 T. 4-Chlor-1-oxynaphthoyl-o-benzoesäure [2818] eintragen, die Lösung auf 70° halten, bis eine Probe überschüssige Sodalösung nicht mehr gelb färbt, in Wasser gießen, den ziegelroten, beim Aufkochen orange gelb werdenden Niederschlag filtrieren und heiß neutral waschen. Aus Benzol gelbrote Nadeln vom Sch.-P.</p>

307°. In Schwefelsäure kirschrot, + Borsäure blaurot mit zinnoberroter Fluorescenz löslich; mit Natronlauge gekocht resultiert ein in Wasser unlösliches, in Sprit bläulichrot lösliches, braunes Na-Salz. Durch Chlorieren von 1-Oxynaphthacenchinon bei 300° scheint ein Isomeres zu entstehen. Man kann auch zuerst ohne Borsäure bei 40° sulfieren, bis eine Probe in Wasser löslich ist, dann Borsäure zugeben, 1 St. auf 90°—95° erwärmen, bis eine sodaalkalische Probe nicht mehr gelb ausläuft, den braunroten Niederschlag der Sulfosäure filtrieren, mit kochendem Salzwasser (3%) waschen. Ziegelrotes, in Wasser gelb lösliches Pulver; gibt in wässriger Lösung mit Soda ein dunkelrotes Di-Na-Salz.

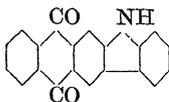
7. Anthrachinon(-di-)chinoline



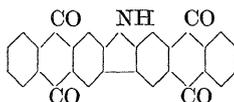
Unsubstituiert 3562, 3563, 3596
 NO₂ 3563
 6 NH₂ 3563, 3564

3562	DRP. 87 334 — Ber. 29, 703	Wie [3007] aus 60 T. Glycerin, 60 T. konz. Schwefelsäure, 36 T. 2-Anthramin (aus 2-Anthrol mit Chlorzinkammoniak) und 26 ¹ / ₂ T. Arsensäure. Sehr ähnlich mit [3007].
3563	DRP. 189 234 — Ann. 241, 349 Ber. 38, 194 DRP. 26 196	100 T. 2-Aminoanthrachinon in 700 T. Schwefelsäure (60°) lösen, kalt nacheinander 87 T. Glycerin (1,25) und eine Lösung von 70 T. Nitrobenzolsulfosäure (aus 35 T. Nitrobenzol und 126 T. Oleum [20%] erhalten) in Schwefelsäure (60°) zufließen lassen, 1 St. auf 140°—150°, dann kurze Zeit auf 170° erhitzen, kalt in Wasser gießen, das abgesetzene Sulfat filtrieren und aus verdünnter heißer Salzsäure, dann aus Benzol umkrystallisieren. — Ebenso wie dieses Anthrachinon-2-chinolin auch die 1-Verbindung. Die Abscheidung erfolgt mit Alkali, da das Sulfat leicht löslich ist. Aus Benzol oder verdünntem Sprit bräunliche Warzen bzw. gelbe Nadeln vom Sch.-P. 169°. Die Sulfosäuren sind gelbe Wollfarbstoffe. — Aus 51 T. 1, 5-Diaminoanthrachinon, 275 T. Schwefelsäure (60°), 64 T. Glycerin und 70 T. Nitrobenzolsulfosäure (aus 34 T. Nitrobenzol) 1 St. bei höchstens 140° erhält man nach Versetzen der verdünnten Schmelze mit Na-Salpeter das Nitrat des Anthrachinon-1, 5-dichinolins , aus dem die Base mit Alkali abgeschieden wird. Sch.-P. 342°. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure. Aus demselben Ansatz, jedoch mit der Hälfte Glycerin und Nitrobenzolsulfosäure erhält man Aminoanthrachinonechinolin .
3564	DRP. 218 476 — Ber. 15, 1787; 18, 1243	10 T. Anthrachinon-1, 2-chinolin [3563] vom Sch.-P. 169° in 150 T. Schwefelsäure (66°) lösen, mit 10 T. rauchender Salpetersäure 2 St. auf 40°—50° erwärmen, kalt in Wasser gießen, neutralisieren, das Nitroprodukt filtrieren und waschen. In verdünnten Säuren und konz. Schwefelsäure leicht gelb, in Alkalien unlöslich. Aus Benzol graue Krystalle vom Sch.-P. 284°. — Ebenso wie dieses 1, 2-Derivat: Mononitroanthrachinon-2, 3-chinolin aus Anthrachinon-2, 3-chinolin vom Sch.-P. 322° [3596], gelblichweißes Pulver, in verdünnten Säuren und organischen Lösungsmitteln schwer löslich, aus Xylol umkrystallisieren, Sch.-P. 305°, und schließlich Nitroanthrachinon-2, 1-chinolin aus Anthrachinon-2, 1-chinolin vom Sch.-P. 185°. [Ann. 201, 349] steht in den Löslichkeits-eigenschaften in der Mitte. Aus Benzol gelbe Nadeln vom Sch.-P. 258°.

8. Anthrachinoncarbazole

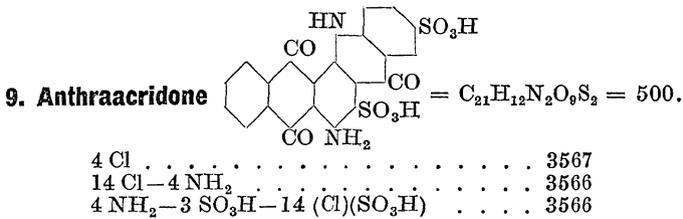


bzw.



Unsubstituiert 3565

3565	DRP. 275 670 — Ber. 44, 1249	100 T. Phthalsäureanhydrid und 42 T. Carbazol in 400 T. H ₂ SO ₄ (80%) 5—6 St. auf 150° erhitzen, in Wasser gießen, sodaalkalisch bei 70°—90° mit Chlorlauge behandeln, bis Lösung und Niederschlag gelb sind. Den Wollfarbstoff aussalzen.
------	---	---

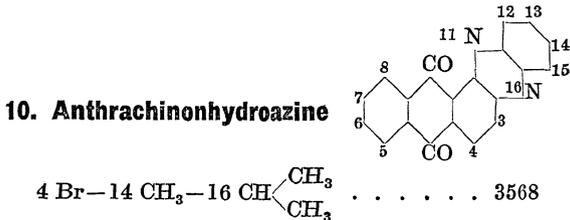


3566 **DRP. 280 712**
DRP. 287 614
DRP. 287 615

Farbstoffe, die man z. B. durch Kondensation von gleichen Teilen β -Naphthochinon-3-carbonsäure und 2-Aminoanthrachinon in Essigsäurelösung und folgende Ringschließung des Anthrachinon- β -anilinnaphthochinons durch Erwärmen mit der 10-fachen Menge Schwefelsäure auf 80°—100° erhält. Oder man kondensiert das Kondensationsprodukt des K-Salzes der 4-Amino-1-p-chlor-o-carboxyanilidoanthrachinon-3-sulfosäure durch Eintragen in die 10-fache Menge Oleum (23%), oder Chlorsulfonsäure bei 25° bzw. 50°—60°, oder schließlich man kocht die durch Behandlung der 4-Amino-1-p-chlor-o-carboxyanilidoanthrachinon-3-sulfosäure mit wasserentziehenden Mitteln erhaltene **Amino-chloranthraacridonsulfosäure** mit der 50-fachen Menge Nitrobenzol oder Trichlorbenzol, läßt erkalten und filtriert das **4-Amino-chlor-2, 1-anthraacridon** ab. — Über **N-Anthraquinonylisatine** und ihre Beziehungen zu den Anthraacridonen siehe DRP. 282 490 und 285 771, vgl. [3625].

3567 **DRP. 272 297**

10 T. **1-Chloranthrachinonyl-2 (o, p)-dichlorphenylketon** (erhalten durch Kondensation von 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid mit m-Dichlorbenzol mittels Aluminiumchlorids), 5 T. p-Toluolsulfamid (oder Sulfiden, Sulfhydraten), 10 T. Na-Acetat, 0,5 T. Kupferoxyd und 100 T. Nitrobenzol 4—5 St. lebhaft sieden, **14-Chlor-2, 1-anthraquinonaeridon** abscheiden. Identisch mit Farbstoffpatent DRP. 245 875. — Ebenso die Thioxanthone [3571].



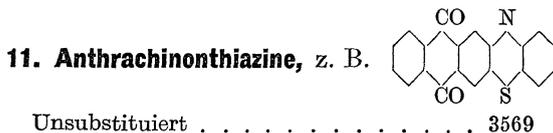
3568 **DRP. 252 529**

N-Acetylanthrachinonhydroazin

$= C_{24}H_{20}N_2O_2Br = 448.$

DRP. 230 005
 Ber. 37, 4531

Durch Kondensation von Aminoarylaminoanthrachinon, jedoch mit Ketonen statt Aldehyden. [Vgl. Farbstoffpat. DRP. 184 391]. — 10 T. 1-p-Tolylamino-2-amino-3-bromanthrachinon, 10 T. Aceton, 5 T. Chlorzink und 100 T. Eisessig kochen, bis die rote Lösung blau ist und bei 60° absaugen. Blaurote Nadeln, die in Schwefelsäure grünblau, in Pyridin blau löslich sind. — Ebensolche Kondensationsprodukte erhält man mit Acetophenon, Isatin usw., bzw. mit 2, 6-Diamino-1, 5-diphenylamino-3, 7-dibromanthrachinon [3534, 3535].

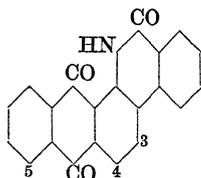


3569 **DRP. 271 947**

299 T. 1-Anilidoanthrachinon mit 675 T. Schwefelchlorür in 1000 T. Nitrobenzol, 24 St. im Wasserbade erhitzen. Je nach Art der Einwirkung verschiedenfarbige Körper mit Kuppeneigenschaften.

Ber. 43, 1730

12. Anthrachinonphenanthridone



$$= C_{21}H_{11}NO_3 = 325.$$

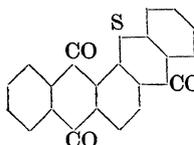
Unsubstituiert	3570
5 Cl	3570

3570

DRP. 236 857
A. P. 1 001 408
E. P. 20 338/10
F. P. 428 645

50 T. 1-Benzoylamino-2-bromanthrachinon (ebenso die 1-Chlor-2-benzoylamino- und die 1, 4-Dibenzoyl-2, 3-dichlorverbindung) mit 10 T. Soda (oder entwässertem Acetat) und 50 T. Naphthalin oder Nitrobenzol einige Stunden kochen, Produkt mit Toluol auskochen und den Rückstand aus o-Dichlorbenzol umkrystallisieren. Sch.-P. 266° bis 267° (bzw. 274°—275°, bzw. über 325°). Auch die Phenanthridone aus 2-Benzoylamino-3-halogenanthrachinon und aus 1, 5-Dichlor-2-benzoyldiaminoanthrachinon schmelzen über 300°.

13. Anthrachinonthioxanthone



$$= C_{21}H_{10}O_3S(C_{21}H_{11}NO_3) = 342 (325).$$

Unsubstituiert	3571
Bromiert	3572
NH ₂	3573

3571

DRP. 216 480
F. P. 402 741

Ber. 48, 539;
50, 1526
DRP. 242 386

Das Kondensationsprodukt von 1-Chlor- oder 1-Bromanthrachinon und Thiosalicylsäure mit der 5-fachen Menge geschmolzenem Chlorzink erhitzen, bis eine verdünnte Probe mit Alkali einen unlöslichen Niederschlag liefert. Schmelze mit heißem Wasser auskochen, filtrieren, den Niederschlag heiß waschen und nacheinander mit verdünnter Natronlauge, Wasser, Spirit und Äther auskochen. Braunes, nur in Schwefelsäure lösliches Pulver vom Sch.-P. über 350°.

3572

DRP. 242 386

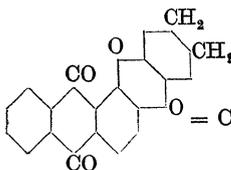
Anthrachinonthioxanthonbromderivate, durch Bromierung des Anthrachinonthioxanthons.

3573

DRP. 231 854

Aminoanthrachinonthioxanthon: Durch Umsetzung von Aminochloranthrachinon mit Thiosalicylsäure und folgende Kondensation mit Chlorsulfonsäure.

14. Anthrachinonäther



$$= C_{16}H_{10}O_4 = 266.$$

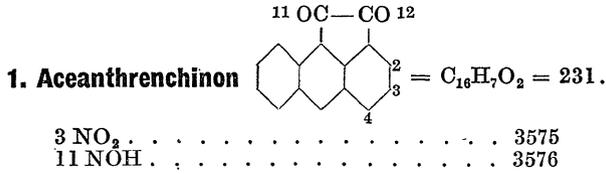
Unsubstituiert	3574
4 NO ₂	3574

3574

DRP. 280 975

Alizarindialkalisalz und Äthylenbromid in Gegenwart halogenwasserstoffsäurebindender Mittel mit oder ohne Zusatz von Kupfer oder Kupfersalzen kondensieren. Die Chlor- und Nitroprodukte sind gelblich, die Aminokörper rot. Küpen in alkalischem Hydrosulfit orangefarbig. — — Ebenso das Kondensationsprodukt aus 30 T. 4-Nitro-1, 2-dioxyanthrachinonnatrium und 60 T. Äthylenbromid. Den Rückstand mit Xylol extrahieren, Lösungsmittel abdunsten, Rückstand mit warmer Natronlauge ausziehen, solange noch etwas in Lösung geht, und aus Xylol umkrystallisieren. Orangegelbe Krystalle in Schwefelsäure orangefarbig löslich, Sch.-P. 297°.

b) Chinongruppen in Reaktion.

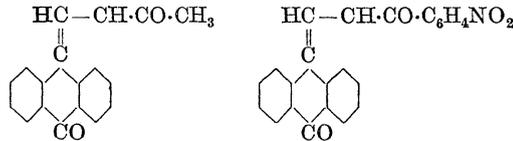


3575 **DRP. 253 762**
 Zusatz zu
 DRP. 205 377
 Ber. 44, 209
 DRP. 206 647
 DRP. 210 813
 DRP. 210 905
 DRP. 211 696
 DRP. 212 870

Nitroaceanthrenchinon: Aceanthrenchinon in schwefelsaurer Lösung mit 1 Mol. Salpetersäure als Mischsäure nitrieren. Aus Eisessig glasige Krystallkrusten; sintert beim Erhitzen. — **Aceanthrenchinon** selbst wird nach Ber. 44, 209 neben Anthroensäure aus Anthracen und Oxalylchlorid mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung gewonnen. —

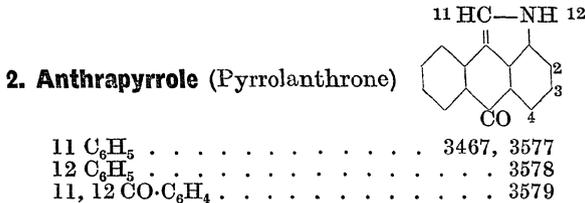
3576 **DRP. 280 839**
 u. **DRP. 282 711**
 E. P. 12 584/13
 F. P. 458 949

Aceanthrenchinonmonoxim erhält man nach
 z. B. aus 232 T. Aceanthrenchinon in Sprintsuspension mit 69,5 T. Hydroxylaminochlorhydrat und 53 T. Soda im Wasserbade. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen wird kalt filtriert. Aus Eisessig Krystalle vom Sch.-P. 251°. Dieses Oxim, selbst schon Farbstoff, gibt mit konz. Schwefelsäure (Eisessig oder anderen Säuren) **Anthracen-1, 9-dicarbonensäureimide** bzw. deren Spaltungsprodukte (Monoamide der Anthracen-1, 9-dicarbonensäuren oder Anthracen-1, 9-dicarbonensäure bzw. deren Anhydride), die ebenfalls Küpenfarbstoffe sind. — Vielleicht hierher gehörige Kondensationsprodukte vom Typus

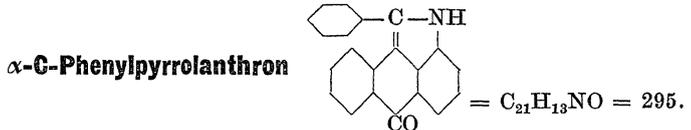


erhält man nach

DRP. 247 187 z. B. aus 100 T. Anthrachinon in 2000 T. konz. Schwefelsäure und 50—60 T. Aceton (Nitroacetophenon usw.) in 1 St. bei 120°—130°. Tiefrote Schmelze in Eiswasser gießen, gelben Niederschlag aus Xylol umkrystallisieren. Sch.-P. 252°. In Eisessig-Schwefelsäure 1 : 1 mit leuchtend roter Fluorescenz löslich.



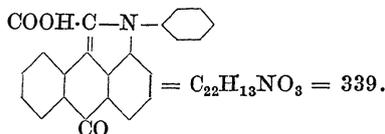
3577 **DRP. 279 198**



22 T. 1-Aminoanthrachinon, 25 T. Phenyl- α -bromessigsäure und 10 T. entwässertes Acetat 2 St. auf 180° erhitzen, kalt gepulverte Schmelze mit Wasser auskochen, dann mit heißer Soda wiederholt extrahieren, das ausgeschiedene **α -Anthrachinonyl-C-phenylglyein** (ziegelrotes Pulver, in Schwefelsäure gelb, in Oleum orangerot, in Alkali dunkelrot löslich, roter Wollfarbstoff) mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid 2—3 St. sieden, Anhydrid abdestillieren, Rückstand mit Sodalösung auskochen, Produkt in Spirit lösen, mit wenig Natronlauge sieden, filtrieren, mit Wasser und Säure fällen. Bräunlichgelbes, in Eisessig rotgelb, stark grün fluoreszierend, in Schwefelsäure gelbbraun lösliches Pulver. Küpt braunrot, ebenso wie das aus 4-Chlor-1-aminoanthrachinon und Phenylbromessigsäure bzw. o-Chlorphenylbromessigsäure erhaltbare Produkt.

3578 **DRP. 280 190**
Zusatz zu
DRP. 270 789

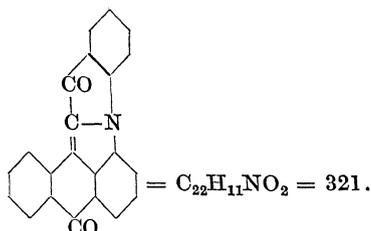
α -Antra-N-phenylpyrrolcarbonsäure



36 T. α -Anthrachinonyl-N-phenylglycin, 400 T. Sprit und 10 T. konz. Schwefelsäure 5 St. unter Rückfluß kochen, 60 T. des dunkelroten α -Anthrachinonyl-N-phenylglycinesters mit 20 T. Ätzkali und 400 T. Xylol unter Druck 2 St. auf 150° erhitzen, Xylol abtreiben, aus der filtrierten Lauge mit Säure das Produkt fällen. In Schwefelsäure violettrot, in Oleum weinrot, sonst schwer mit grüner Fluorescenz löslich. Aus Pyridin krystallisierbar.

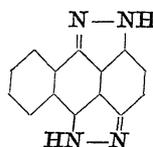
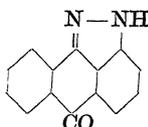
3579 **DRP. 284 208**
A. P. 1 123 390
DRP. 270 790

Isatanthron



40 T. α -Antra-N-phenylpyrrolcarbonsäure [3578] mit 150 T. Chlorsulfonsäure bei 0° 2—3 St. rühren, bis eine alkalische Probe nicht mehr fluoresciert, auf Eis gießen, abgedehntes rotes Produkt mit stark verdünnter Alkalilösung auskochen. Rotbraunes, mit alkalischem Hydrosulfit dunkelblau küpendes Pulver.

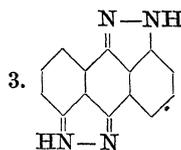
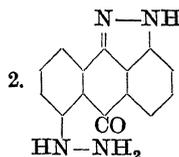
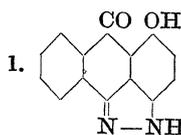
3. Anthrapyrazole



Unsubstituiert	3580
4 OH	3580
5 HN-NH ₂	3580

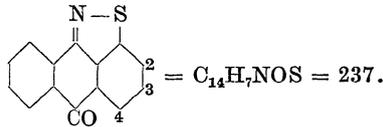
3580 **DRP. 171 293**
DRP. 163 447

Anthrachinonpyrazolderivate



4 T. salzsaures 1-Oxy-4-hydrazinanthrachinon mit 4 T. salzsaurem Anilin und 120 T. Anilin auf 170°—180° erhitzen, bis die blaurote Lösung braungelb wird, kalt mit Sprit oder Benzol waschen, wobei die lockere Anilinverbindung gespalten und das Pyrazolderivat (1.) rein erhalten wird. In Schwefelsäure, ebenso in Natronlauge, gelb mit stark grüner Fluorescenz löslich. — Das Pyrazol (2.) erhält man durch Kochen von 1, 5-Dihydrazinanthrachinon mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure unter Rückfluß in graphitglänzenden Blättern. In Schwefelsäure braunviolett mit ultramarinblauer Fluorescenz löslich. — Pyrazol (3.) erhält man durch 1—2-stündiges Erhitzen von 1, 5-Disulfohydrazinanthrachinon mit Salzsäure (3—5%) unter Druck auf 140°. Das salzsaure Salz absaugen; gibt mit Natronlauge eine rehbraune Base. In Natronlauge, ebenso wie in Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz löslich.

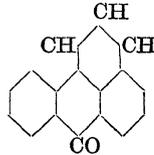
4. Anthrathiazole



Unsubstituiert 3580, 3581
 4 NH₂ 3580

3581	DRP. 216 306 F. P. 408 967	10 T. Anthrachinon-1-mercaptan [3143] mit einer Lösung von 3 T. Schwefel in 30 T. Schwefelnatrium + 100 T. Ammoniak (10%) im Autoklaven 6 St. auf 100° erhitzen, das Produkt filtrieren und aus Pyridin umkrystallisieren. Farblose, in Schwefelsäure gelb mit schwacher Fluoreszenz lösliche Krystalle. — Ebenso entsteht aus 4-Aminoanthrachinon-1-mercaptan DRP. 206 536 u. a. [3143] 4-Amino-1-anthrathiazol , aus Pyridin messinggelbe Blätter, die in Schwefelsäure gelb, + Formaldehyd kirschrot löslich sind. Letzterer Körper kann auch aus dem 1-Rhodan-4-aminoanthrachinon [3149] erhalten werden.
3582	DRP. 217 688	Wie [3581] aus Rhodananthrachinon, jedoch mit 30 T. alkoholischem Ammoniak allein im Autoklaven 3 St. auf 140° erhitzt. Die alkylierten Anthrathiazole sind Farbstoffe.

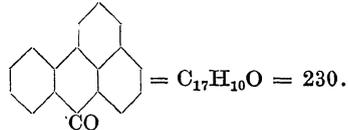
5. Benzanthrone



Unsubstituiert	3583, 3584	Benzanthonacridone	3593, 3598
Halogenisiert	3589, 3590	Benzanthonthioxanthe	3598
COOH	3591	Naphthobenzanthon, Pyranthon, Viol-	
Halogen-carbonsäuren	3592	anthren usw.	3599
8 OH	3594	Pyranthron, Pyranthridone	3600
Naphthanthrachinonbenzanthrone	3595	Dibenzanthon	3602, 3603
Benzanthonchinoline (Halogenderivate)	3596, 3597		

3583 **DRP. 176 018**
 Zusatz zu
 DRP. 171 939
 Ber. 38, 194;
 51, 1082

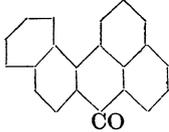
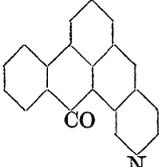
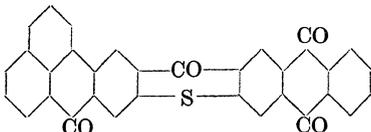
Benzanthranderivate



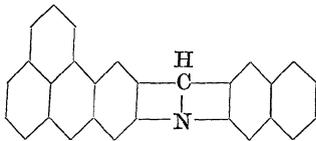
Wie [3494] aus stickstofffreien Anthrachinonderivaten. — Z. B.: 10 T. Anthranol [3038] in 150 T. Schwefelsäure (62°) suspendiert, mit 10 T. Glycerin langsam auf 120° erwärmen; Stürmische Reaktion, Rotfärbung, SO₂-Entwicklung. In Wasser gießen, die olivgrünen Flocken filtrieren und aus Sprit umkrystallisieren, Sch.-P. 170°; in Schwefelsäure orange-rot mit derselben Fluoreszenz löslich. — Ebenso mit 200 T. Glycerin und 50 T. Chlorzink bei 210°—220° oder aus 10 T. Anthrachinon in 400 T. Schwefelsäure (62°), 20 T. Glycerin und 20 T. Anilinsulfat bei 130°—140°. — Anthrachinon-β-sulfosäure und die aus ihr durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhaltene Anthranolsulfosäure geben ähnliche Produkte. — Nach

3584	Zus. DRP. 176 019	gibt auch Anthracen (50 T., 98%) mit 1500 T. Schwefelsäure (62°) und 100 T. Glycerin auf 100°—110° erhitzt ein Gemenge, dessen wasserunlöslicher Teil aus Sprit umkrystallisiert Benzanthon (Sch.-P. 170°) liefert. Auch der in Wasser lösliche Teil kann auf Küpenfarbstoffe verarbeitet werden. — Nach
3585	Zus. DRP. 200 335	wie oben, angewendet auf 2-Methylantranol (erhalten durch Reduktion von 2-Methylanthrachinon mit Zinn und Salzsäure) bzw. 1, 3-Dimethylantranol. Ersteres Benzanthon schmilzt bei 199°, letzteres bei 165°. — Nach
3586	Zus. DRP. 204 354 Ber. 38, 194	kann man das Glycerin durch Dichlorhydrin, Acetin oder Monochlorhydrin ersetzen. Angewendet auf 1- oder 2-Aminoanthrachinon, Anthranol und seine Sulfosäuren, 1-Oxyanthrachinon und Anthrachinon. Die Körper geben mit Ätzalkalien verschmolzen Küpenfarbstoffe.

3587	Anm. G. 30 651, Kl. 12 o 28. 7. 10 Basel	Benzyl-o-benzoensäuren oder die aus ihnen mit Kondensationsmitteln erhaltbaren Anthranole und Glycerin bei Gegenwart von Schwefelsäure zur Reaktion bringen.
3588	DRP. 239 761 — Angew. Chemie 1911, 1844	1 T. Phenyl-1-naphthylketon mit 10 T. Aluminiumchlorid unter völligem Feuchtigkeitsausschluß 2½ St. auf 150° erhitzen, in Eis gießen, roten Niederschlag mit verdünnter HCl, Sprit und Äther waschen. — Ebenso werden Dibenzoyl-1, 1-dinaphthyl (aus 1, 1-Dinaphthyl und Benzoylchlorid), ferner Dibenzoylpyren (neben Tribenzoylpyren aus Pyren, Aluminiumchlorid bei Gegenwart von CS ₂ ; Sch.-P. 155°—157°, in Eisessig leichter löslich als Tribenzoylpyren) und die Abkömmlinge des Phenyl-naphthylketons in Benzanthronderivate übergeführt.
3589	DRP. 193 959 — E. P. 7022/05 Ber. 10, 1213; 11, 181 DRP. 107 721	Benzanthronhalogenderivate C ₁₇ H ₉ OBr = 309. Halogenisieren der fertigen Benzanthrone. Das Produkt ist von jenem des [E. P. 7022/05], das von halogenisierten Anthrachinonen ausgeht, völlig verschieden. — Z. B.: 25 T. Benzanthron in 500 T. Eisessig lösen, bei 80° langsam 80 T. Brom-Eisessiglösung (25%) zugeben, auf 90°—100° erwärmen, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufhört, kalt absaugen und das grüne Pulver aus Sprit umkristallisieren. Gelbe Nadeln des Monobrombenzanthrons , Sch.-P. 170°. In Schwefelsäure kirschrot, in Oleum rot mit schwacher, gelbbrauner Fluorescenz löslich. — Ebenso werden mit Variationen, z. B. direktes Eintragen in Brom oder in wässriger Lösung, mit Chlor, Sulfurylchlorid, Kaliumchlorat usw. auch Monochlor-, Dibrom- und Dichlorbenzanthrone erhalten.
3590	DRP. 205 294 Zusatz zu DRP. 181 176 und DRP. 176 018 A. P. 809 894 F. P. 349 531, 3. Zus.	Wie [3596, 3588—3588] angewendet auf 2-Chloranthrachinon, 1-Chlor-2-methylantrachinon, Dibromanthrachinon (erhalten aus Tetrabromanthracen durch Oxydation mit Chromsäure) und Dichloranthrachinonsulfosäure (erhalten durch Chlorieren von Anthrachinon-2-sulfosäure in schwefelsaurer Lösung) mit Glycerin, Schwefelsäure und Anilinsulfat nach [3594].
3591	DRP. 254 023	Benzanthroncarbonsäuren C ₁₈ H ₁₀ O ₃ = 274. Anthrachinon-2-carbonsäure reduzieren und mit Glycerin bei Gegenwart von Schwefelsäure kondensieren oder: 10 T. Terephthalyl-o-benzoensäure (aus Terephthaloyl-o-benzoensäure durch Reduktion; Ann. 309, 115) in 300 T. 76° warme Schwefelsäure (90%) eintragen, nach 10 Min. 15 T. Glycerin zugeben (Temperatur steigt auf 90°), 30—45 Min. auf 100°—120° erwärmen, bei 50° in Wasser gießen und den Niederschlag filtrieren; bräunlichgelbes Pulver, aus Nitrobenzol gelbe Nadelchen, die in Schwefelsäure gelb, mit grüngelber Fluorescenz löslich sind. Benzanthroncarbonsäure löst sich in Schwefelsäure gelbrot. — Nach
3592	DRP. 250 091	werden Derivate, z. B. Benzanthron-o-halogen-carbonsäuren analog aus den über die o-Halogen-toluylo-benzoensäuren erhältlichen o-Halogen-anthrachinon-carbonsäuren gewonnen. Halogen-toluylo-benzoensäure stellt man dar durch Kondensation von Phthalsäure und o-Halogen-toluol mittels Aluminiumchlorid oder durch Halogenisierung der p-Toluylo-benzoensäure. Z. B.: p-Toluylo-benzoensäure in 2 T. Brom einrühren, nach 24 St. den Bromüberschuß mit Luft entfernen, das Produkt, mit Wasser angeteigt, mit Bisulfidlösung waschen. Diese Brom-p-toluylo-benzoensäure in alkalischer Lösung mit Permanganat zur Bromterephthaloyl-o-benzoensäure oxydieren, diese mit Schwefelsäure zur o-Bromantrachinon-carbonsäure schließen, 25 T. dieser oder der analogen Chloranthrachinon-carbonsäure in 200 T. Essigsäure (50%) mit 50 T. Zinn und 10 Vol.-T. Salzsäure im Wasserbade reduzieren, den braungelben Niederschlag vom Zinn abgießen, filtrieren, waschen, gut abgepreßt mit 35 Vol.-T. Glycerin und 600 T. Schwefelsäure (+ Wasser auf 90% gebracht) 1 St. auf 90°—100° erwärmen, kalt in Wasser gießen, aufkochen, filtrieren und mit Salzwasser waschen. Aus Nitrobenzol ein grüngelbes Pulver wie [2591]. — Die Halogenbenzanthron-carbonsäuren (z. B. 250 T. Chlorprodukt), mit 165 T. sulfanilsaurem Natrium oder 210 T. 2-Naphthylamin-5-sulfosäure, 550 T. Soda, 96 T. Bicarbonat, 10,6 T. Kupferoxyd und 2000 T. Wasser, 10 St. gekocht, geben nach
3593	DRP. 269 850	braunrote Kondensationsprodukte (in Wasser gelbrot, + Natronlauge bläulichrot löslich), die (mit Essigsäureanhydrid über das Acetyl-derivat) mit konz. Schwefelsäure in Benzanthron-acridone übergehen. Diese sind Küpenfarbstoffe.

3594	DRP. 187 495 Zusatz zu DRP. 171 939 — DRP. 176 018	Oxybenzanthrone $C_{17}H_{10}O_2 = 246$. Wie [3596] angewendet auf Monoxyanthrachinon. — Z. B.: 10 T. 1-Oxyanthrachinon, 250 T. Schwefelsäure (62°), 20 T. Glycerin und 15 T. Anilinsulfat 1 St. auf 150° erhitzen, Schmelze kalt in Wasser gießen und das grüne Pulver aus verdünntem Sprit umkrystallisieren. Sch.-P. 180°. In Schwefelsäure gelb mit moosgrüner Fluorescenz löslich. — Ebenso aus 2'-Oxyanthranol (erhalten durch Reduktion von 2-Oxyanthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak) nach obiger Methode oder mittels Chlorzink: 2-Oxybenzanthron . Aus Sprit + Xylol gelbe Nadeln vom Sch.-P. 291°.
3595	DRP. 181 176 Zusatz zu DRP. 176 018 A. P. 798 104	Naphthanthrochinonbenzanthrone  $= C_{21}H_{12}O = 280$. Wie [3583] mit Naphthanthrachinon. Rohprodukt mit Aceton extrahieren: Zwei Isomere, von denen Benznaphthanthron bei 186°—188° schmilzt. — Ebenso mit [3556] und Naphthanthranol (aus Naphthanthrachinon durch Reduktion mit Zink und Eisessig) oder Naphthanthrachinonhydroverbindung [3556] mit Glycerin in Schwefelsäure oder mit Chlorzink als Kondensationsmittel.
3596	DRP. 171 939	Benzanthronchinoline  $= C_{20}H_{11}NO = 281$. β -Aminoanthrachinone (außer 1, 2-Dioxy-3-aminoanthrachinon) mit Glycerin und Kondensationsmitteln erwärmen. — Z. B.: 18 T. 2-Aminoanthrachinon in 240 T. Schwefelsäure (66°) lösen, 38 T. Eis zugeben, dann mit 16 T. Glycerin auf 155° erwärmen, nach Reaktionsende in Eiswasser gießen, die gelben Flocken (Gemenge von Benzanthron- und Anthrachinonchinolin) filtrieren, das trockene, gelbolivfarbige Pulver (in Schwefelsäure rotbraun mit moosgrüner Fluorescenz löslich) wiederholt aus Toluol und anderen Lösungsmitteln umkrystallisieren und so in die beiden genannten Körper vom Sch.-P. 251° bzw. 322° trennen. Beide geben mit Alkali versetzt molzen den Farbstoff „Cyananthren“. — 2, 6- und 2, 7-Diaminoanthrachinon geben mit Glycerin und Schwefelsäure kondensiert analoge, braunschwarze, in Wasser unlösliche, in Sprit, Eisessig usw. zum Teil rotgelb (ebenso in Schwefelsäure mit gelbgrüner Fluorescenz) lösliche Körper.
3597	DRP. 193 959 Lit. wie [3589]	Benzanthronchinolin-Halogenderivate $C_{20}H_{10}NOBr = 360$. Wie [3589]. — 5 T. Benzanthronchinolin unter Kühlung in 50 T. Brom eintragen, den braunroten Brei nach 24 St. mit Eisessig verdünnen, über Asbest filtrieren, mit Eisessig waschen, das rote BrH-Salz mit verdünnter Natronlauge aufkochen, filtrieren und aus Nitrobenzol, dann aus Xylol umkrystallisieren. Goldgelbe Nadeln des Monobrombenzanthronchinolins vom Sch.-P. 298°. — Ebenso in wässriger Lösung mit Brom 4 St. im Wasserbade auf 80°—90° erwärmen, solange Bromdämpfe entweichen.
3598	DRP. 269 850	Benzanthronthioxanthone  $= C_{32}H_{14}O_4S = 494$. 250 T. Chlorbenzanthroncarbonsäure [3591, 3592], 960 T. 2-Mercaptoanthrachinonpaste (18,5%), 100 T. Ätzkali und 1600 T. Wasser 10 St. unter Rückfluß kochen, verdünnen, heiß filtrieren und das Kondensationsprodukt im Filtrat mit Essigsäure fällen.

Der Ringschluß erfolgt durch 4-stündiges Erwärmen mit Monohydrat auf 120°—125°. — Ebenso die **Benzanthronacidone**, z. B.



aus aromatischen Aminverbindungen (Naphthylamin) und o-Halogenbenzanthronen.

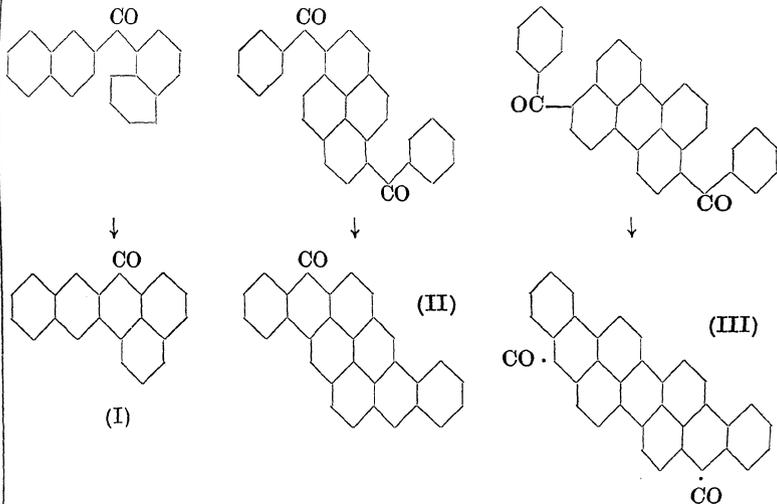
3599

DRP. 239 671

E. P. 16 271/10

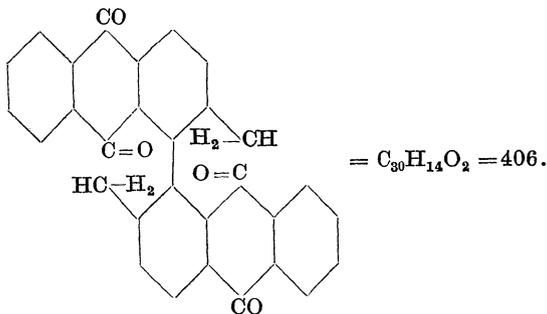
F. P. 418 435

Benzanthronkondensationsprodukte



Aromatische Mono- oder Polyketone mit freier Peri-Stellung zum Ketoncarbonyl mittels Aluminiumchlorid und ähnlicher Kondensationsmittel (Eisenchlorid) kondensieren. — So geben 1 T. Phenyl-1-naphthylketon, mit 10 T. Aluminiumchlorid, im mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Gefäß, 2 1/2 St. allmählich auf 150° erhitzt, nach Aufnahme der Schmelze mit Wasser, Waschen mit verdünnter Salzsäure, Spirit und Äther Benzanthron. — Ebenso geben Dinaphthylketon: **Naphthobenzanthron (I)**; **Dibenzoylpyren: Pyranthron (II)**; **Dibenzoyl-1, 1'-dinaphthyl (aus 1, 1'-Dinaphthyl und Benzoylchlorid): Violanthron (III)** usw. — Darstellung der **Benzoylpyrene**: Pyren und Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung mit Aluminiumchlorid kondensieren, das Rohgemenge mit Methylalkohol extrahieren und den Rückstand aus Eisessig umkrystallisieren, wobei **Tri-benzoylpyren** (Sch.-P. 236°) ungelöst bleibt, während **Dibenzoylpyren** (Sch.-P. 156°) in Lösung geht. — Ebenso aus Pyren und α -Naphthoylchlorid: **Tri- α -naphthoylpyren** (Sch.-P. 218°—219°), das mit 8 T. Aluminiumchlorid, 1 St. auf 155° erhitzt, in **Naphthopyranthron** übergeht. — Vgl. A. P. 1 202 260.

6. Dianhydrodimethyldianthracinonylderivate (Pyranthrene)

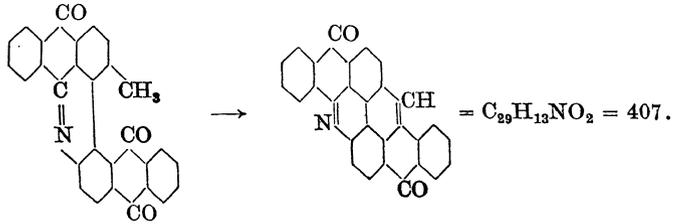


Unsubstituiert 3600

3600 **DRP. 175 067**
E. P. 10 505/06
F. P. 357 239
Ber. 43, 346;
43, 512

Körper vom Typus [3491] für sich oder mit wasserentziehenden Mitteln erhitzen. — Z. B.: 1 T. 2, 2'-Dimethyldianthrachinonyl mit 15 T. Ätzkali und 5 T. Methylalkohol 1—2 St. unter Rückfluß auf 165°—170° (Öltemperatur) erhitzen, Schmelze in Wasser lösen, in die karmoisinrote kochende Lösung Luft einblasen, schwach ansäuern und den braunen Niederschlag filtrieren. Man kann auch ohne Kondensationsmittel auf 350°—380° oder mit 1 T. wasserfreiem Acetat und 10—15 T. Ätzkali auf 220°—250° oder mit 30 T. Chlorzink auf 280° erhitzen, oder mit 30 T. Kalilauge (50%) kochen. — Analoge Körper entstehen aus 4, 4'-Dichlor-2, 2'-dimethyl-1, 1'-dianthrachinonyl und aus 2, 4, 2', 4'-Tetramethyl-1, 1'-dianthrachinonyl, letzteres erhaltbar aus 1, 3-Dimethylanthrachinon durch Nitrieren, Reduzieren, Austausch der Aminogruppe gegen Halogen, Kondensation mittels Kupferpulver.

7. Pyranthridone



Unsubstituiert 3601

3601 **DRP. 307 399**
Ber. 51, 441

1 T. 5-Methyl-3, 4-phthaloyl-3-(CO)-9-benzoylphenanthridin mit der 10-fachen Menge Schwefelsäure (95%) 10 Min. auf 160°—170° erhitzen. Fuchsinrote Schmelze kalt in Eiswasser gießen, Produkt filtrieren. Ähnlich wirken 3 T. Ätzkali und 4 T. Spirit in 2 St. unter Rückfluß bei bei 105°—110° ringschließend; Produkt kristallisiert aus siedendem Chinolin, ist bei 500° noch nicht geschmolzen. Das Ausgangsmaterial erhält man durch Kondensation von 1-Chlor-2-methylanthrachinon und 1-Chlor-2-benzylidenaminoanthrachinon durch Erhitzen mit Kupfer, Behandlung des Produktes mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Kochen der in Wasser gegossenen Masse, solange Benzaldehyd entweicht.

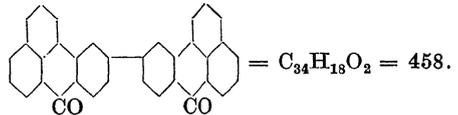
8. Dibenzanthronderivate.

3602 **DRP. 259 370**

In die Lösung von 10 T. Dibenzanthron in 200 T. Schwefelsäure (66°) 200 T. Schwefelsäure von 55° und dann bei 25°—30° eine Lösung von 7,5 T. Salpetersäure (25 T. Schwefelsäure (55°) zutropfen lassen. — Schwarzbraunes, alkaliunlösliches Pulver in Schwefelsäure rotbraun (+ Kupferpulver violettrot) löslich, küpt in Hydrosulfidlösung, Baumwolle wird schwach angefärbt.

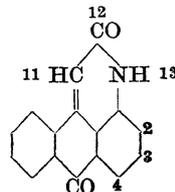
3603 **DRP. 215 006**
DRP. 184 495

Dibenzanthronylen



Wie [3491- 3493] mit Aminobenzanthron erhalten nach [8. Zus. 6435 des F. P. 349 531] durch Reduktion des Nitrobenzanthrons.

9. Anthrapyridone und -pyridanthrone

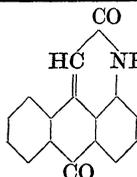


- Unsubstituiert 3604
- Halogenisiert (2, 4) 3604
- 11 Cl 3609
- 2 CH₃ 3606
- 13 CH₃—(Br, Cl, SH) 3609
- 11 COOH 3613
- 4 NH₂(Cl) 3604, 3605, 3613
- 4 NH·CH₃ 3610

11 Cl—4 Br	3609	13 CH ₃ —11 OH	3609, 3611, 3612
11 Cl—Cl	3609	13 CH ₃ —11 SH	3609
4 Cl(Br)—2 CH ₃	3607	12 NH·R(R=C ₆ H ₅ oder Anthrachinonyl)	3614
11 Cl—13 CH ₃	3609	11 Cl—13 C ₆ H ₄ ·CH ₃	3609
2 Br—4 OH	3604		

3604 **DRP. 203 752**

Zusatz zu
DRP. 192 201
E. P. 1678/08
F. P. 372 676,
2. Zus.

Anthrapyridon= C₁₆H₉NO₂ = 247.

20 T. Acetyl-1-aminoanthrachinon in 200 T. Nitrobenzol lösen, mit 5 T. Ätzkalipulver auf 140° erhitzen, bis das Ausgangsmaterial verschwunden ist, kalt mit Salzsäure neutralisieren, das Produkt filtrieren und mit Sprit und Wasser waschen. In Schwefelsäure gelb, mit gelber Fluorescenz löslich. — Ähnlich verhalten sich die Pyridone aus 1-Amino-2- oder -2, 4-mono- bzw. -dibromanthrachinon, 1-Amino-2-brom-4-oxy- und aus 1, 4-Diaminoanthrachinon. — Oder man arbeitet nach

3605

Zus.
DRP. 209 033
E. P. 18 107/08
F. P. 372 676,
4. Zus.

mit Salzen organischer Säuren als Kondensationsmittel. — Z. B.: 10 T. 1-Acetamino-4-chloranthrachinon mit 100 T. Nitrobenzol und 20 T. geschmolzenem Kaliumacetat 10 St. kochen, das Produkt kalt absaugen und mit Nitrobenzol auskochen. Gelbe, sehr schwer lösliche Nadeln des 4-Chlor-1-anthrapyridons. — Aus 10 T. 1-Aminoanthrachinon, 20 T. geschmolzenem Kaliumacetat und 100 T. Essigsäureanhydrid erhält man ebenso Anthrapyridon.

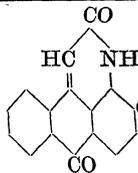
3606

DRP. 247 187

Vermutlich hierhergehörende Körper unbestimmter Konstitution erhält man nach 100 T. Anthrachinon in 2000 T. Schwefelsäure (66°) lösen, mit 50 bis 60 T. Aceton (Acetophenon, m-Nitroacetophenon) 1 St. auf 120°—130° erhitzen, die tiefrote kalte Lösung in Eiswasser gießen und den gelben Niederschlag filtrieren. Aus Xylol orangefarbige Krystalle vom Sch.-P. 252°, die in Schwefelsäure rot, mit roter Fluorescenz löslich sind; die Fluorescenz ist besonders deutlich bei Zugabe von Eisessig (zu H₂SO₄ = 1:1). — Analog reagieren 1- oder 2-Amino- oder -Chlor- oder -2-Methylanthrachinon; die Körper sind verschieden von jenen die durch Einwirkung von Ketonen CH₃-CO-R auf 1-Aminoanthrachinon erhalten werden, ferner auch von den nach **DRP. 192 201** durch Einwirkung alkalisch wirkender Kondensationsmittel auf Acetylverbindungen sekundärer α-Alkyl- und Arylaminoanthrachinone gewonnenen Verbindungen; sie sind sämtlich größtenteils Farbstoffe.

3607

DRP. 212 204
E. P. 16 775/07
F. P. 386 606

2-Methylanthrapyridon= C₁₇H₁₁NO₂ = 261.

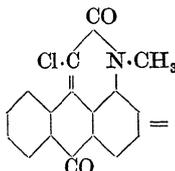
Diacet-1-amino-2-methylanthrachinon (aus 1-Amino-2-methylanthrachinon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, Sch.-P. 203°—206°) 1/2 St. im Ölbad auf 210° erhitzen. Zuerst leichtflüssig, dann dick. Aus Eisessig gelbe Krystalle. In Schwefelsäure gelb mit stark gelbgrüner Fluorescenz löslich. — Ebenso **2-Methyl-4-chloranthrapyridon** und **2-Methyl-4-bromanthrapyridon** aus den entsprechenden Acetaminomethylhalogenanthrachinonen. — Nach

3608

Zus.
DRP. 216 597

reagieren in der 2-Stellung nichtsubstituierte Acetaminoanthrachinone ebenso.

3609

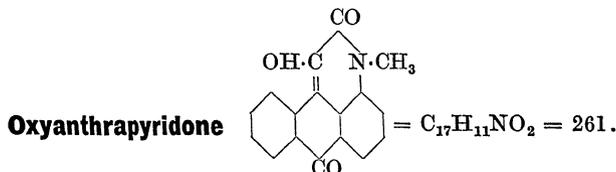
DRP. 264 010**Anthrapyridonderivate**= C₁₇H₁₀NO₂Cl = 296.

In eine Lösung von 10 T. N-Methylanthrapyridon [**DRP. 192 201**] in 100 T. Eisessig bei 80°—90° Chlor einleiten (1 Mol. + etwas Überschuß) und kalt die goldglänzenden Nadeln

des **Chlor-N-methylantrapyridons** filtrieren. Sch.-P. 256°—257°, in Schwefelsäure gelb ohne Fluoreszenz löslich. Das Chloratom ist sehr reaktionsfähig, wird mit alkoholischem Kali gegen OH ausgetauscht; das erhaltene **Oxypyridon** fluoresziert in alkalischen Lösungen grün, das entsprechende **Mercaptopyridon** ist bläulich rot. — Aus 4-Brom-1-N-methylantrapyridon ebenso das **Chlorbrompyridon**, ferner: **Chlor-1 (N)-p-tolylantrapyridon** (aus N-Acetyl-1-p-tolylantrapyridon), **Dichloranthradipyridon** und schließlich aus Anthrapyridon [3604] selbst das aus o-Nitrotoluol in gelben Nadeln kristallisierende, über 300° schmelzende **Chloranthrapyridon**.

3610 **DRP. 201 904** 10 T. p-Bromantrapyridon (erhalten nach DRP. 192 201) mit 100 T. einer 10%igen Monomethylamin-Pyridinlösung 5 St. auf 120° erhitzen. Die roten Krystalle des **4-Methylaminoanthrapyridons** filtrieren. In Chloroform rot mit gelber, in Schwefelsäure nach Borsäurezusatz gelblich mit gelbgrüner Fluoreszenz löslich.

3611 **DRP. 268 793**



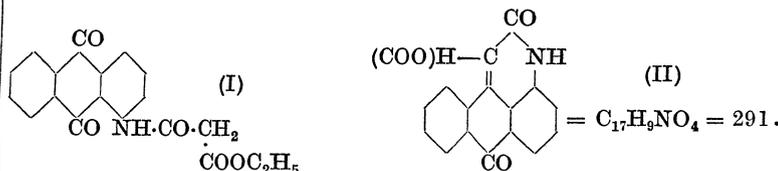
5 T. Chlor-N-methylantrapyridon mit 50 T. alkohol. Kali und 150—200 T. Alkohol 6—8 St. sieden, kalt das rote K.-Salz des Oxypyridons filtrieren, mit Säure zersetzen. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Sch.-P. 280°. In NaOH und in H₂SO₄ gelb mit gelbgrüner Fluoreszenz löslich. Färbt auf Metallbeizen.

3612 **DRP. 284 209** 23 T. 1-Methylaminoanthrachinon in 100 T. Nitrobenzol lösen, bei 160° allmählich 24 T. Phenylsulfonessigsäurechlorid zusetzen, **Phenylsulfonacetyl-α-aminoanthrachinon** durch Verdünnen mit Sprit abscheiden. Sch.-P. 185°. Tauscht beim Kochen mit 40—50 T. Natronlauge und Sprit unter gleichzeitigem Ringschluß zum **Oxymethylantrapyridon** den Phenylsulfonrest gegen Hydroxyl aus.

3613 **DRP. 250 885**

DRP. 223 510

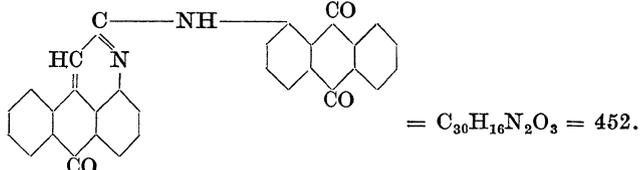
Anthrapyridoncarbonsäuren



100 T. 1-Aminoanthrachinon mit 500 T. Malonester einige Stunden auf 200° erhitzen, kalt mit Sprit aufnehmen, das mit Säuren leicht spaltbare Kondensationsprodukt (I) absaugen und trocknen. Zum Ringschluß 50 T. des gelben Körpers mit 25 T. Natronlauge (40°) und 200 T. Wasser kurz sieden, heiß absaugen, den Rückstand mehrmals mit Wasser auskochen, die vereinigten Laugen kalt mit verdünnter Schwefelsäure fällen, filtrieren, trocknen und aus Nitrobenzol umkristallisieren. Sch.-P. über 300°, rasch erhitzt bei 280° unter Kohlendioxydabspaltung. Die erhaltene Anthrapyridoncarbonsäure (II) (in Schwefelsäure gelb mit schwacher Fluoreszenz löslich) daher rasch zum Schmelzen erhitzen; das erstarrte Produkt ist **Anthrapyridon** [3604]. — 1, 4-Diaminoanthrachinon gibt ebenso wie 1, 4-Aminochloranthrachinon das **4-Aminoanthrapyridon** bzw. **4-Chloranthrapyridon**.

3614 **DRP. 256 297**

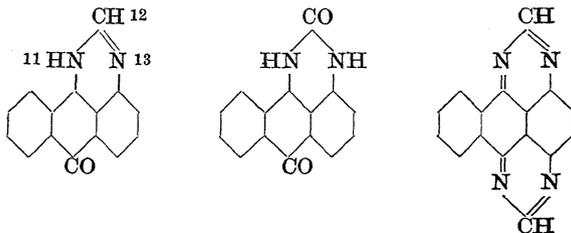
Anthrachinonylaminoipyridanthron



26,5 T. α-Chlorpyridanthron (nach [3604], P-α, γ-oxy-1 (N)-9-pyridanthron mit Phosphorpentachlorid), 22,5 T. 1-Aminoanthrachinon (Anilin usw.), 10 T. Acetat und 260 T.

Nitrobenzol + etwas Kupferjodür einige Stunden sieden, das Produkt filtrieren und mit Sprit waschen. Das 1'-Anthrachinonyl- α -amino-12-pyridanthron ist orangebraun, in Schwefelsäure rot löslich. Sch.-P. über 300°. — Ähnlich aus Anilin das Phenylderivat, dessen Sulfosäure ein gelber Wollfarbstoff ist.

10. Anthrapyrimidine und -pyrimidone



Unsubstituiert 3615 | 2 Br—12 CH₃—4 NH₂ 3616
 4 NH₂ 3615, 3616 | 12 O 3617

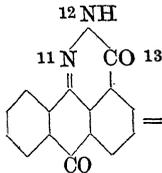
3615 **DRP. 220 314** 10 T. 1, 4-Diaminoanthrachinon + 20 T. Formamid + 40 T. Phenol 1½ St. kochen, warm mit dem gleichen Volumen Sprit verdünnen, die Krystallmasse filtrieren und aus Pyridin umlösen. Gelbbraune Prismen von 4-Amino-1-anthrapyrimidin, in Pyridin gelb mit grüner Fluorescenz, in Schwefelsäure orangerot, + Formaldehyd karmoisinrot löslich. Mit Formamid weitererhitzt entsteht Anthrapyrimidin, das man auch durch Erhitzen von 10 T. 1, 4-Diaminoanthrachinon mit 50 T. Formamid auf 180° direkt erhalten kann. Aus Nitrobenzol kaum gefärbte Nadeln, die in Pyridin farblos, in Schwefelsäure gelb löslich sind. — Oder nach

3616 **Zus. DRP. 225 982** 10 T. 1-Aminoanthrachinonurethan [3229] mit 200 T. Ammoniak (20%) im Rührautoklaven auf 150° erhitzen, filtrieren, waschen und aus Nitrobenzol umkrystallisieren. — Ebenso reagieren die Urethane des 1, 4-Diaminoanthrachinons ([3229] reduzieren), sowie 1-Amino-4-chloranthrachinon [3192]. In letzterem Falle entsteht durch gleichzeitigen Chlorsersatz das 4-Amino-1-anthrapyrimidon. — Aus 1-Acetylamin-2, 4-dibromanthrachinon wird analog 4-Amino-2-brom-1- μ -methylanthrapyrimidin erhalten.

3617 **DRP. 205 035** 10 T. 1-Aminoanthrachinon + 50 T. Urethan + 20 T. Zinkchlorid auf 170°—180° erhitzen, bis das Ausgangsmaterial verschwunden ist. Verdünnen und das 1-Anthrapyrimidon filtrieren. Aus Nitrobenzol goldgelbe Nadeln vom Sch.-P. 280°. Sauer und basisch, sehr schwer löslich, schwacher Farbstoffcharakter. — Ebenso 1, 5-Aminoanthrapyrimidon (aus 1, 5-Diaminoanthrachinon), das in konz. Salzsäure rot, in Schwefelsäure orange mit stark grüner Fluorescenz löslich ist. — Ferner reagieren ebenso: p-Diaminoanthrarufin, Aminobromtolylanthrachinon usw. — Nach

3618 **Zus. DRP. 205 914** entstehen die Pyrimidone auch aus 1-Halogenanthrachinonen mit Harnstoff (Kupferchlorid, Acetat und Nitrobenzol).

11. Anthraisopyrimidone (Anthraketazine) = C₁₅H₈N₂O₂ = 248.

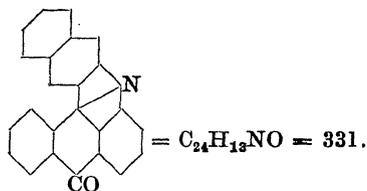
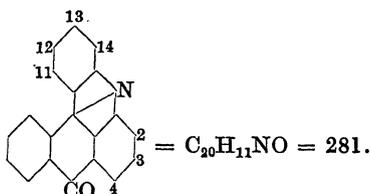


12 C₆H₅(C₆H₄.SO₃H) 3619

3619 **DRP. 230 454** Aus Anthrachinoncarbonsäuren und Hydrazinen. — Man erwärmt z. B. 5 T. Anthrachinoncarbonsäurechlorid in 30 T. Pyridin und 2,4 T. Hydrazinhydrat (50%) unter Schütteln, setzt 2,5 T. Ätznatron in Wasser gelöst zu und fällt die goldgelbe Lösung mit Essigsäure. Fast farblose Blätter, die in Schwefelsäure gelb mit grüner Fluorescenz löslich sind. Aus 25 T. Anthrachinon-1-carbonsäure, 32 T. Phenylhydrazin und 250 T. Eisessig erhält man nach mehrstündigem Sieden (filtrieren, mit Sprit waschen, mit Soda auskochen) gelbe Nadeln des analogen Produktes. Sch.-P. 286°. — Ebenso mit Phenylhydrazin-p-sulfosäure. Dieser Körper löst sich in Schwefelsäure orangefarbig, die Lösung ist im durchfallenden Licht rot.

Ann. 338, 199; 338, 217

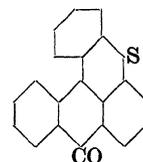
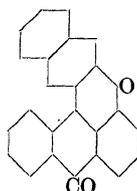
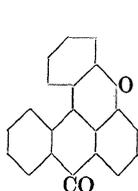
12. Anthraacridine (Anthranaphthacridine) und -acridone.



Unsubstituiert 3620—3625 2 COOH 3621	13 Cl—2 COOH 3621 Diacridone 3462
---	--

3620	DRP. 126 444	1-Alphylidoanthrachinone, z. B. 10 T. 1-p-Toluidoanthrachinon, mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. 200 T. konz. Schwefelsäure, auf 150° erhitzen, bis sich der Farbton nicht mehr ändert. In Wasser gießen, Sulfat mit Ammoniak umsetzen, Base aus verdünntem Spirit umkrystallisieren. Die 1-p-Toluidoanthrachinon-sulfosäure führt zu Farbstoffen.
3621	DRP. 262 469	1 T. 1-Phenylaminoanthrachinon-2-carbonsäure mit 10 T. Schwefelsäure (66°) bei 90°—100° verrühren, bis eine Probe mit Formaldehyd nicht mehr blau wird. Die braune Lösung in Wasser gießen, das Produkt mit verdünnter Sodalösung auskochen (gleichzeitig gebildetes Acridon bleibt ungelöst) und im Filtrat die Acridinanthrachinon-2-carbonsäure mit Salzsäure fällen. In Schwefelsäure rotbraun, in Nitrobenzol usw. schwer braunorange löslich. — 1-p-Chlorphenylaminoanthrachinon-2-carbonsäure gibt ebenso die 1-p-Chloracridinanthrachinon-2-carbonsäure , 1-p-Tolylaminoanthrachinon-2-carbonsäure (aus 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure [3211]; Ber. 17, 891) durch Erhitzen mit p-Toluidin ein analoges Produkt.
3622	DRP. 265 725	45 T. 1-Aminoanthrachinon, 180 T. 2-Naphthol und 50 T. Chlorzink 1 St. bei 200°—220° verschmelzen, mit überschüssiger verdünnter Natronlauge auskochen und den Rückstand aus Pyridin umkrystallisieren. Rotes, krystallinisches Pulver, das in Schwefelsäure eosinrot, beim Stehen oder Erwärmen blau, in Oleum (20%) ebenfalls blau löslich ist. — Ebenso mit 1-Naphthol bzw. mit 1-Amino-4-chloranthrachinon. — Nach
3623	Zus. DRP. 269 749	verläuft die Kondensation des letzteren Körpers mit der 4-fachen Menge 2-Naphthol und dem gleichen Gewicht Chlorzink bei nur 180°—190° (Öltemperatur) anders: Aus der mit Aceton extrahierten Schmelze erhält man nicht ein rotes, sondern ein tiefvioletes, in Pyridin sehr leicht, in Schwefelsäure blau, in Oleum (20%) fuchsinrot lösliches Pulver. Besitzt ein sehr reaktionsfähiges Chloratom. — Nach
3624	Zus. DRP. 272 614	reagieren wie die Aminoanthrachinone auch die arylierten Aminoanthrachinone und die aus ihnen nach [3620] erhaltenen Acridinkörper (aus Xylol gelbe Krystalle vom Sch.-P. 215°, in konz. Salzsäure leicht löslich. Z. B.: 50 T. 1-β-Naphthylaminoanthrachinon (aus Xylol rote Krystalle, in Schwefelsäure (66%) unlöslich), [Farbstoff des DRP. 107 730] oder das Acridinderivat [3620] mit 200 T. 2-Naphthol und 50 T. Chlorzink wie [2622] verschmelzen und aufarbeiten. Das erhaltene Acridin schmilzt bei 215°.
3625	DRP. 286 095	Anthrachinonaeridone , vgl. auch DRP. 272 297, 275 671 u. v. a., sind schon Farbstoffe.

13. Coeroxenderivate



3626	DRP. 186 882	10 T. Erythrooxyanthrachinonphenyläther [3477] mit 200 T. Schwefelsäure (65—70%) 12—18 St. unter Rückfluß auf 160°—180° oder mit dem gleichen Gewicht Chlorzink in essigsaurer Lösung im Salzsäuregasstrom auf 180° erhitzen, wobei die Essigsäure zugleich abdestilliert wird. Die Schwefelsäureschmelze mit der 3-fachen Menge Eiswasser verdünnen, vom unveränderten Äther filtrieren und im
-------------	---------------------	---

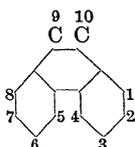
Ann. 348, 210
Ber. 39, 2245
DRP. 158 531
DRP. 164 129

dunkelroten Filtrat die Coeroxoniumbase mit Ammoniak fällen. Wiederholt in Schwefelsäure lösen und mit Ammoniak fällen. Aus Toluol oder Xylol weiße Krystalle. Die Chlorzinkschmelze wird in Sprit gelöst und in Ammoniak gegossen. — In verdünnten Säuren braunrot als Oxoniumsalz, in Schwefelsäure gelblichbraunrot löslich. Die Sulfatlösung + konz. Salzsäure + Eisenchlorid gibt ein rotes Eisenchloriddoppelsalz, das aus Eisessig umkrystallisiert bei 233° schmilzt. — Ebenso das **Naphthocoeroxonium** aus 1 T. Erythrooxyanthrachinon-2-naphthyläther mit 20—30 T. Schwefelsäure (65%) in 8—10 St. bei 165°. Das gebildete Sulfat geht mit Ammoniak in die Base vom Sch.-P. 186°—187° über. — Aus dem 1-Naphthyläther erhält man ebenso das **Isobenzocoeroxonium**.

3627	DRP. 186 882 — Lit. wie [3626]	Coerthionium erhält man nach [3626]. — 1 T. Anthrachinon-1-thiophenoläther [3480] mit der 20—30-fachen Menge Schwefelsäure (65%) auf 165°—170° erhitzen. Wenn die rotviolette Probe, in die 20-fache Menge Salzsäure (15%) gegossen, keinen Niederschlag von Thioäther mehr gibt, die Schmelze in die doppelte Menge Wasser gießen, das violettrote Sulfat filtrieren, mit Alkali zerlegen und die Carbinolbase aus Sprit umkrystallisieren.
------	---	---

Phenanthren

(Chrysen und Phenanthrolin).



Phenanthren-Phenol-(Resorcin usw.)- Additionsprodukt	3628	3 CH ₃ -8 C ₆ H ₇ -9 H-10 H	3629
9 H-10 H	3631	3 CH ₃ -8 C ₆ H ₇ -9 OH-10 OH	3630
9 Cl-10 Cl	3628	9: O-10: O-Br-Br	3634
9 H ₂ -10 H.NO ₂	3631	NH.C ₁₄ H ₇ O ₂	3634
9 NH ₂ -10 OH	3632	Dioxychrysen	3635
9 OH-10 OH	648, 3633	Phenanthrolin	3636
9 C ₆ H ₅ -10 C ₆ H ₅	3628	Phenanthroanthrachinone	3637

3628 **DRP. 109 344**

DRP. 96 565
Ber. 30, 1464;
30, 2563

Phenanthren-Phenol-Additionsprodukt und Phenanthrenderivate.

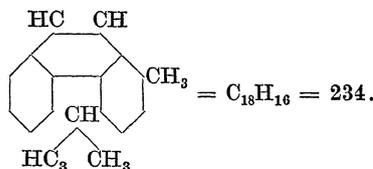
5 T. Phenol + 10 T. Phenanthrenchinon in 300 T. Eisessig lösen und mit 10 T. entwässertem Na-Acetat mehrere Stunden kochen. Die abgekühlte, schwarze Flüssigkeit nach 4 St. in Wasser gießen, den flockigen, hellen Niederschlag des Additionsproduktes (**Phenoxyphenanthrenhydrochinon**) aus Eisessig umkrystallisieren. Sch.-P. 204°.

In verdünntem Alkali gelb löslich, mit Säuren weiß fällbar. Gibt eine Diacetylverbindung. — Ebenso erhält man mit 5,5 T. Resorcin die gelben, bei 215° schmelzenden Krystalle des **Phendioxyphenanthrenhydrochinons** und mit 7 T. 1-Naphthol und 20 T. Schwefelsäure (statt Acetat) das **1-Naphthoxyphenanthrenhydrochinon** als erstarrendes Öl. Die nur in Wasser unlöslichen Krystalle schmelzen bei 124°. Diacetylierbar. — Über das **9, 10-Dichlor-(brom-)phenanthren** (neue Bildungsweise des **o-Dichlorbenzols**), ferner über **9, 10-Diphenylphenanthren** und die Bildung des Phenanthrens aus Fluoren siehe Ber. 37, 3026 bzw. 2887 bzw. 4145.

3629 **DRP. 43 802**

Ber. 43, 423
DRP. 315623:
Dinitroreten, ferner Dinitroretenchinon und Nitroretensulfos.

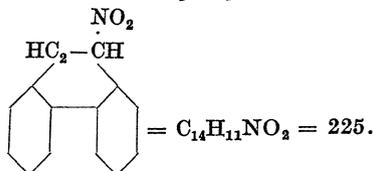
1-Methyl-4-i-propylphenanthren (Reten)



Harzöl (durch trockene Destillation von Colophonium erhalten) mit 1/3 T. Schwefel im Eisengefäß unter Rückfluß erhitzen, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung beendet ist. Rückstand mit Benzin, Spirit usw. extrahieren, Reten durch Umkrystallisation reinigen.

3630 **DRP. 151 981**

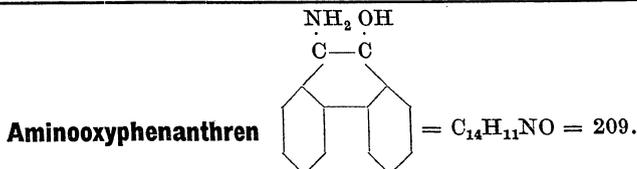
Dioxyreten nach wie [3633] aus Retenchinon.

3631 **DRP. 129 990**Ber. 33, 3251;
34, 1461
DRP. 247 415**Mononitrodihydrophenanthren**

Fein gepulvertes Phenanthren in Kältemischung langsam mit dem gleichen Gewicht der dunkelgrünen Flüssigkeit verrühren, die man durch Verdichtung nitrosor Gase (aus Stärke oder arseniger Säure, mit Salpetersäure erwärmt) ohne Trocknung in der eisumlagerten Gasableitungsröhre erhält. Die breiartige Masse 20 St. bei 0° stehenlassen, unter Kühlung in kleinen Mengen in die 3-fache Menge Wasser gießen, das krystallinisch erstarrende Öl filtrieren, mit kaltem Wasser verreiben und dekantieren, bis die Waschwässer neutral sind. Bei gewöhnlicher Temperatur (im Laboratorium auf Ton) trocknen. Gelbes, in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigäther leicht, in Eisessig oder Sprit schwer lösliches Krystallpulver, das bei 70° schmilzt und sich bei 100° zersetzt. — Über **Nitrophenanthrenchinone** siehe Ber. 26, 3745; **9,10-Dihydrophenanthren**: Ber. 41, 4225.

3632 **DRP. 141 422**

Über Phenanthrendisulfosäure siehe Ber. 50, 774



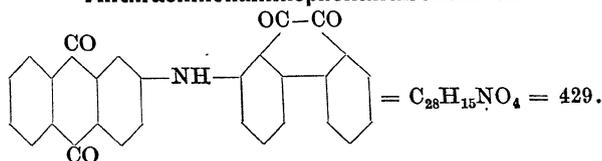
In 50 T. Phenanthrenchinonmonooxim vom Sch.-P. 158°—159° (aus dem Chinon und Hydroxylamin) in 750 T. Sprit suspendiert, siedend Schwefelwasserstoff einleiten, nach 15—20 Min. die hellgelbe Flüssigkeit mit konz. Salzsäure fällen und so das Chlorhydrat abscheiden. — Ebenso kann mit 200 T. Zinnchlorür und 300 T. konz. Salzsäure in siedender Eisessiglösung reduziert werden. Nur reinigbar durch Umkrystallisieren aus rauchender Salzsäure oder Fällen der Spritlösung mit Salzsäure, da es mit Wasser oder verdünnten Säuren in Hydrophenanthrenchinon, mit Oxydationsmitteln oder Alkalien in Phenanthrenchinon übergeht. Weiße Nadeln, die sich bei 120° rot färben, bei höherer Temperatur verkohlen.

3633 **DRP. 151 981****o-Dioxyphenanthren** $C_{14}H_{10}O_2 = 210.$

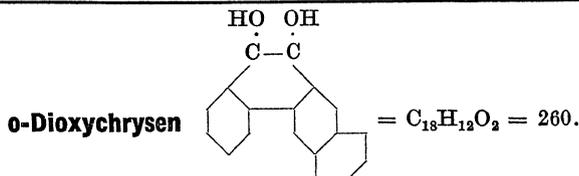
5 T. Phenanthrenchinon in 150 T. saurem schwefligsaurem Natrium und der nötigen Wassermenge zur Bisulfidverbindung lösen, der klaren Lösung allmählich 50 T. Zinkstaub zusetzen, Niederschlag filtrieren, mit Essigsäure digerieren, filtrieren, Filtrat verdünnen und die abgeschiedene reine Dioxyverbindung filtrieren. Sch.-P. 146°.

3634 **DRP. 222 206**Zusatz zu
DRP. 222 205

Lit. wie [3455]

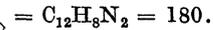
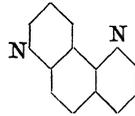
Anthrachinonaminophenanthrenchinon

Wie [3455], mit Phenanthrenchinon-Halogenderivaten und Aminoanthrachinon. — So erhält man aus 3 T. Monobromphenanthrenchinon und 2, 4 T. 1-Aminoanthrachinon wie oben ein violettbraunes, mit 1, 5-Diaminoanthrachinon ebenfalls ein dunkles Produkt; ähnlich reagieren ferner **Dibromphenanthrenchinon** (Bromieren des Chinons in Eisessig bei 100°, Sch.-P. 388°) und **Dichlorphenanthrenchinon** (ebenso durch Chlorieren, Sch.-P. über 300°) mit 1-Aminoanthrachinon.

3635 **DRP. 151 981**Chrysensynthese:
Monatshefte
1912, 549

Wie [3633] aus Chrysenchinon. Sch.-P. 153°. Ist in konz. Schwefelsäure grün löslich, das Chinon dagegen blau.

3686

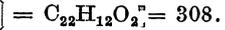
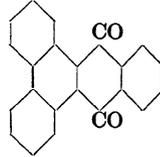
DRP. 87 334Ber. 29, 703
Ann. 310, 84**Phenanthrolin**

Wie [1995, 1999] mit *m*-Phenylendiamin statt *m*-Nitrilanilin. — Man erhält es auch im Gemenge mit *m*-Nitrochinolin [2005] beim Fällen des Tierkohlefiltrates mit Wasser.

3687

DRP. 194 328

F. P. 349 531

Phenanthroanthrachinon

Gleiche Teile **Phenanthrylbenzoyl-o-carbonsäure** (aus Phenanthren, Phthalsäure und Aluminiumchlorid wie [2812]; gelblich, in Chloroform leicht, in Schwefelsäure (66°) zuerst gelb, dann über braun, violett, erhitzt rot, dann braun löslich. Sch.-P. 115°) und Phosphorsäureanhydrid auf 150° erhitzen, bis eine Probe in Alkali unlöslich ist. In Wasser gießen, das Chinon in alkalischer Hydrosulfitlösung lösen, filtrieren und das Filtrat mit Luft fällen. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Sch.-P. 234°. In Schwefelsäure violettblau, erhitzt braun löslich.

Sachregister.

A.

- Acenaphthenonaldehyd 2108.
4-Acetamino-2-aminobenzoesäure 522, 900, 2175.
Acetaminooanthrachinon 3124.
p-Acetaminoäthoxybenzolsulfosäure 952.
Acetaminobenzolnitrosyhydroxylamine 139.
Acetaminobenzolsulfochlorid 625.
Acetaminobenzol-m-(p)-sulfosäure 626—628.
p-Acetaminobenzoylchlorid 345.
1-Acetamino-2, 4-dinitronaphthalin 2476.
2-Acetamino-4-methoxy-1-benzoesäure 834.
2-Acetamino-4-methoxy-1-toluol 834.
1-Acetamino-2-methylantrachinon 3124;
4-Acetamino-2-methylthiobenzoesäure 893.
Acetaminonaphthacridin 3016.
2-Acetamino-5-oxy-1-benzoesäure 893.
3-Acetamino-6-oxy-1-benzoesäure 1093.
Acetaminooxydimethylbenzylamin 819.
Acet-p-aminophenyloxysulfonaphthylharnstoff 2911.
4-Acetaminophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure 2166, 2175.
m-Acetaminophenylthioglykolsäure 624.
Acetanilid 117.
Acetanilid-p-sulfosäure 627.
Acetantranilsäure 403.
Acetdiaminoazobenzol 1761.
Acetdiaminoazotoluol 1770.
Acetessiganilid-p-carbonsäure 404.
Acetessiganilid-p-carbonsäureester 405.
Acetessig-o-anisidid 197.
Acetessig-o-chloranilid 197.
Acetessig-3-chlor-2-toluid 197.
Acetnaphthylaminsulfochlorid 2388.
Acet-1, 4-naphtylendiamin-6-sulfosäure 2490.
Acet-p-nitrophenylhydrazin 547.
N-Acetonylantrachinonhydroazin 3568.
Acetooxydiazonaphthion-säure 2568.
Acetsulfanil-(metanil-) säure 626—628.
Acet-o-(m-, p-) toluid 242.
1-Acet-2,4-triaminonaphthalin 2476.
Acetriaminotoluol 904.
p-Acetylacetanilide 348.
1-Acetyl-4-alkyloxy-6-thiophenol 892.
p-Acetylaminophenyltrimethylammonjodid 565.
o-Acetylaminocetophenon-N-bromderivat 349.
Acetyl-2-aminoanthrachinon 3192.
Acetylaminoazotoluol 1771.
Acetylaminoazobenzolcarbaminoanththolsulfosäuren 2904.
Acetylaminoazobenzolsulfaminonaphtholsulfosäuren 2904.
Acetylaminochloranthrachinon 3194.
Acetyl-p-aminodiphenylamin 1631.
Acetyl-5, 2-aminonaphthol 2343.
1-Acetylamino-3-(4-)naphthol 2347, 2348.
Acetylaminooxybenzol 347.
p-Acetylaminophenacetoneitril 251.
Acetyl-p-aminophenolallyl-äther 600.
o-Acetylaminophenylacetylenbromderivat 338.
p-Acetylaminophenylsulfaminsäure 570.
m-Acetylamino-o-tolythioglykolsäure 1042.
Acetylamino-trichlor-N-äthylcarbazol 1915.
Acetylaziminoacetyl-o-toluidin 2249.
1-Acetylbenzimidazol 2191.
Acetyldehydrothioxylidin 2240.
Acetyldianthranol 3488.
Acetyldiketohydrinden 2037.
Acetyldiphenylamin 1753.
Acetylen-bis-thiosalicylsäure 1896.
Acetylhydrochinonmercaptan 968.
1-Acetylindoxyl 2097, 2098.
2-Acetylindoxyl 2099.
3-Acetylindoxyl-2-carbonsäure 2101.
1-Acetylindoxyl-2-carbonsäureäthylester 2102.
Acetylindoxylsäure 2101.
Acetylindoxylsäureäthylester 2102.
Acetylindoxylsäuremethylester 2102.
Acetylisatin 2113.
1-Acetyl-4-methoxy-6-acetylthiophenol 892.
1-Acetyl-4-methoxy-6-thiophenol 892.
Acetylnaphthionsäure 2386.
Acetylnaphthylaminsulfosäuren 2386.
AcetylNitroaminoanthrachinon 3221.
Acetyl-p-phenylendiaminsulfosäure 925.
Acetylphenylglycin-o-carbonsäure 423—426.
Acetylphenylglycin-o-carbonsäure dialkylester 427, 428.
Acetylsalicylsäure und Salze 484—486.
Acetylsalicylsäurechlorid 469.
o-Acetylthiophenol 1889.
Acetyltriaminobenzol 904.
Acetyltrichlor-o-phenylendiamin 2199.
Acridinantrachinon-2-carbonsäure 3621.
Acridon 1954, 1957.
Acyl-p-aminophenole 600.
Aldehyde, Isolierung und Reinigung 40, 41.
Aldehydobenzophenon-o-carbonsäure 3094.
p-Aldehydobenzophenon-o-carbonsäure 1371.
4-Aldehydodiphenylketon-8-carbonsäure 1372.
o-Aldehydo-p-kresotinsäure 1066.
4-Aldehydo-1-naphthylamin-2-sulfosäure 2454.
1-Aldehydo-4-oxy-3-benzoesäure 781.
o-Aldehydophenylglycin 330, 331.
Alizarin 3134.
Alizarindimethyläther 3278.
3, 5-Alizarindisulfosäuren 3358.

- 3, 8-Alizarindisulfosäuren 3358.
 Alizaringelb 1399.
 Alizarin-2-glycolsäureäthylester 3142.
 Alizarin-2-methyläther 3278.
 Alizarinsulfosäure 3357.
 m-Alkyloxythiophenol 661.
 m-Alkylaminophenol 593-600.
 Alkylaminonaphthrachinon 3113, 3449.
 Alkylaminobenzaldehyde 284.
 p-Alkylaminobenzaldehyd 327, 328, 329.
 Alkylaminobenzol-nitrosohydroxylamine 139.
 Alkylaminodinitrodiphenylamin 1669.
 Alkylaminonaphthalinsulfosäuren 2384.
 1-Alkylamino-8-naphthol-3, 5-disulfosäure 2735.
 1-Alkylamino-8-naphthol-3, 6-disulfosäure 2735.
 Alkyl-2-amino-8-naphthol-6-sulfosäure 2550.
 1, 8-Alkylaminonaphthol-5-sulfosäure 2736.
 Alkylaminooxydiphenylamine 1644.
 Alkylaminol-m-sulfosäure 622.
 Alkylbenzol-nitrosohydroxylamine 139.
 Alkylcarbazole 1926ff.
 N-Alkylchlorcarbazole 1927.
 Alkylchrominbasen 2247.
 Alkyldehydrothio-4-cumidin 2229.
 Alkyldehydrothioxyldin 2229.
 Alkyldiaminonaphthylamin 2325.
 Alkyldioxynaphthaline 2402—2406.
 3-Alkylimino-5-oxydiphenylketon-8-carbonsäure 1393.
 3-Alkyloxy-6-alkylthio-1-benzoesäure 893.
 (8-) (9-) (10-) Alkyloxy-benzyliminobenzol 1472.
 Alkyloxynaphthalinsulfosäure 2440.
 p-Alkyloxyphenylimino-1-naphthalin 2335.
 Alkylphenylhydrazine sym. 122, 123.
 N-Alkyl-phenyl-2-naphthylamin (-sulfosäuren) 2897.
 Alkylthiosalicylsäure 525.
 Alkylthiosalicylsäure (-ester) 514—515.
 p-Allylanisol 453.
 1-Allyl-2-naphthol 2302.
 1-Allyl-2-oxo-3-methoxybenzol 865.
 p-Allylphenetol 453.
 p-Allylphenolalkyläther 453.
 C-Allylsalicylsäure 780.
 Alphyllaminomalonsäureester-Zwischenprodukt 2103.
- Aluminiumverbind.-Basen 87.
 Aminobenzylanilinsulfosäure 1484.
 p-Aminobenzyltriäthylammonchlorid 564.
 p-Aminobenzyltrimethylammonchlorid 564.
 p-Amino-m-methoxybenzaldehyd 327.
 3-Amino-4-methoxyphenylimidosulfofenol 1800.
 m-Amino-p-methylphenyltrimethylammonchlorid 564.
 Amino-1- u. -2-naphthyltrimethylammonchlorid 564.
 p-Aminophenyldiäthylmethylammonchlorid 565.
 m-Aminophenyldimethyläthylammonzinkchlorid 564.
 m- u. p-Aminophenyltrimethylammonsäure 564, 565.
 o-Aminosulfosalicylsäure 1107.
 p-Amino-m-toluylaldehyd 327.
 p-Amino-m-toluylalkohol 761.
 1-Amino-4-acetamino-2, 5-dimethoxybenzol 1127.
 1-Amino-4-acetamino-3-methoxybenzol-6-sulfosäure 1142.
 3-Amino-5-acetamino-2-oxo-1-benzoesäure 1093.
 Aminoacetaminoxybenzolsulfosäuren 1139—1141.
 1-Amino-3-acetamino-2-oxo-benzol-5-sulfosäure 1141.
 1-Amino-3-acetamino-6-oxo-benzol-5-sulfosäure 1139, 1140.
 p-Aminoacetanilid 558.
 p-Aminoacetessiganilid 545.
 1-Amino-4-acetnaphthalid-7-sulfosäure 2486.
 o- u. p-Aminoacetophenon 347, 348.
 Aminoacetylaminobenzoesäure 809, 810.
 2-Amino-5-acetylaminomino-1-benzoesäure 809.
 3-Amino-6-acetylaminomino-1-benzoesäure 810.
 2-Amino-5-acetylaminobenzoylbenzoesäure 1374.
 10-Amino-3-acetylaminomino-4-chinonimidinobenzol 1588.
 1-Amino-3-acetylaminomino-6-phenol 914.
 6-Amino-3-acetylaminodiphenylketon-4, 8-dicarbon-säure 1404.
 2-Amino-5-acetylaminomino-4-methylbenzoyl-o-benzoesäure 1374.
 2- (4-) Amino-1-acetylaminonaphthalin 2326.
 p-Aminoacetylphenylglycin 567.
- 4-Aminoalizarin 3342.
 4-Aminoalizarin-2-methyläther 3342.
 4-Amino-5-alkyloxy-1-benzaldehyd 828.
 Aminoalkyloxybenzolsulfosäuren 950, 951.
 Aminoanisoylaminoanisoyl-1-amino-8-naphthol-4, 6-disulfosäure 2909.
 1-Aminoanthracen 3037.
 2-Aminoanthracen 3036.
 1-Aminoanthrachinon 3066, 3109, 3158.
 2-Aminoanthrachinon 3107.
 Aminoanthrachinone 3106 bis 3112.
 Aminoanthrachinoncarbon-säure 3216.
 Aminoanthrachinon-2-carbon-säure 3365.
 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure 3210, 3213, 3215.
 2-Aminoanthrachinon-3-carbonsäure 3216.
 3-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure 3215.
 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäurederivate 3213-3215.
 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäurehalogenderivate 3453, 3454.
 Aminoanthrachinonchinolin 3563.
 α-Aminoanthrachinonchlorid 3177.
 Aminoanthrachinonmercaptan 3261, 3338.
 2-Aminoanthrachinonnitrat 3225.
 1-Aminoanthrachinon-2-nitrit 3210.
 1-Aminoanthrachinon-2-sulfosäure 3261, 3267.
 1, 5-Aminoanthrachinonsulfosäure 3265.
 1, 8-Aminoanthrachinonsulfosäure 3265.
 2-Aminoanthrachinon-3-sulfosäure 3266, 3267.
 2, 6-Aminoanthrachinonsulfosäure 3264.
 β-Aminoanthrachinonsulfosäure 3415.
 Aminoanthrachinonsulfosäuren 3216, 3264.
 1- (2-) Aminoanthrachinonurethan 3229.
 Aminoanthranol 3039.
 4-Aminoanthrapyridon 3613.
 4-Amino-1-anthrapyrimidin 3615.
 1, 5-Aminoanthrapyrimidon 3617.
 4-Amino-1-anthrapyrimidon 3616.
 4-Amino-1-anthraziazol 3581.

- 1-Amino-4-äthoxynaphthalin 2345.
 o-Aminoazotoluol 236.
 m-Aminobenzaldehyd 316 bis 318.
 o-Aminobenzaldehyd 313 bis 315.
 p-Aminobenzaldehyd 319 bis 327.
 o-Aminobenzaldehydanhydroverbindung 318.
 2-, 5-, 7-Aminobenzaminonaphtholsulfosäure 2904.
 m-Aminobenzolsulfamid-2, 5-7-aminonaphtholsulfosäure 2918.
 o-(p-) Aminobenzolsulfosäuren 127.
 o-Aminobenzonitril 342.
 m-Aminobenzoyl-m-aminobenzoyl-1-naphthylamino-3, 6-disulfosäure 2909.
 Aminobenzoylaminonaphtholsulfosäuren 2904.
 p-Aminobenzylalkohol 260.
 p-Aminobenzylsulfosäure 268.
 Aminoanisolsulfosäure 950.
 4-Amino-5-äthoxy-1-benzaldehyd 828.
 Aminoäthoxybenzolsulfosäure 951.
 1-Amino-4-äthylbenzylaminobenzol-6 (?) sulfosäure 929.
 p-Aminoäthylformanilid 557.
 p-Aminobenzoessäurealkylaminester 371.
 p-Aminobenzolsulfosäure 619.
 Aminoazobenzotoluol 1217.
 o-Aminoazotoluol 1217.
 p-Aminobenzaldehyd 1794.
 Aminobenzaldehyde 1518, 1523.
 5-Aminobenzimidazol 2189.
 Aminobenzol-azo-p-xylydin 1768.
 1-Aminobenzol-2, 5-disulfosäure 957.
 o-Aminobenzol-p-sulfamintoluol 1801.
 m-Aminobenzolsulfonanilid 1800.
 3-Amino-5-benzoylamino-2-oxy-1-benzoessäure 1094.
 10-Amino-benzoyläthylaminobenzol 1548.
 m-Aminobenzoyl-o-benzoessäure 1375.
 Aminobenzoyl-N-diphenylamin 1756.
 4-Amino-benzoyliminobenzol-3-sulfosäure 1541.
 4-Amino-10-benzoyliminodiphenyl 1281.
 m-Aminobenzoyl-m-nitroanilin 1536.
 p-Aminobenzoyl-5-pyrazolon 1540.
 2-p-Aminobenzyl-5-acetonitrilbenzimidazol 2203.
 4-Amino-benzyläthylaminobenzol-9-sulfosäure 1499.
 4-Amino-benzyläthylaminobenzol-9-sulfo-2-thiosulfosäure 1501.
 10-(8-) Amino-benzylidenaminobenzol 1518.
 10-(8-) Amino-benzylidenaminobenzol-4-sulfosäure 1523.
 10-Amino-benzyliminobenzol 1466.
 10-Amino-benzyliminobenzol-4-sulfosäure 1484.
 2-(3, -4-) Amino-benzylphenoläther 1553.
 Aminobenzyl-4-pyridinchlorid 1993.
 Amino-benzyl-p-toluidin 1487.
 1-Amino-2-bromanthrachinon 3184, 3189.
 1-Amino-4-bromanthrachinon 3368, 3369.
 2-Amino-3-bromanthrachinon 3179, 3184, 3189.
 2-Amino-3-bromanthrachinon-1-carbonsäure 3100.
 2-Amino-3-bromanthrachinon-1-nitril 3100.
 4-Amino-2-brom-1- μ -methylanthrapyrimidin 3616.
 1-Amino-2-brom-5-nitroanthrachinon 3183.
 1-Amino-2-brom-4-oxyanthraquinone 3314.
 Aminocarbazol 1903.
 Aminocarbazoldisulfosäure 1924.
 Aminocarbazoldisulfosäure-Harnstoffderivat 1920.
 3-Aminocarbazol-monosulfosäure 1916.
 5-Amino-1, 2-carbonyliminobenzol-4-carbonsäure 2215.
 o-Aminocarboxybenzoylbenzoessäure 3215.
 p-Aminochinolin 2004.
 10-Amino-4-chinonimidinobenzol 1581—1583.
 p-Aminochloracetophenon 350.
 1-Amino-4-chloranthrachinon 3181, 3192.
 1-Amino-5-(8-) chloranthrachinon 3182.
 2, 3-Aminochloranthrachinon 3179.
 o-Amino-p-chlorbenzol-p-sulfamintoluol 1801.
 1-Amino-2-chlor-4-oxyanthraquinon 3314.
 o-Amino-p-chlorphenol-o-chlorbenzyläther 1554.
 o-Amino-p-chlorphenyläther 1855.
 o-Amino-p-chlorphenyl-o'-chlorphenyläther 1855.
 o-Amino-p-chlorphenyl-m-(p)-tolyläther 1855.
 4-Amino-10-cyandiphenyl-3-sulfosäure 1215.
 1-Amino-3, 5-diacetamino-6-oxybenzol 1124.
 Aminodialkylaminobenzol-sulfosäuren 928.
 1-Amino-4-dialkylaminobenzol-6-thiosulfosäure 931, 932.
 2-Amino-5-dialkylamino-10-methyl-diphenylsulfon 1887.
 Amino-m-dialkylaminophenol 915.
 1-Amino-4-dialkylamino-6-thiophenol 927.
 1-Amino-2, 4-dianilinobenzol-5-sulfosäure 1725.
 2-Aminodiaryl-5-(8-)oxynaphthylamin-7-(6-) sulfosäure 2927.
 1-Amino-4-diäthylaminobenzol-6 (?) sulfosäure 929.
 p-Aminodiäthylanilindisulfid 1893.
 p-Aminodiazobenzol 570, 571.
 4-Amino-10-diazodiphenylchlorhydrat 1207.
 1-Amino-2, 4-dibromanthranol 3039.
 1-Aminodihydroanthracen 3037.
 C-Amino-4, 10-dimethoxydiphenylmethan 1350.
 4-Aminodimethoxydiphenyl-10-oxaminsäure 1247.
 1-Amino-4-dimethylaminanthrachinon 3386.
 3-Amino-6-dimethylamino-1-benzoessäure 811.
 1-Amino-4-dimethylaminobenzol-5-sulfosäure 928.
 1-Amino-4-dimethylaminobenzol-6 (?) sulfosäure 929.
 4-Amino-10-dimethylaminodiphenylmethan 1302.
 3-Amino-4-dimethylamino-6-sulfophenyl-5-oxy-7-sulfo-1, 2-naphthimidazol 2981.
 p-Aminodimethylanilin 561 bis 563.
 Aminodimethylanthrachinon 3208.
 1-Amino-2, 4-dimethylanthrachinon 3208.
 1 Amino-2, 4-dimethylbenzol 1337.
 C-Amino-4, 10-dimethyldiphenylmethan 1350.
 4-Amino-1-dimethylnaphthylamin 2325.
 Amino- α -dinaphthylamin 1611.
 Aminodinaphthylmethan-1-methylimino- ω -sulfosäure 2930.
 1-Amino-2, 4-dinitroanthrachinonurethan 3330.
 2-Amino-1, 3-dinitroanthrachinonurethan 3330.

- 4-Amino-2, 10-dioxydiphenylamin 1675.
- 2-Amino-1,8-dioxynaphthalin-3, 6-disulfosäure 2802.
- 1-Amino-2,5-dioxynaphthalin-7-sulfosäure 2985.
- 1-Amino-3,8-dioxynaphthalin-6- (3-) sulfosäure 2707.
- 1-Amino-6,8-dioxynaphthalin-3 (6-) sulfosäure 2707.
- 2-Amino-3,8-dioxynaphthalin-6 (3-) sulfosäure 2707.
- 2-Amino-6,8-dioxynaphthalin-3 (6-) sulfosäure 2707.
- Aminodioxy-naphthalinsulfosäuren 2707, 2708.
- Aminodiphenyl 1598.
- o-Aminodiphenyl 1200.
- 4- (2-) Aminodiphenylamin 1611.
- 4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure 1611.
- 10-Aminodiphenylamin-2-carbonsäure 1628.
- 2-Aminodiphenylamin-10-sulfosäure 1647.
- 4-Aminodiphenylamin-10-sulfosäure 1646, 1647.
- 2-Aminodiphenyläther-4-sulfosäure 1857.
- 4-Aminodiphenylketon 1365.
- 2-Aminodiphenylketon-8-carbonsäure 1373.
- 4-Aminodiphenylmethan 1294.
- C-Aminodiphenylmethan 1349.
- 4-Aminodiphenyl-10-oxaminsäure 1206.
- Aminodiphenyl-8-oxynaphthylamin-6-sulfosäure 2927.
- Aminodiphenyl-5-oxynaphthylamin-7-sulfosäure 2927.
- 4-Aminodiphenyl-3-sulfosäure 1215.
- 2-Amino-4, 10-dis-dimethylaminodiphenylmethan 1311.
- 3-Aminodisulfo-1-benzoesäure 854.
- p-Aminoformylphenylglycin 566.
- Amino-G-säure 2599.
- Aminogujakol 938.
- 1-Amino-5-hydroxylaminoanthrachinon 3222, 3244.
- 4-Amino-10-iminodiphenyl-IV-aminobenzol-II-sulfosäure 1282.
- 6-Aminoindazol 2185.
- 3-Aminoindoxyl-2-carbonsäure 2095.
- 1-Amino-3-kresol-2-benzyläther 1553.
- 1-Amino-3-kresol-4-benzyläther 1553.
- 1-Amino-3-kresol-6-benzyläther 1553.
- o-Amino-p-kresol-o- (p-) chlorbenzyläther 1554.
- 1-Amino-2-mercaptoanthrachinonäthyläther 3261.
- 1-Amino-6-methoxyanthrachinon 3252.
- 3-Amino-2-methoxyanthrachinon 3258.
- 4-Amino-5-methoxy-1-benzaldehyd 828.
- Aminomethoxybenzolsulfosäure 950.
- 3-Amino-4-methoxybenzoylo-benzoesäure 3258.
- 1-Amino-2-methylantrachinon 3209.
- 1- (2-) -Amino-6- (7-) methylanthrachinon 3208.
- 3-Amino-2-methylantrachinon 3209.
- Aminomethylbenzimidazol 904.
- 5-Amino-2-methylbenzimidazol 2197.
- 3-Amino-4-methyl-8-benzoyl-9, 10, 11, 12-tetrachlorbenzoesäure 3402.
- 1-Amino-2-methyl-4-bromanthrachinon 3306.
- 4- (5-) -Amino-4'-methyl-diphenylketon-2-carbonsäure 3208.
- Aminomethylhalogenanthrachinon 3167.
- 4-Amino-10-methyliminodiphenylmethan- α -sulfosäure 1300.
- 6-Amino-2-methylindol 2046.
- 1-Amino-2-methyl-4-nitroanthrachinon 3324.
- 3-Amino-2-methyl-5, 6, 7, 8-tetrachloranthrachinon 3402.
- Aminonaphthacridin 3016.
- 1-Amino-4-naphthaldehyd 2297.
- 2-Aminonaphthalin-3-carbonsäure 2300.
- 2-Aminonaphthalin-3-carbon-6, 8-disulfosäure 2676.
- Aminonaphthalindisulfosäuren 2570—2600.
- 1-Aminonaphthalin-2, 4-disulfosäure 2574, 2590.
- 1-Aminonaphthalin-2, 5-disulfosäure 2571.
- 1-Aminonaphthalin-2, 6-disulfosäure 2570.
- 1-Aminonaphthalin-2, 7-disulfosäure 2572.
- 1-Aminonaphthalin-2 (4), 8-disulfosäure 2573.
- 1-Aminonaphthalin-3, 8-disulfosäure 2575.
- 1-Aminonaphthalin-4, 6-disulfosäure 2570.
- 1-Aminonaphthalin-4, 6-disulfosäure (Dahl II) 2577, 2578.
- 1-Aminonaphthalin-4, 7-disulfosäure (Dahl III) 2579 bis 2582.
- 1-Aminonaphthalin-4, 8-disulfosäure 2583—2585.
- 1-Aminonaphthalin-5, 7-disulfosäure 2586.
- 1-Aminonaphthalin-5, 8-disulfosäure 2587.
- 1-Aminonaphthalin-6, 8-disulfosäure 2588, 2589.
- 2-Aminonaphthalin-1, 7-disulfosäure 2592, 2593.
- 2-Aminonaphthalin-3, 6-disulfosäure 2594.
- 2-Aminonaphthalin-3, 7-disulfosäure 2595.
- 2-Aminonaphthalin-4, 7-disulfosäure 2596.
- 2-Aminonaphthalin-4, 8-disulfosäure (C-Säure) 2597.
- 2-Aminonaphthalin-5, 7-disulfosäure 2598.
- 2-Aminonaphthalin-6, 8-disulfosäure 2599, 2600.
- 1-Aminonaphthalin-8-oxy-6-sulfosäure 2591.
- 1-Aminonaphthalin-2-sulfosäure (γ -Säure) 2352—2355.
- 1-Aminonaphthalin-3-sulfosäure 2356—2358.
- 1-Aminonaphthalin-4-sulfosäure 2359.
- 1-Aminonaphthalin-5-sulfosäure 2360—2362.
- 1-Aminonaphthalin-6-sulfosäure 2363.
- 1-Aminonaphthalin-7-sulfosäure 2364.
- 1-Aminonaphthalin-8-sulfosäure 2365, 2366.
- 1-Aminonaphthalinsulfosäuren 2352—2366.
- 2-Aminonaphthalin-1-sulfosäure 2368—2370.
- 2-Aminonaphthalin-5-sulfosäure 2371—2376.
- 2-Aminonaphthalin-6-sulfosäure 2371—2376.
- 2-Aminonaphthalin-7-sulfosäure 2377—2379.
- 2-Aminonaphthalin-8-sulfosäure 2380—2383.
- 2-Aminonaphthalinsulfosäuren 2367.
- 2-Aminonaphthalin-1, 3, 6, 7-tetrasulfosäure 2754, 2806.
- 1-Aminonaphthalin-2, 4, 6, 8-tetrasulfosäureanhydrid 2804, 2805.
- Aminonaphthalintetrasulfosäuren 2804.
- 1-Aminonaphthalin-2, 4, 6-trisulfosäure 2742.
- 1-Aminonaphthalin-2, 4, 7-trisulfosäure 2581, 2743, 2744.
- 1-Aminonaphthalin-2, 4, 8-trisulfosäureanhydrid 2744.
- 1-Aminonaphthalin-2, 5, 7-trisulfosäure 2745.
- 1-Aminonaphthalin-3, 5, 7-trisulfosäure 2746.

- 1-Aminonaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure 2747, 2748.
- 1-Aminonaphthalin-4, 6, 8-trisulfosäure 2750.
- 1-Aminonaphthalin-3, 5, 8-trisulfosäureanhydrid 2749.
- Aminonaphthalintrisulfosäuren 2742—2758.
- 2-Aminonaphthalin-1, 3, 7-trisulfosäure 2751, 2752.
- 2-Aminonaphthalin-1, 5, 7-trisulfosäure 2753.
- 2-Aminonaphthalin-3, 5, 7-trisulfosäure 2754.
- 2-Aminonaphthalin-3, 6, 7-trisulfosäure 2755.
- 2-Aminonaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure 2757, 2758.
- Aminonaphthantrachinone 3559.
- Aminonaphthazin 3023.
- 2, 7-Aminonaphthol 2342.
- 5, 2-Aminonaphthol 2343.
- 1-Amino-2-naphtholäthyläther 2345.
- 1, 8-Aminonaphthol-3, 6-disulfosäure 2670.
- 2, 7-Aminonaphtholdisulfosäure 2544.
- 1-Amino-8-naphthol-3, 6-disulfosäureglycin 2737.
- 1, 8, 5-Aminonaphtholsulfosäure 2450.
- 2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure-akylderivate 2906, 2935—2936.
- 2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure-p-aminobenzimidazol 2869.
- 1, 2- (2, 1-) Aminonaphtholsulfosäurearylsulfosäureester 2919.
- 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäurecarbaminsäureester 2554.
- 2, 3-Aminonaphthol-6- (7-) sulfosäureglycin 2737.
- 2, 5-Aminonaphthol-6- (7-) sulfosäureglycin 3737.
- 2, 8-Aminonaphthol-7- (6-) sulfosäureglycin 2737.
- 1-Aminonaphtholsulfosäuren 2507—2532.
- 2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure-Thioharnstoffe 2913.
- Aminonaphthol-Toluylendiaminsulfosäure-Doppelharnstoffe 2912.
- Aminonaphthoxylessigsulfosäureanhydrid 2549.
- Aminonaphthylmethansulfosäure 2295.
- Aminonaphthylmethan- ω -sulfosäure 2295.
- 1, 2-Aminonitroanthrachinon 3223, 3224.
- 1, 4-Aminonitroanthrachinon 3223, 3224.
- 1-Amino-4-nitroanthrachinon-2-carbonsäure 3224, 3326.
- 1-Amino-2-nitro-4-chloranthrachinon 3324.
- 1-Amino-4-oxyanthrachinon 3369.
- 1-Amino-6-oxyanthrachinon 3252.
- 1, 4-Aminooxyanthrachinon 3251, 3253, 3314.
- 1, 5-Aminoxyanthrachinon 3256.
- 1, 8-Aminoxyanthrachinon 3256.
- Aminoxyanthrachinone 3253 bis 3256.
- 1-Amino-4-oxyanthrachinon-3-sulfosäure 3344.
- 1-Amino-4-oxy-6-anthra-chinonsulfosäure 3345, 3346.
- 2-Amino-4-oxybenzoesäure 831.
- 3-Amino-6-oxy-1-benzoesäure 832.
- Aminoxybenzoesäuren 831.
- 4-Amino-5-oxy-1-benzoesäuremethylester 833.
- 1-Amino-3-oxybenzoldisulfosäure 1152—1154.
- 1-Amino-2-oxybenzol-4-sulfosäure 948.
- 1-Amino-2-oxybenzol-sulfosäure 944.
- 1-Amino-3-oxybenzol-4-sulfosäure 942.
- 1-Amino-3-oxybenzol-5-sulfosäure 943.
- 1-Amino-3-oxybenzol-6-sulfosäure 940.
- 1-Amino-4-oxybenzol-5-sulfosäure 949.
- 1-Amino-4-oxybenzol-6-sulfosäure 945, 947.
- 1-Amino-4-oxybenzol-sulfosäure 944.
- Aminoxybenzolsulfosäuren 940—949.
- 9-Amino-3-oxybenzoyliminobenzol-4-carbon-6-sulfosäure 1547.
- 3-Amino-6-oxy-1-benzylalkohol 821.
- 3-Amino-6-oxy-1-benzylalkyläther 824.
- 3-Amino-6-oxy-1-benzyläthyläther 824.
- 3-Amino-6-oxy-1-benzylessigsäureester 824.
- 3-Amino-6-oxy-1-benzylmethyläther 824.
- 3-Amino-6-oxy-1-benzylsulfosäure 825.
- 5-Amino-4'-oxy-3'-carboxyphenyl-2-methylbenzimidazol 2195.
- 4-Amino-10-oxydiphenyl 1214.
- 4-Amino-10-oxydiphenylamin 1639—1643.
- 4, 10-Aminoxydiphenylamin 1581.
- 10-Amino-4-oxydiphenylamin-3-carbonsäure 1662.
- 10-Amino-4-oxydiphenylamin-3-carbon-9-sulfosäure 1698.
- 4-Amino-10-oxydiphenylamin-2, 9-dicarbon-säure 1688.
- 4-Amino-10-oxydiphenylamin-3- (9-) sulfosäure 1678.
- 3-Amino-9-oxydiphenylenazin 1967.
- 7-Amino-2-oxydiphenylenazin-3-sulfosäure 1970.
- 4-Amino-10-oxydiphenyl-3-sulfosäure 1215.
- 1-Amino-2-oxyessigsäurenaphthalin 2346.
- 1-Amino-2-oxyessigsäurenaphthalin-6-sulfosäure 2549.
- 1-Amino-2-oxyessigsäurenaphthalin-6- (7-) sulfosäure 2548.
- 1-Amino-4-oxy-2-mercaptanthrachinon 3338.
- Amino-o-oxy-methoxybenzol 938.
- 4-Amino-2-oxy-1-methylbenzol 1101.
- Aminoxy-naphthacenchinon 3560.
- 1-Amino-2-oxy-naphthalin 551.
- 1-Amino-3-oxy-naphthalin 2334.
- 1-Amino-5-oxy-naphthalin 2335, 2343, 2344.
- 1-Amino-6-oxy-naphthalin 2336, 2344.
- 1-Amino-8-oxy-naphthalin 2337, 2343.
- 2-Amino-3-oxy-naphthalin 2338.
- 2-Amino-5-oxy-naphthalin 2339, 2343.
- 2-Amino-7-oxy-naphthalin 2340.
- 2-Amino-8-oxy-naphthalin 2341.
- 1- (2-) Amino-2-oxy-naphthalin-3-carbonsäure 2453.
- 2-Amino-8-oxy-naphthalin-3-carbon-6-sulfosäure 2675.
- 1-Amino-2-oxy-naphthalin-3, 7-disulfosäure 2710.
- 1-Amino-2-oxy-naphthalin-6, 8-disulfosäure 2712.
- 1-Amino-5-oxy-naphthalin-2, 7-disulfosäure 2713.
- 1-Amino-5-oxy-naphthalin-3, 7-disulfosäure 2714.
- 1-Amino-5-oxy-naphthalin-disulfosäure 2715.
- 1-Amino-6-oxy-naphthalin-5-disulfosäure 2716.
- 1-Amino-6-oxy-naphthalin-3, 7-disulfosäure 2717.

- 1-Amino-7-oxynaphthalin-disulfosäure 2718.
- 1-Amino-8-oxynaphthalin-2, 4-disulfosäure 2719.
- 1-Amino-8-oxynaphthalin-3, 6-disulfosäure (H) 2720 bis 2724.
- 1-Amino-8-oxynaphthalin-4, 5-disulfosäure (D) 2727.
- 1-Amino-8-oxynaphthalin-4, 5-disulfosäure (L) 2725.
- 1-Amino-8-oxynaphthalin-4, 5- (4, 7-) disulfosäure 2726.
- 1-Amino-8-oxynaphthalin-4, 6-disulfosäure 2728.
- 1-Amino-8-oxynaphthalin-5, 7-disulfosäure 2729.
- 1-Amino-8-oxynaphthalin-disulfosäure 2730.
- 2-Amino-5-oxynaphthalin-1, 7-disulfosäure 2731.
- 2-Amino-6- (7-) oxynaphthalin-3, 6- (3, 7) disulfosäure 2732.
- 2-Amino-7-oxynaphthalin-3, 6-disulfosäure 2733.
- 2, 8-Aminooxynaphthalin-3, 6-disulfosäure 2734.
- Aminooxynaphthalindisulfosäuren 2710—2734.
- Aminooxynaphthaline 2334 bis 2344.
- 1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure 2507.
- 1-Amino-3-oxynaphthalin-6-sulfosäure 2508, 2509.
- 1-Amino-3- (7-) oxynaphthalin-7- (3-) sulfosäure 2510.
- 1-Amino-5-oxynaphthalin-2-sulfosäure 2511.
- 1-Amino-5-oxynaphthalin-3- (7-) sulfosäure 2512—2514.
- 1-Amino-5-oxynaphthalin-6-sulfosäure 2515.
- 1-Amino-6-oxynaphthalin-3-sulfosäure 2516, 2517.
- 1-Amino-6-oxynaphthalin-4-sulfosäure 2518.
- 1-Amino-7-oxynaphthalin-4-sulfosäure 2520.
- 1-Amino-8-oxynaphthalin-2-sulfosäure 2521.
- 1-Amino-8-oxynaphthalin-3- (6-) sulfosäure (H) 2522, 2523.
- 1-Amino-8-oxynaphthalin-4- (5-) sulfosäure 2524—2528.
- 1-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure 2529, 2530.
- 1-Amino-8-oxynaphthalin-7-sulfosäure 2531, 2532.
- 1, 7, 3- (2, 8, 6-) Aminooxynaphthalinsulfosäure 2519.
- 2-Amino-1-oxynaphthalin-4- (5-) sulfosäure 2533.
- 2-Amino-3-oxynaphthalin-6-sulfosäure (R) 2534.
- 2-Amino-3-oxynaphthalin-6- (7-) sulfosäure 2535.
- 2-Amino-4-oxynaphthalin-7-sulfosäure 2537.
- 2-Amino-4-oxynaphthalin-8-sulfosäure 2538.
- 2-Amino-5-oxynaphthalin-1-sulfosäure 2539, 2540.
- 2-Amino-5-oxynaphthalin-6-sulfosäure 2541.
- 2-Amino-5- (7-) oxynaphthalin-7- (5-) sulfosäure 2542.
- 2-Amino-5-oxynaphthalin-8-sulfosäure 2543, 2544.
- 2-Amino-8-oxynaphthalin-5- (7-) sulfosäure (Sch) 2545.
- 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure (G) 2546.
- 8-Amino-2-oxynaphthalin-6-sulfosäure 774.
- Aminooxynaphthalinsulfosäure-Acridinderivate 3019.
- Aminooxynaphthalinsulfosäureglycinester 2553.
- Aminooxynaphthoylbenzoesäure 3560.
- 4-Amino-1-oxynaphthoyl-obenzoessäure 2819.
- Aminooxyphenanthren 3632.
- Aminooxyphenazin 1967.
- Aminooxyphenazin-carbonsäure 1967.
- Aminooxyphenazinsulfosäure 1967.
- 5-Amino-IV-oxy-1-phenyl-aziminobenzol-III-carbon-V-sulfosäure 2257.
- 5-Amino-II-oxy-1-phenyl-benzimidazol-III-carbonsäure 2195.
- 4-Amino-IV-oxy-10-phenyliminodiphenylamin 1722.
- 2-Amino-3- (7-) oxy-6- (7-) sulfosäure 2536.
- 3-Amino-2-oxy-5-sulfobenzoesäure 1106.
- Amino-2-oxysulfo-1-benzoesäuren 1106.
- 6-Amino-3-oxythionaphthen 2166.
- 1-Amino-8-oxy-2, 4, 6-trisulfosäure 2803.
- p-Aminophenetol 591.
- m-Aminophenol 582—584.
- o-Aminophenol 587.
- p-Aminophenol 551, 585—589.
- Aminophenolbenzyläther 1553.
- o-Aminophenol-o- (p) chlorbenzyläther 1554.
- p-Aminophenoldisulfosäure 1154.
- p-Aminophenoldithiosulfosäure 1150.
- B 4-Aminophenol-8-oxy-3, 6-disulfonaphthyltriazol 2976.
- Aminophenolsulfosäure III 942.
- Aminophenolsulfosäure IV 940, 941.
- Aminophenolsulfosäure V 943.
- p-Aminophenyl- ω -amino-äthyläther 592.
- 1-Amino-5-phenylamino-anthrachinon 3109.
- 6- (IV-Aminophenyl-) 3-amino-4-äthoxydiphenyl 1290.
- Aminophenylaminodiphenyl- (tolyl-) methan 1298.
- Aminophenyl-o-aminotolyl-methan 1294.
- Aminophenylamino-m-xylyl-methan 1294.
- Aminophenylanilidotoluol 1443.
- p-Aminophenylanthranilsäure 1628.
- 4-Aminophenyläther-3-sulfosäure 1858.
- 4-Aminophenyläther-10-sulfosäure 1857.
- p-Aminophenyläthyläther 590, 591.
- p-Aminophenyl-2-azimino-naphthalin-5, 7-disulfosäure 2868.
- p-Aminophenyl-2-azimino-5-naphthol-7-sulfosäure 2868.
- 5-Amino-2-phenylbenzimidazol 2201.
- Aminophenyldiaminodiphenyl- (tolyl-) methan 1298.
- Aminophenyldiaminoditolyl-methan 1294.
- Aminophenyldiaminophenyl-methan 1294.
- p-Aminophenyl- ω -dimethyl-aminoäthyläther 592.
- p-Aminophenylglycin 556.
- 1-Aminophenyl-3-glycin-6-sulfosäure 926.
- p-Aminophenylglyoxylsäure 351.
- m-Aminophenylhydroxylamin 560.
- 6-Amino-3-phenyliminodiphenylamin-4, 10-disulfosäure 1726.
- 6-Amino-3-phenyliminodiphenylamin-4-sulfosäure 1725.
- 4-Amino-C-phenyliminodiphenylmethan 1443.
- Aminophenylimino-2-naphthalin 2833.
- Aminophenyl-o-methoxyaminophenylmethan 1294, 1298.
- IV-Amino-2-phenyl-5-methylthiazol 2219—2223.
- 2-p-Aminophenyl-naphthalin-6, 8-disulfosäure 2861.
- m-Aminophenyl-1, 2-naphthimidazol-3-oxy-6-sulfosäure 2980.
- II-Aminophenyl-1, 2-naphthoxazol-5-oxy-7-sulfosäure 2985.

- 3-Aminophenyl-1, 2-naphthotriazol-3, 8-disulfosäure 2975.
- 4-Aminophenyl-1, 2-naphthotriazol-8-oxynaphthalin-3, 6-disulfosäure 2975.
- m- u. p-Aminophenylloxaminsäure 559.
- 4-Aminophenyl-8-oxy-3, 6-disulfo-1, 2-naphthimidazol 2981.
- 3-Aminophenyl-5-oxy-1, 2-naphthimidazoldisulfosäure 2981.
- 3-Aminophenyl-5-oxy-1, 2-naphthimidazol-7-sulfosäure 2977.
- 3-Aminophenyl-5-oxy-2, 3-naphthimidazol-7-sulfosäure 2977.
- 4-Aminophenyl-5-oxy-1, 2-naphthimidazol-7-sulfosäure 2977.
- 3-Aminophenyl-8-oxy-4-sulfo-1, 2-naphthimidazol 2981.
- o-Aminophenyl- ω -penta-methylenaminoäthyläther 592.
- II-Aminophenyl- γ -phenyl-naphthimidazolsulfosäure 2984.
- 1-p-Aminophenylpyrazolon-3-carbonsäure 568.
- o-Aminophenylsulfoessigsäure 276, 614.
- p-Aminophenyltartronylureid 343.
- p-Aminophenyltartronsäure 343.
- 6-Amino-2-phenylthiazol 2218.
- Amino-2-phenylthiazolcarbinolsulfosäure 2224.
- IV-Amino-2-phenylthiazol-5-carbonsulfosäure 2228.
- Aminophenyl-1, 2-thiazol-naphthalin-6-sulfosäure 2987.
- IV-Amino-2-phenylthiazol-sulfosäure 2225, 2226.
- o-Aminophenylthioglykolsäureanhydrid 2148.
- p-Aminophenyltolylamin 1611.
- o- (p-) Aminophenyltolyl-äther 1856.
- o-Aminophenyl-o'-tolyl-p-sulfosäure 1856.
- p-Aminophenyltrimethylammoniumjodid 565.
- 3-Amino-1, 2-phthalsäure 764.
- 4-Aminophthalsäure 764.
- Amino-R-Säure 2594.
- 5-Amino-2-styrylbenzimidazol 2206.
- 10-Aminosulfanilide 1804.
- 1-Amino-2-sulfanilino-4-p-(acetaminoanilido-)benzol-5-sulfosäure 1726.
- 7-Aminosulfazon 2031.
- Aminosulfobenzaldehyd 847 bis 850.
- 3-Amino-4-sulfo-1-benzaldehyd 847.
- 3-Amino-sulfo-1-benzaldehyd 850.
- 4-Amino-6-sulfo-1-benzaldehyd 848, 849.
- 2-Amino-4-sulfo-1-benzoesäure 855.
- 2-Amino-5-sulfo-1-benzoesäure 856.
- 3-Amino-sulfo-1-benzoesäure 854.
- Aminosulfobenzoesäuren 854 bis 856.
- 3-Amino-sulfo-benzol-1, 2-carbonsäure 1073.
- 3-Amino-4-sulfo-benzoyl-o-benzoesäure 3267.
- p-Amino-o-sulfophenylessigsäure 2109.
- Aminosulfophenyl-2-naphthylamin 2837.
- 3-Amino-(-1-) -thionaphthen-2-carbonsäure 2148.
- o-Aminothiophenol 613.
- 1-Amino-4-toluolsulfamino-anthrachinon-2-carbonsäure 3327.
- o-Amino-p-toluol-p-sulfaminochlorbenzol 1801.
- o-Amino-p-toluol-p-sulfaminotoluol 1801.
- Aminotoluylaldehyd 760.
- Aminotolylphenylamin 1621.
- Aminotriazinon 1774, 1775.
- 2-Aminoxanthon 1963.
- o-Amino-m-xylyl-p-toluidin 1488.
- p-Amino-m-xylyl-p-toluidin 1487.
- o-Aminozimtsäure 214.
- p-Aminosoyl-o-benzoesäure 1376.
- p-Amylphenol 454.
- Anetol 453.
- Anhydro-m-aminobenzaldehyd 316.
- Anhydro-p-aminobenzaldehyd 322.
- Anhydro-p-aminobenzylalkohol 261, 750.
- Anhydro-4-amino-5-methoxy-1-benzylalkohol 822.
- Anhydro-p-aminotolylalkohol 750—752.
- Anhydroformaldehydanilin-bisulfidverbindung 110.
- Anhydroformaldehyd-1, 2-dichlor-4- ω -cyanmethyl-amino-3-benzoesäure 999.
- Anhydroformaldehyd-1, 2-dichlorphenyl-4-glycin-3-carbonsäure 997.
- Anhydroformaldehyd-phenyl-glycin-o-aldoxim 279.
- Anhydroformaldehyd-phenyl-glycin-o-aldoximamid 279.
- Anhydroformaldehyd-toluidinbisulfidverbindung 110.
- Anhydroformaldehyd-xylydin 1492.
- Anhydroformaldehydxylydin-bisulfidverbindung 110.
- Anhydro-p-hydroxylamin-benzylalkohol 265.
- Anhydrohydroxylamin-mandelsäure 2114.
- Anhydro-o-hydroxylamin-mandelsäure 287.
- Anilidoacetoneitril 112.
- Anilidoacetopyrogallol 1111.
- 1, 5-Anilidodimethylamin-anthrachinon 3449.
- Anilidomalonsäure (Ester) 116.
- 1, 5-Anilidopiperidoanthrachinon 3449.
- α -Anilidopropionitril 112.
- Anilin (Homologe) 69—82.
- Anilin-Halogensubstitutionsprodukte 195.
- Anilin-Metallverbindungen 83 bis 87.
- Anilinnatrium 84.
- Anilinsulfaminsäure 570.
- Anilin-o-, -m-, -p-sulfosäure 615—620.
- Anilin-o- u. -p-thiosulfosäure 621.
- Anisaldehyd 21, 466.
- Anisidinsulfinsäure 158.
- Anisolaldehyd 462.
- Anisolsulfinsäure 662—664.
- 1-p-Anisylamino-8-naphtholmono- u. -3, 6-disulfosäure 2856.
- Anthraacidine 3620—3625.
- Anthraacidone 3566.
- Anthracen 3026—3034.
- Anthracen-1, 9-dicarbon-säure 3044.
- Anthracen-1, 9-dicarbon-säure-imide 3576.
- Anthracendicarbon-säuremonamid 3045.
- Anthracendihydrür 3488.
- Anthracendisulfosäure 3048 bis 3049.
- Anthracenmonosulfosäure 3041—3043.
- Anthracen-2-sulfosäure 3043.
- Anthrachinon 23, 648, 3065 bis 3080.
- Anthrachinonacridone 3533.
- Anthrachinon-2-acrylsäurederivate 3173.
- Anthrachinonaldehyd 1371.
- 2-Anthrachinonaldehyd 3096, 3097.
- Anthrachinonaldehyde 3096 bis 3099.
- Anthrachinon-aminophenanthrenchinon 3634.
- Anthrachinonaryläther 3477.
- Anthrachinonäther 3574.
- Anthrachinonazimide 3548.
- Anthrachinonazin 3534.

- Anthrachinonbasen tertiäre 3245.
 Anthrachinon-1, 5-bis-anthranilsäure 3462.
 Anthrachinoncarbazole 3565.
 Anthrachinoncarbazolderivat 3530.
 Anthrachinon-1-carbonsäure 3044, 3103.
 Anthrachinon-2-carbonsäure 3096, 3103.
 Anthrachinon-3-carbonsäure 3102.
 Anthrachinoncarbonsäure-ester 3104.
 Anthrachinoncarbonsäuren 3102, 3103.
 Anthrachinonchinolin 3596.
 Anthrachinonchinoline 3562 bis 3564.
 Anthrachinonderivate 1385.
 Anthrachinondiacridone 3462.
 Anthrachinondiazoniumsulfat 3506.
 Anthrachinon-1, 2-dicarbon-säure 3206, 3207.
 Anthrachinon-1, 3-dicarbon-säure 3172.
 Anthrachinondichinolin 3562 bis 3564.
 Anthrachinon-1, 5-dichinolin 3563.
 Anthrachinondihydrothiazole 3551.
 Anthrachinon-2, 7-dimercap-tan 3289.
 Anthrachinon-2, 6-dinitroamin 3223.
 Anthrachinondiselenide 3151.
 Anthrachinon-1, 1-disulfid 3527.
 Anthrachinon-2, 2'-disulfid 3527.
 Anthrachinondisulfosäure 3361.
 Anthrachinon-2, 6- (1, 7-) di-sulfosäure 3153.
 1, 6- (1, 5-) Anthrachinondi-sulfosäure 3291, 3292.
 1, 7-Anthrachinondisulfosäure 3292.
 1,5- (1,6-) (1,7-) (1,8-) Anthra-chinondisulfosäure 3159, 3160.
 Anthrachinon-2, 6- (2, 7-) di-sulfosäurechlorid 3154.
 Anthrachinondisulfosäuren 3290—3293.
 Anthrachinondithioäther 3480.
 Anthrachinon-Epichlorhyd-rin-Kondensationsprodukt 3120.
 Anthrachinonfuranderivate 3531.
 Anthrachinonglycin 3122.
 1- (2-) -Anthrachinonglycin 3122.
 Anthrachinonheptabromid 3413.
 Anthrachinonhydrazine 3126.
 Anthrachinonhydroazine 3568.
 Anthrachinonimidazole 3542 bis 3547.
 Anthrachinonindazole 3541.
 β -Anthrachinonisocyanat 3125.
 Anthrachinonisoselenazole 3151, 3555.
 Anthrachinonketomorpholin 3259.
 Anthrachinonmercaptane 3143—3147.
 Anthrachinon-2-mercaptan 3527.
 1- (2-) -Anthrachinonmercap-tan 3143.
 Anthrachinonnaphthaline 3556—3561.
 Anthrachinon-2-nitroamin 3223.
 Anthrachinon-1-nitril 3103.
 Anthrachinon- α -nitrile 3100, 3101.
 Anthrachinonoxazine 3536 bis 3540.
 Anthrachinonoxazole 3549.
 1, 5-Anthrachinonoxysulfo-säure 3286.
 Anthrachinonphenanthridone 3570.
 Anthrachinonphenylglyzin-Kondensationsprodukt 3466—3468.
 Anthrachinon-12-phenylimid-azol 3544.
 Anthrachinonpolysulfosäuren 3429.
 Anthrachinonpyrazolderivate 3580.
 Anthrachinonrhodanide 3149.
 Anthrachinonselencyanide 3150, 3151.
 Anthrachinonselenophenole 3151.
 Anthrachinonsulfid 3523.
 Anthrachinon-1- (2-) sulfi-n-säure 3153.
 Anthrachinonsulfinsäuren 3153.
 Anthrachinonsulfone 3483.
 Anthrachinonsulfosäure 184.
 Anthrachinon-2-sulfosäure 3163.
 Anthrachinonsulfosäurechlo-ride 3154, 3155.
 Anthrachinonsulfosäuren 3156 bis 3163.
 Anthrachinonthiazine 3569.
 Anthrachinonthiazole 3550 bis 3554.
 Anthrachinonthioäther 3480 bis 3482.
 Anthrachinonthioglykolsäure-derivat 3262.
 Anthrachinonthioxanthere 3533, 3571—3573.
 Anthrachinontrioxysulfosäure 3271.
 Anthrachinontrisulfosäure 3361.
 Anthrachinon-tri-, -tetra-, penta-anthrimide 3514, 3515.
 Anthrachinonyl-2-acrylsäure 3095.
 Anthrachinonylamindichlor-benzil-Kondensationspro-dukt 3455.
 1-Anthrachinonylamino-8-aminonaphthalin 3486.
 1, 1'-Anthrachinonylamino-anthrachinon-2-carbonsäure 3453.
 1, 2'-Anthrachinonylamino-anthrachinon-2-carbonsäure 3453.
 Anthrachinonylaminopyrid-anthron 3614.
 1'-Anthrachinonyl- α -amino-12-pyridanthron 3614.
 2-Anthrachinonylcarbonyl-glykolsäureäthylester 3104.
 1-Anthrachinonylglyzin-2-carbonsäure 3213.
 β -Anthrachinonylharnstoff-chlorid 3123.
 Anthrachinonylindophenole 3465.
 Anthrachinonylisatine 3566.
 1-Anthrachinonylmercaptan 3152.
 1- (2-) Anthrachinonylnaph-thylamin 3484, 3485.
 Anthrachinonyl-C-phenyl-glyzin 3577.
 Anthrachinonyl-1-phenyl-glycin-o-carbonsäure 3466.
 Anthrachinonyl-N-phenyl-glyzinester 3578.
 1-Anthrachinonylschwefel-bromid 3148.
 1, 2'-Anthrachinonylsulf-aminoanthrachinon 3475.
 1-Anthrachinonylthiochlorid 3148.
 Anthrachinonyl-Thioderivate 3152.
 Anthrachinonylthiokohlen-säureamid 3152.
 Anthrachrysondialkyläther 3393—3395.
 Anthrachryson-3, 7-diglykol-säureäthylester 3142.
 Anthrachrysondimethyläther 3393.
 Anthrachryson-Formaldehyd-kondensationsprodukt 3409.
 Anthracylbenzoesäure 3064.
 Anthraflavinchloradditions-produkte 3420.
 Anthraflavinsäure 3134, 3283.
 Anthraflavinsulfosäure 3357.
 Anthraflavon 3532.
 Anthragallol 3277.
 Anthragalloyltrimethyläther 3278.
 Anthrahydrochinon 3047.

- Anthraisopyrimidone 3619.
 Anthraketazine 3619.
 2-Anthramin 3036.
 Anthranaphthacridine 3624.
 Anthranil 256, 368, 369.
 Anthranilidoacetonitril 419.
 Anthranilidoacetonitriläthyl-
 ester 419.
 Anthranilidoacetonitrilmethyl-
 ester 419.
 Anthranilido- δ -propionitril
 1516.
 Anthranilodiessigsäure 420.
 Anthranilsäure 357—365,
 1619.
 Anthranilsäureester 366, 367.
 Anthranilsäuremethylester
 394.
 Anthranolderivate 3038 bis
 3040.
 Anthrapinakon 3488.
 Anthrapurpurin 3134, 3302.
 Anthrapyrazole 3580.
 Anthrapyridoncarbonsäuren
 3613.
 Anthrapyridone 3604—3613.
 Anthrapyrimidine 3615 bis
 3618.
 Anthrapyrimidone 3615 bis
 3619.
 Anthrapyrole 3467, 3577,
 3578.
 Anthrarufin 3269, 3272, 3287.
 Anthrarufinalkyläther 3279.
 Anthrarufindi-o- u. -p-kresyl-
 äther 3477.
 Anthrarufindimethyläther
 3137.
 Anthrarufindinaphthyläther
 3477.
 Anthrarufindiphenyläther
 3477.
 Anthrarufindiphenyläther-
 sulfosäure 3388.
 Anthrarufinsulfosäure 3356.
 Anthrathiazole 3581.
 Anthroxan 289.
 Anthroxansäure 285, 286.
 Arylaminoanthrachinone
 3449.
 Arylsulfaminoanthrachinone
 3475—3476.
 Arylsulfaminoanthrachinon-
 sulfo- (carbon-) säuren 3216.
 Aspirin 484.
 Äthenylaminonitrooxydi-
 phenylamin 2194.
 Äthosafranol 1969.
 5-Äthoxyanthranilsäure 522.
 2-Äthoxyazobenzol-5-sulfo-
 säure 1763.
 p-Äthoxycarbanil 137.
 Äthoxycarbonylphenyl-
 glyzin-o-carbonsäureäthyl-
 ester 429.
 Äthoxycarbonylphenylglyzin-
 o-carbonsäurediäthylester
 422.
 Äthoxydiaminotriphenyl 1290.
 m-Äthoxydiäthylaminobenzo-
 phenon 1383.
 m-Äthoxy- ω -dichlorvinylthio-
 salizylsäure 523.
 m-Äthoxydimethylamino-
 benzophenon 1383.
 Äthoxydinitromethylbenz-
 imidazol 2200.
 5-Äthoxy-2-methylthio-1-
 benzoessäure 893.
 m-Äthoxyphenyl-p- (o-) tolyl-
 amin 1625.
 p-Äthylaminophenylxytri-
 chloräthan 284.
 Äthyl-p-aminobenzaldehyd
 312.
 p-Äthylaminobenzylalkohol
 262.
 1-Äthylamino-4-naphthalde-
 hyd 2298.
 Äthylaminonaphthalinsulfo-
 säure 623.
 2-Äthylamino-5-naphthol-7-
 sulfosäure 2552.
 Äthylaminonaphthyl-p-oxy-
 phenylamin 1644.
 1, 4-Äthylaminooxyanthra-
 chinon 3257.
 Äthylaminooxybenzoyl-
 benzoessäure 1393.
 Äthylaminooxybenzoyl-
 benzoessäureamid 1393.
 p-Äthylamino-m-xylylsulf-
 anilsäure 1491.
 Äthylanilidoacetonitril 112.
 Äthylanilin 93.
 Äthylanilin, p-toluolsulfo-
 saures 93.
 N-Äthylanthranilsäure 370.
 Äthylbenzaldehyde 33.
 Äthylbenzylaminobenzoyl-
 benzoessäure 1412.
 Äthylbenzylaminobenzyl-
 benzoessäure 1412.
 Äthylbenzylmetanilsäure
 1495.
 N-Äthylcarbazolmonosulfo-
 säure 1907.
 o-Äthylcarbazolsulfosäure
 1930, 1931.
 Äthyl-p-chlorphenylhydrazin
 198.
 Äthyldehydrothiotoluidin
 2229.
 Äthyl-1, 4-diaminonaphthalin
 2325.
 Äthylen-o-ditolylamin 1839.
 Äthylidenanthranilsäure 1516.
 Äthylindoxylsäureäthyläther
 2087.
 1-Äthylisatin 2124.
 N-Äthylisatin 2131.
 Äthyl-m-kresol 767.
 Äthyl-2-methylindol 2053.
 Äthyl-2-methylindolsulfo-
 säure 2056.
 Äthyl-naphthol 454.
 Äthyl-oxäthylanilin 94.
 p-Äthylphenol 454.
 Äthylphenylaminomethyl-
 isatin 2127.
 N-Äthylphenylglyzin 131.
 Äthyl-2-phenylindol 2053.
 Äthylphenyl-2-naphthylamin
 2898.
 4-Äthylthio-2-aminobenzo-
 säure 522.
 10-Äthylthio-4-aminodi-
 phenyl-3-sulfosäure 1215.
 6-Äthylthio-3-oxy- (1) thio-
 naphthen 2168.
 Äthylthiosalizylsäure (-ester)
 512.
 Äthyl-o- u. -p-tolylglyzin 247.
 Äthyl-p-tolyl-2-naphthyl-
 amin 2898.
 Äthylxylydin 1061.
 Azeanthrenchinon 3575, 3576.
 Azeanthrenchinonmonoxine
 3575.
 Azenaphthen 2956.
 Azenaphthenchinonoxim
 2960.
 Azenaphthenchinon-Reduk-
 tionsprodukte 2962.
 Azenaphthenon 2959, 2962.
 Azenaphthen-I-sulfosäure
 2958.
 Azenaphthylen 2958.
 Azetophenon 43.
 10-Azetylmino-4-chinonimi-
 dinobenzol 1584.
 Azidylaminoanthrachinon
 3470—3472.
 Azimide Anthrachinon 3548.
 4, 5-Azimino-2-acetylamin-o-1-
 methylbenzol 2249.
 Azine-Anthrachinon 3568.
 m-Azoanilin 1760.
 o-Azoanisol 1785.
 Azoanthrachinon 3516.
 Azobenzol 1758, 1779, 1781.
 Azobenzol-4-aldehyd-3-sulfo-
 säure 1759.
 Azobenzol-3, 9-dicarbon-
 säurealkylester 1759.
 Azobenzolhydrazinsulfosäure
 1767.
 Azobenzoltoluol 1217.
 Azomethine 1528.
 1- (2-) Azonaphthalin (-sulfo-
 säure) 2941.
 Azooxybenzol 1758.
 Azotoluidine 1769.
 Azotoluol 1786.
 Azoxybenzoessäure 1786.
 Azoxybenzol 70, 1776—1784.
 Azoxybenzol-4-aldehyd-3-
 sulfosäure 1788.
 Azoxybenzol-3, 9-dialdehyd
 1787.
 Azoxybenzol-4, 10-dicarbon-
 säure 1788.
 Azoxybenzol-3, 9-disulfosäure
 1791.
 p-Azoxybenzylidenanilin 1794.
 p-Azoxybenzylidenanilinsulfo-
 säure 1794.

- Azoxybenzyliden-o-toluidin 1794.
 p-Azoxybenzyliden-p-toluidin 1794.
 p-Azoxybenzylidenxylydin 1794.
 Azoxystilbendisulfosäure 1454.
 Azoxytoluol 1785, 1786.
 m- (p-) Azoxytoluol 231.
- B.**
- Basen-Anhydroformaldehyd-Bisulfittverbindungen 91.
 Basen-Formaldehydverbindungen 88—91.
 Basen-Metallverbindungen 86, 87.
 Benzalchlorid-m-sulfochlorid 502.
 Benzalchlorid-m-sulfosäure 502.
 Benzaldehyd (Homol. u. Subst. prod.) 20—41, 308.
 Benzaldehyddisulfosäuren 899.
 Benzaldehydnitrosohydroxylamine 139.
 Benzaldehyd-o- u. -p-sulfosäure 504—506.
 Benzaldoxim (Homologe u. Subst. Produkte) 18.
 Benzanthron 3584.
 Benzanthronacridone 3593, 3598.
 Benzanthroncarbonsäuren 3591—3593.
 Benzanthronchinoline 3596.
 Benzanthronchinolinhalogen-derivate 3597.
 Benzanthronderivate 3583 bis 3599.
 Benzanthron-o-halogen-carbonsäuren 3592.
 Benzanthronhalogenderivate 3589, 3590.
 Benzanthronkondensationsprodukte 3599.
 Benzanthronthioxanthone 3598.
 Benzylaminonitrooxydi-phenylamin 2194.
 Benzylaminothioldimethylphenol 2217.
 Benzylaminothio-p-methylphenol 2217.
 Benzenyl-2-aminothiophenol 2986.
 Benzhydrylamin 1349.
 Benzidin 1204, 1216.
 Benzidin, chromsaurer 312.
 Benzidin-Metallverb. 86, 87.
 Benzidin-2, 8-disulfo-pyrazolenderivate 1260.
 Benzidinsulfosäure 1259.
 Benzidin-2, 8-disulfosäure 1204.
 Benzidinindophenole 1283.
 Benzidinmonosulfosäure 1226.
 Benzidin-4-nitrobenzol-2-sulfosäure 1282.
- Benzidinsulfon 1226.
 Benzidinsulfondisulfosäure 1259, 1275.
 Benzidinsulfonmonosulfosäure 1259.
 Benzidintetrasulfosäure 1259.
 Benzindiazine 1213.
 Benzimidazolacetonitril 251, 2188.
 Benznaphthantron 3595.
 Benzoessäure 24, 59.
 Benzoessäure (Homologe u. Subst. Prod.) 44—55.
 Benzoessäureanhydrid 1572 bis 1575.
 Benzoessäureäthylester (Homologe) 56, 57.
 Benzoessäurebenzylester 1570.
 Benzoessäure-2-nitrobenzylester 1571.
 Benzoessäurenitrosohydroxylamin 139.
 Benzoessäurephenolester-2-carbonsäure 1558.
 Benzoketodihydroparathiazin 2031.
 3-Benzolazodiphenylamin-8-carbonsäure 1736.
 Benzolazo-1-naphtholäther 2914.
 Benzolazo-p-phenolsulfosäure 1763.
 Benzol-m- u. p-disulfosäure 666.
 Benzolhexacarbonsäure 1195.
 Benzolmonosulfosäure (Homologe) 163—167.
 1-Benzolsulfamino-8-naphthol-5-sulfosäure 2917.
 Benzolsulfaminsäure (Homologe) 127.
 Benzolsulfinsäure (Homologe u. Subst. Prod.) 158—162.
 Benzolsulfosäure-2, 4-dinitrophenylester 1869.
 Benzolsulfosäure-o-kresolester 1866.
 Benzolsulfosäuren 2281.
 Benzolsulfosäurephenolester-8-aldehyd 1866, 1867.
 Benzol-1, 3, 5-trisulfosäure 977.
 Benzonitril 44.
 Benzonitril (Homologe u. Subst. Prod.) 59.
 Benzophenon 1363.
 Benzophenonanil 129, 1442.
 Benzophenon-o-carbonsäure 1385.
 N-o-Benzophenon-C-phenylindazol 2185.
 Benzotrichinon 1199.
 Benzotrichinoyl 1199.
 Benzoylacetat 58.
 Benzoyl- β -aminoanthrachinon 3470.
 4-Benzoylamino-1, 2-anthrachinon- μ -phenyloxazol 3549.
- 1-Benzoylamino-4-methoxyanthrachinon 3139.
 Benzoyl-5, 2-aminonaphthol 2343.
 Benzoyl-1, 8-aminonaphtholsulfosäure 2903.
 p-Benzoylaminophenylsulfaminsäure 570.
 Benzoylanthrachinone 3435.
 Benzoylchlorid 42, 1575.
 Benzoyleyanid 42.
 Benzoyl-1, 2-dioxyanthrachinon 3479.
 Benzoyl- α , β -dioxyanthrachinone 3479.
 Benzoylhydrochinonmercaptan 1560.
 Benzoylindoxyl (-carbon-säure) 2101.
 Benzoylindoxylsäureäthylester 2102.
 2-Benzoylisatinphenylimid 2140.
 Benzoylkohlensäureester 58.
 Benzoylmethylnaphthol 2301.
 Benzoylmonochlor-m-kresol 683.
 o-Benzoyl-m-nitrobenzoessäure 1373.
 Benzoyl- β -oxyanthrachinone 3479.
 Benzoylphenylaminoessigsäure-2-carbonsäureäthylester 1551.
 Benzoylphenylaminoessigsäure-2-carbonsäure 1550.
 Benzoylphenylglyzincarbon-säureäthylester 2102.
 Benzoylphenylglyzin-o-carbonsäurediäthylester 422.
 Benzoyl- α , β -polyoxyanthrachinone 3479.
 Benzoylpyrene 3599.
 Benzoyltolidin 1281.
 Benzylacetat 12.
 Benzylalkohol 10.
 Benzylalkylaminobenzol-4-aldehyd 1494.
 Benzylalkylaminobenzol-10-aldehyd-4-sulfosäure 1497.
 Benzylalkylaminobenzol-3, 9-disulfosäuren 1500.
 Benzylalkyl-4-aminodialkylaminodiphenylmethan 1346.
 Benzylamin 9.
 Benzylaminbasen 755.
 Benzylaminoanthrachinon 3113.
 Benzyl-m-aminophenol 1469.
 Benzyl-p-aminophenol 1470.
 Benzylaminsulfosäure 755.
 Benzyl-p-amino-m-tolylaldehyd 1464.
 (Benzyläthyl-) 4-aminodiphenyl-8-carbonsäure 1412.
 Benzylaziminoacetyl-o-toluidin 2249.
 Benzylazimino-o-toluidin 2249.

- Benzylbenzoyltetrachloranilid 1508, 1549.
 Benzylbromid 6.
 N-Benzylcarbazol 1933.
 Benzylchlorid (Homologe) 5, 6.
 Benzylchlorid-p-carbonsäure 212.
 Benzylchlorid-p-carbonsäurechlorid 212.
 Benzylchlorid-m- u. p-sulfochlorid (Substitutionsprodukte) 501.
 Benzylchlorid-p-sulfosäure 502, 503.
 Benzyldehydrothiotoluidin 2229.
 Benzylformiat 11.
 Benzylidenacetone 16.
 Benzyliden-p-aminophenol 597.
 Benzylidenanthranilsäure 1516.
 Benzylidendehydrothio-p-toluidin 2227.
 Benzylidendibromdiaminodianthrachinonyl 3500.
 Benzyliden-1- (2-) naphthylamin 2902.
 Benzyliminobenzol 1462.
 Benzyliminobenzol-4-aldehyd 1464.
 Benzyliminobenzol-4-carbinol 1463.
 Benzyliminobenzol-C-nitril 1509—1514.
 Benzyliminobenzol-C-nitril-2-carbonsäure 1516, 1517.
 (Benzylmethyl-) 4-amino-10-dimethylaminodiphenylketon 1415.
 (Benzylmethyl-) 4-aminodiphenylketon 1411.
 Benzyl-naphthol 454, 1295, 2924.
 Benzyl-naphthylamin 2810.
 1-Benzyl-naphthylamin 1363.
 Benzyl-2-naphthyl- γ -sulfosäure 2901.
 Benzyl-nitronaphthylamin 2900.
 m-Benzyl-oxydiäthylaminobenzophenon 1383.
 m-Benzyl-dimethylaminobenzophenon 1383.
 p-Benzylphenol 454.
 Benzylphenyldimethylammonium-10-sulfosäure-X-Innensalz 1502—1506.
 Benzylphthalimid 755.
 p-Benzylresorcin 454.
 Benzyl-o-toluidinmonosulfosäure 1566.
 2-Benzyl-m-toluylendiamin 1476.
 Bianthranil 3488.
 Bianthron 3489.
 10, 16-Bisdimethylamino-3-oxytriphenylmethan-4-carbonsäure 1436.
 Bismethinthiosalizylsäure 1896.
 Bistriazole (Harnstoff-abkömmlinge) 2991.
 Brenzcatechin 634—642, 970, 1156.
 Brenzcatechin-carbonat 658.
 Brenzcatechin-homologe 858 bis 863.
 Brenzcatechinmonoalkyläthercarbonat 658.
 Brenzcatechin-4-sulfosäure 970, 974.
 6-Brom-3-acetylamino-benzoylbenzoesäure 1387.
 6-Brom-3-acetylamino-4-carboxylbenzoylbenzoesäure 1387.
 6-Brom-3-acetylaminodiphenylketon-8-carbonsäure 1387.
 9-Bromacridin 1954.
 Brom-2-aminoanthrachinon 3185.
 1-Brom-2-aminoanthrachinon 3189, 3368.
 2-Brom-1-aminoanthrachinon 3183, 3367.
 3-Brom-2-aminoanthrachinon 3186, 3187, 3188.
 Bromaminoanthrachinone 3183—3185.
 1-Brom-2-aminoanthrachinon-3-sulfosäure 3185.
 4-Brom-1-aminoanthrachinon-2-sulfosäure 3316, 3317.
 Bromamino-2-methylanthrachinon 3305.
 1-Brom-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure 2666.
 1-Brom-2-amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure 2666.
 p-Bromanilin-o-sulfosäure 616.
 Bromanthrachinon 3081.
 2-Bromanthrachinon 3185.
 α -Bromanthrachinon 3083.
 o-Bromanthrachinon-carbonsäure 3592.
 Bromanthrachinon-sulfosäure 3301.
 1, 5-Bromanthrachinon-sulfosäure 3204.
 Bromanthranol 3047.
 Bromantron 3047.
 4-Bromazena-naphthenchinon 2961.
 m-Brombenzaldehyd 188.
 Brombenzanthrachinolin 3597.
 Brombenzanthron 3589.
 Brombenzol 3.
 Brombenzoldisulfosäure 738.
 5-Brom-7-chlorisatin 2121.
 1-Brom-2-chlor-3-methyl-4-acetaminobenzol 983.
 Brom-1-chlor-2, 3-naphthhisatin 2970.
 5-Brom-1-chlor-2-phenylglyzin-3-carbonsäure-dimethylester 2106.
 Brom-o-cyanmethylanthrachinon-säure 716.
 1, 3-Bromdianilidoanthrachinon 3456.
 1, 5-Bromdianilidoanthrachinon 3456.
 1, 8-Bromdianilidoanthrachinon 3456.
 2-Bromdianthrimid 3507.
 Brom-1, 5-dibenzidinoanthrachinon 3456.
 p-Brom-o-dichlorvinylthiosalizylsäure 523.
 4-Bromdimethylaminoanthrachinon (-perbromid) 3197.
 Bromdimethylaminoanthrachinon-1-sulfosäure 3318.
 Brom-10-dimethylamino-4-oxydiphenylamin 1590.
 Bromdinitronaphthalin 2448.
 Brom-3, 5-dioxydiphenylketon-8-carbonsäure 1401.
 2-Bromdiphenylketon 1364.
 2-Bromindoxyl 2085.
 Bromindoxylsäureester 2093.
 Bromisatin 2122.
 Brom-3-ketodihydro- (1) thionaphthen 2177.
 Brommesitylen 1008.
 4-Brom-1-methylaminoanthrachinon 3190.
 Brommethylaminoanthrachinon-sulfosäure 3190.
 Brom-2-methylanthrachinon 3094.
 Brommethylchloranthrachinon 3094.
 1-Brom-3-methyl-5, 6-dioxybenzol 1025.
 Brommethyloxybenzaldehyd 776.
 α -Bromnaphthalin 2448.
 Bromnaphthalin-1-diazo-2-oxy-4-sulfosäure 2669.
 Bromnaphthanthrachinon 3557.
 Brom-2-naphthisatin 2966.
 Brom-1, 5- α -naphthylaminanthrachinon 3456.
 1-Brom-3-nitro-4-acetophenon 711.
 1-Brom-3-nitro-4-benzaldehyd 100.
 1-Brom-4-nitro-3-benzaldehyd 697.
 4-Brom-2-nitro-1-benzoesäure 680.
 Brom-1-nitro-8-dimethylaminoanthrachinon 3310.
 Bromnitro-o-oxybenzoesäuren 1020.
 4-Brom-2-nitro-1-toluol 680.
 1, 4-Bromoxyanthrachinon 3203.
 1-Brom-2-oxy-5-benzaldehyd 706.

- Bromoxybenzoesäure 720, 721.
 1-Brom-2-oxy-4-benzoesäure 721.
 1-(2-) -Brom-3-oxy-6-benzoesäure 720.
 Bromoxy-2-methylantrachinon 3307.
 Bromphenacetin 953.
 o-Bromphenol 206.
 Bromphenylaminoanthrachinoncarbonsäure 3443.
 Bromphenylglycin-o-carbonsäure 716.
 p-Bromphenylglycin-o-carbonsäurediäthylester 433.
 p-Bromphenylnitrosoglycin-o-carbonsäurediäthylester 433.
 p-Bromphenylthioglykolsäure 155.
 Bromphthalimid 219.
 Bromterephthaloyl-o-benzoesäure 3592.
 Brom-1, 5-o-(-p-) -toluidanthrachinon 3456.
 Brom-p-toluylo-benzoesäure 3592.
 1-Brom-2, 4, 6-trimethylbenzol (Brommesitylen) 1008.
 Brönnersche Säure 2371 bis 2376.
 p-Butylphenol 454.
- C.**
- Calciumverbindungen, Basen 86.
 Carbazol-Aldehydkondensationsprodukte 1935.
 Carbazolantrachinon 3565.
 Carbazol-N-carbinol 1934.
 Carbazol-8-carbonsäure-4-imidinochinon 1945.
 Carbazol-2-carbonsäure 1902.
 Carbazol-2, 8-dicarbonsäure 1910.
 Carbazoldicarbonsäure-dichlorid 1910.
 Carbazoldisulfosäure 1925.
 Carbazolepichlorhydrinderivat 1936.
 Carbazol-4-imidinochinon 1940—1943.
 Carbazol-4-imino-IV-diphenylamin 1949.
 Carbazol-4-imino-IV-oxyphenyl-VIII, X-dinitrophenyläther 1950.
 Carbazolkalium 1910.
 Carbazolmonocarbonsäure 1910.
 Carbazolmonosulfosäure 1907 bis 1909.
 Carbazolschwefelderivat 1938.
 Carbazolsulfosäure-4-imidinochinon 1946.
 Carbazoltetrasulfosäure 1925.
 Carbazoltrisulfosäure 1906.
 Carbazylo-N-essigeste 1926.
 Carbazylo-N-essigsäure 1926.
- Carbonyl-aminophenolsulfosäure 1134.
 Carbonyl-o-aminophenolsulfosäure 948.
 Carbonyldiphenylglycinester 1830.
 1, 2-Carbonyliminooxybenzol 2214.
 Carbostyryl 214.
 Carboxyalkylanthranilsäuren 410.
 Carboxyanthranilsäure-dialkylester 411.
 1-Carboxyl-4-äthylthiophenyl-2-thioglykolsäure 900.
 2-Carboxydiphenylamin-4-sulfosäure 1629.
 1-Carboxyl-5-acetaminophenyl-2-thioglykolsäure 900.
 2-Carboxyl-5-acetaminophenylthioglykolsäure 522.
 1-Carboxyl-4-acetaminophenyl-2-thioglykolsäure 900.
 Carboxylalkylthiophenylthioglykolsäuren 900.
 2-Carboxyl-4-äthoxyphenylthioglykolsäure 522.
 2-Carboxyl-5-äthylthiophenylthioglykolsäure 522.
 2-Carboxyl-5-methoxyphenylthioglykolsäure 522.
 1-Carboxyl-3-methoxyphenyl-6-thioglykolsäure 894.
 1-Carboxyl-4-methoxyphenyl-6-thioglykolsäure 895.
 1-Carboxyl-5-methylthiophenyl-2-thioglykolsäure 900.
 1-Carboxyl-3-nitrophenyl-6-thioglykolsäure 916.
 1-Carboxyl-3-nitrosophenyl-6-glyzin 806.
 1-Carboxyl-3-nitrosophenyl-6-glycindialkylester 806.
 1-Carboxyl-3-nitrosophenyl-6-glycin-eso-methyl-exo-äthylester 806.
 1-Carboxyl-3-nitrosophenyl-6-glycinmono-exo-äthylester 806.
 1-Carboxyl-2-oxybenzol-5-sulfamid 897.
 1-Carboxyl-2-oxybenzol-5-sulfanilid 897.
 1-Carboxyl-2-oxybenzol-5-sulfochlorid 896.
 1-Carboxyl-2-oxybenzol-5-sulfodimethylamid 897.
 1-Carboxyl-2-oxybenzol-5-sulfosäure 896.
 1-Carboxyl-2-oxy-3-chlorbenzol-5-sulfochlorid 896.
 1-Carboxyl-2-oxy-5-chlorbenzol-3-sulfochlorid 896.
 1-Carboxyl-2-oxy-3-methylbenzol-5-sulfochlorid 896.
- 1-Carboxyl-2-oxy-4-methylbenzol-5-sulfochlorid 896.
 1-Carboxyl-2-oxy-5-methylbenzol-3-sulfochlorid 896.
 o-Carboxylphenylsulfoxylessigsäure 526.
 o-Carboxylphenylthioglykolsäure 518—522.
 1-Carboxyl-4-sulfophenyl-2-glycin 857.
 1-Carboxyl-4-xanthogenphenyl-2-thioglykolsäure 900.
 1-Carboxyl-5-xanthogenphenyl-2-thioglykolsäure 900.
 1-Carboxymethyl-2-oxybenzol-5-sulfochlorid 896.
 3-Carboxyl-4-oxy-1-benzylalkohol 779.
 3-Carboxyl-4-oxy-1-benzylmethyläther 779.
 3-Carboxyl-3-oxy-5-sulfo-1-benzaldehyd 1066.
 Carboxyphenyldinitromethylbenzimidazolylamin 2202.
 Carboxyphenyl-1, 2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure 2978.
 Chinaldin 2000—2003.
 Chinizarin 3233, 3260, 3268, 3270, 3274, 3276, 3314, 3351,
 Chinizarin-2-carbonsäure 3328, 3329.
 Chinizarindimethyläther 3139, 3141.
 Chinizarinsulfosäure 3271.
 Chinizarin-2-sulfosäure 3359.
 5-Chinoimidino-2-methylbenzimidazol 2201.
 Chinolin 1995, 1996.
 o-Chinolinaldehyd 2004.
 Chinolinanthrachinon 3562 bis 3564.
 Chinolincarbonsäure 2004.
 Chinolin-5, 6-disulfosäure 2026.
 Chinolin-7-nitril 2004.
 Chinolinsulfosäure 2009.
 Chinolin-5-sulfosäure 2011, 2012.
 7-Chinolinsulfosäure 2012.
 Chinon 25, 648, 649.
 Chinondichlorimid 572.
 Chinondiimid 572.
 Chinondithiosulfosäure 1157.
 Chinonimidindioxybenzol-kondensationsprodukte 1597.
 Chinonmenothiosulfosäure 975.
 Chinonoxim-2, 4-dinitrophenyläther 1859.
 ω-Chloracetanilid (Homologe) 118, 119.
 Chloracetylaminoanthrachinon 3192—3194.
 ω-Chloracetyl-1-amino-2-oxyanthrachinon 3259.

- 1-Chlor-3-acetylamino-4-oxybenzol 733.
 Chloracetyl-2, 3, 4-trioxybenzol 1111.
 Chloracridin 1954.
 1-p-Chloracridinanthrachinon-2-carbonsäure 3621.
 3-Chloralizarin 3322.
 Chlor-o-aminobenzoessäure 713.
 1-Chlor-3-amino-6-acetamino-4-methylthiobenzol 1049.
 Chlor-3-amino-5-acetamino-6-phenol 1035.
 1-Chlor-3-amino-6-acetaminophenyl-4-thioglykolsäure 1041, 1051.
 1-Chlor-3-amino-6-acetanilid 730.
 1-Chlor-3-amino-6-alkyloxybenzol-4-sulfosäuren 1059.
 Chlor-2-aminoanthrachinon 3178.
 1-Chlor-2-aminoanthrachinon 3180, 3185, 3192.
 Chloramino-2-anthrachinon-carbonsäure 3178.
 Chloraminoanthrachinone 3177—3182.
 1-Chlor-2-aminoanthrachinon-3-sulfosäure 3185.
 5-Chlor-6-amino-1, 2-äthyleniminooxybenzol 2213.
 1-Chlor-5-amino-2-benzaldehyd 703.
 Chlor-3-amino-4-benzoessäure 714.
 1-Chlor-3-amino-2-benzoessäuremethylester 715.
 1-Chlor-4-aminobenzol-3-sulfosäure 734.
 1-Chlor-4-aminobenzol-6-sulfosäure 908.
 5-Chlor-10-amino-2-chinonimidinobenzol 1586.
 1-Chlor-2-amino-5-dialkylanilin 731.
 1-Chlor-3-amino-4, 6-dialkyl-oxybenzole 1052.
 4-Chlor-2-aminodiphenylamin 1618.
 4-Chlor-8-aminodiphenyläther 1855, 1856.
 4-Chlor-3-aminodiphenylketon-8-carbonsäure 1386.
 1-Chlor-3-amino-4-methoxybenzol 1034.
 Chloramino-2-methylanthrachinon 3305.
 Chlor-1-amino-2-methylanthrachinon 3178.
 Chloramino-1-oxyanthrachinon 3312.
 1-Chlor-5-amino-4-oxy-3-benzoessäure 1021.
 1-Chlor-3-amino-2-oxybenzol-5-sulfosäure 1053, 1057.
 1-Chlor-3-amino-4-oxybenzol-5-sulfosäure 1054—1056, 1058.
- 1-Chlor-3-amino-4-oxybenzol-6-sulfosäure 1058.
 Chloraminooxybenzolsulfosäuren 1053—1058.
 1-Chlor-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure 2666.
 1-Chlor-2-amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure 2666.
 1-Chlor-2-amino-5-phenol 732.
 1-Chlor-3-amino-4-phenol 732.
 1-Chlor-3-amino-6-phenol 732.
 Chloraminophenylthioglykolsäure 2171.
 Chlor-o-aminonaphthen-carbonsäure 2171.
 1-Chlor-3-amino-2-toluol 681.
 Chloranil 200, 1193.
 m-Chlor-o-anisoylsulfoxyd-essigsäure 689.
 2-Chloranthracen-1, 9-dicarbonensäureanhydrid 3044.
 1-(2-)-Chloranthrachinon 3165.
 2-Chloranthrachinon 1385, 3057.
 α -Chloranthrachinon 3081.
 β -Chloranthrachinon 3082.
 14-Chlor-2, 1-anthrachinon-acridon 3567.
 3-Chloranthrachinonacrylsäure 3173.
 1-Chloranthrachinon-2-aldehyd 3096.
 2-Chloranthrachinon-3-aldehyd 3087.
 4-Chlor-1-anthrachinon-aldehyd 3097.
 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure 3171.
 1-Chloranthrachinon-4-carbonsäure 3172.
 1-Chloranthrachinon-6-carbonsäure 1385.
 2-Chloranthrachinon-3-carbonsäure 3087, 3216.
 4-Chloranthrachinon-1-carbonsäure 3103.
 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurebenzylester 3104.
 Chloranthrachinoncarbon-säuren 3171, 3172, 3295.
 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurebenzylester 3454.
 8-Chloranthrachinon-1, 2-dicarbonensäure 3304.
 Chloranthrachinone 3083.
 2-Chloranthrachinon-7-sulfinsäure 3153.
 1, 5-Chloranthrachinonsulfosäure 3204.
 1, 8-Chloranthrachinonsulfosäure 3204.
 2-Chloranthrachinonsulfosäure 3303.
 2, 7-Chloranthrachinonsulfosäure 3204.
 1-Chloranthrachinonyl-2-dichlorphenylketon 3567.
 4-Chlor-1-anthrachinonylnaphthylamin 3487.
- Chloranthraflavinsäure 3320.
 Chloranthranilsäure 714.
 Chloranthrapyridon 3609.
 4-Chloranthrapyridon 3613.
 m-Chloräthylanilin 196.
 ω -Chloräthylidenanilin 135.
 Chloräthyl-2-methylindol 2053.
 Chloräthyl-2-phenylindol 2053.
 p-Chlor-o-äthyltoluidin 196.
 Chlorbenzalchlorid 171.
 m-Chlorbenzaldehyd 185-187.
 o-Chlorbenzaldehyd 40.
 p-Chlorbenzaldehyd 30.
 o- u. p-Chlorbenzaldehyd 179—184.
 1-Chlor-2-benzaldehyd-3, 5-disulfosäure 1026.
 Chlorbenzaldehydsulfosäure 179.
 o-Chlorbenzoessäure 184.
 p-Chlorbenzoessäure 59.
 Chlorbenzoessäuren 190—192.
 Chlorbenzol 2.
 Chlorbenzoldisulfosäure 738.
 1-Chlorbenzol-2-methylimido- ω -sulfosäure 1313.
 1-Chlorbenzol-4-sulfinsäure 162.
 p-Chlorbenzonitril 59.
 8-Chlorbenzophenon-2, 4-dicarbonensäure 1385.
 Chlorbenzotrighlorid 171.
 o-Chlorbenzotrighlorid 189.
 p-Chlorbenzotrighlorid 176.
 Chlorbenzoylbenzoessäure 3082.
 2-Chlorbenzoyliminobenzol 1533.
 o-Chlorbenzylalkohol 181.
 o- u. p-Chlorbenzylalkohol 172—174.
 o-Chlorbenzylanilin 182.
 3-Chlorbenzyläthylaminobenzol-4-aldehyd 1496.
 Chlorbenzylchlorid (-bromid) 171.
 2-Chlor-1-benzylchlorid-4-sulfochlorid 501.
 6-Chlor-1-benzylchlorid-3-sulfochlorid 501.
 2-Chlor-1-benzylchlorid-4-sulfosäure 502.
 o- u. p-Chlorbenzylidenchlorid 176.
 3-Chlorbenzyliminobenzol-4-aldehyd 1473.
 8-Chlorbenzyliminobenzol-C-nitril 1515.
 o-Chlorbenzylsulfochlorid 189.
 o-Chlorbenzylsulfosäure 695, 803.
 o- u. p-Chlorbenzylsulfosäure 175.
 1-Chlor-3-brom-2-benzaldehyd 670.
 7-Chlor-5-bromindoxylcarbon-säuremethylester 2106.

- Chlorbromisatin 2120.
 Chlorbrompyridon 3609.
 Chlorcarbazol-4-imidino-
 chinon 1944.
 5-Chlorchinizarin 3374.
 Chlor- ω -cyanmethylantranil-
 säure 716.
 p-Chlor-o-cyanphenylthio-
 glykolsäure 2171.
 2-Chlor-4, 10-diaminobenz-
 hydrol 1351.
 1-Chlor-2, 4-diaminobenzol-6-
 sulfosäure 1048.
 1-Chlor-2, 6-diaminobenzol-4-
 sulfosäure 1047.
 Chlordiaminobenzolsulfo-
 säuren 1047, 1048.
 1-Chlor-2, 6-diamino-4-benzyl-
 sulfosäure 1016.
 Chlor-2, 4-diamino-5-nitro-
 benzol 1806.
 1-Chlor-2, 5-diamino-phenyl-
 4-thioglykolsäure 1041.
 Chlor-1, 5-dianilidoanthra-
 chinon 3456.
 m-Chlordiäthylanilin 196.
 Chlor-1-diazo-2-oxynaphtha-
 lin-4-sulfosäure 2668.
 1-Chlor-3, 5-dibrom-4-amino-
 2-benzaldehyd 1165.
 1-Chlor-3, 5-dibrom-4-oxy-2-
 benzaldehyd 1165.
 5-Chlor-2, 3-diketo- (1) thio-
 naphthen 2178.
 1, 4-Chlordimethylamino-
 anthrachinon 3195.
 1-Chlor-5-dimethylamino-2-
 benzaldehyd 704, 705.
 14-Chlor-2, 8-dimethyl-4, 10-
 dioxytriphenylmethan-3, 9-
 dicarbonsäure 1435—1437.
 Chlordimethylindol 2053.
 Chlordinitrobenzoesäure 1018,
 1691.
 1-Chlor-2, 4-dinitrobenzol
 723.
 1-Chlor-3, 5-dinitrobenzol 723.
 1-Chlor-2, 4-dinitrobenzol-6-
 sulfosäure 1036.
 1-Chlor-2, 6-dinitrobenzol-4-
 sulfosäure 1037.
 Chlordinitrobenzolsulfosäuren
 1036, 1037.
 Chlor-1, 8-dinitronaphthalin
 2447.
 1-Chlor-2, 4-dinitronaphthalin
 2446.
 4-Chlor-2, 6-dinitro-2-naphtha-
 thylaminobenzol 2838.
 1-Chlor-3, 5-dinitro-6-oxy-
 benzol 1030.
 3-Chlor-4, 6-dinitro-10-oxy-
 diphenylamin 1685.
 3-Chlor-8, 10-dinitro-4-oxy-
 diphenylamin 1684.
 4-Chlor-2, 6-dinitro-10-oxy-
 diphenylamin 1686.
 4-Chlor-8, 10-dinitro-2-oxy-
 diphenylamin 1683.
 2-Chlor-4, 6-dinitro-3-phenyl-
 imino-10, IV-dioxydi-
 phenylamin 1731.
 Chlor-1, 7-dioxyanthrachinon
 3321.
 Chlordioxyanthrachinone
 3319—3322.
 Chlor-1, 8-dioxy-naphthalin-
 3, 6-disulfosäure 2798.
 3-Chlordiphenylketon-6-
 carbonsäure 1370.
 Chlorindoxyl 2085.
 5-Chlorisatin 2117.
 5-Chlorisatin- α , p-chloranilid
 2134.
 Chlor- α -isatinchlorid 2117.
 6-Chlorisatoessigsäure 717.
 Chlorisatosäure 998.
 6-Chlorisatosäureanhydrid
 715.
 4-Chlorisophthalsäure 679.
 2-Chlor-3-ketodihydro- (1)
 -thionaphthen 2177.
 Chlorkresol 681—686.
 ω -Chlor-o-kresolkohlensäure-
 ester 458.
 o-Chlormandelsäure 178.
 1-Chlor-3-methoxybenzol
 203—205.
 1-Chlor-2-methyl-4-acet-
 aminobenzol 1015.
 1-Chlor-4-methyl-5-alkyl-
 amino-2-benzaldehyd 1010.
 1-Chlor-4-methyl-5-amino-2-
 benzaldehyd 1009.
 1-Chlor-3-methyl-2-amino-
 benzol 1023.
 1-Chlor-2-methyl-4-amino-
 benzol-5-sulfosäure 1022.
 1-Chlor-3-methyl-2-amino-
 benzol-5-sulfosäure 1023.
 Chlormethylaminobenzol-
 sulfosäuren 1022, 1023.
 Chlor-2-methylanthrachinon
 3168.
 2, 6-Chlormethylanthrachinon
 3167.
 2, 7-Chlormethylanthrachinon
 3167.
 4-Chlor-1-methylanthrachinon
 3172.
 Chlor-N-methylanthrachinon
 3609.
 1-Chlor-4-methyl-5-äthyl-
 amino-2-benzaldehyd 1010.
 Chlormethyl-benzimidazolyl-
 dinitromethyl-benzimida-
 zolylamin 2202.
 5-Chlor-2-methylbenzophenon
 1369.
 8-Chlor-2-methylbenzylimino-
 benzol-4-aldehyd 1486.
 7-Chlor-3-methylchinolin 2013.
 ω -Chlor-2-methyl-1-chlor-
 anthrachinon 3086.
 5-Chlor-2-methyl- (8-chlor-)
 benzophenon 1385.
 1-Chlor-3-methyl-4-cyan-
 benzol-5-sulfochlorid 1012.
 1-Chlor-3-methyl-4-cyan-
 benzol-5-sulfosäure 1012.
 1-Chlor-2-methyl-4, 5-dinitro-
 benzol 1014.
 1-Chlor-2-methyl-3, 5-dinitro-
 benzol 1013.
 3- (6-) Chlor-4-methyldiphe-
 nylketon-2-carbonsäure
 3208.
 4- (5-) Chlor-4'-methyldi-
 phenylketon-2-carbonsäure
 3208.
 3-Chlor-4-methylimino-10-
 oxydiphenylamin 1650.
 6-Chlor-2-methylindol 2053,
 2054.
 6-Chlor-7-methylisatin 2134.
 1-Chlor-4-methyl-5-methyl-
 amino-2-benzaldehyd 1010.
 1-Chlor-2-methyl-3-nitro-4-
 aminobenzol 1015.
 1-Chlor-2-methyl-5-nitro-4-
 aminobenzol 1014, 1015.
 6- (7-) Chlor-2-methyl-1-
 nitroanthrachinon 3305.
 1-Chlormethyl-3-nitro-4-oxy-
 benzol 817.
 1-Chlormethyl-3-nitro-6-oxy-
 benzol 817.
 1-Chlor-3-methyl-5-nitro-2-
 oxybenzol 1019.
 1-Chlor-3-methyl-5-nitro-6-
 oxybenzol 1015.
 Chlormethyloxybenzaldehyd
 776, 777.
 Chlormethylnitrooxybenzole
 815.
 4-Chlor-3-methyl-1-oxy-
 anthrachinon 3308.
 Chlormethyloxybenzoesäure
 778.
 1-Chlor-2-methyl-4-oxy-5-
 benzoesäure 1011.
 1-Chlor-3-methyl-2-oxy-
 benzol-5-sulfosäure 1019.
 5-Chlor-4-methyl-2-oxyben-
 zoylbenzoesäure 3308.
 Chlormethyloxy-benzoyldi-
 chlorbenzol-carbonsäure
 3398.
 8-Chlor-3-methyl-4-oxydi-
 phenylmethan-5-carbon-
 säure 1314.
 6-Chlor-4-methyl-3-oxythio-
 naphthen 2169.
 1-Chlor-2-methyl-4-phenol
 682.
 1-Chlor-2-methyl-5-phenol
 686.
 1-Chlor-3-methyl-6-phenol
 685.
 1-Chlor-4-methyl-6-phenol
 684.
 1-Chlor-2-methylphenyl-4-
 thioglykolsäure 687.
 1-Chlor-3-methylphenyl-4-
 thioglykolsäure 688.
 Chlormethylphenylindol
 2053.

- Chlormethylsalicylsäure-methylester 778.
 4-Chlor-2-methylthiobenzoessäure 893.
 1-Chlor-3-methyl-5-thiophenol-4-carbonsäure 1012.
 p-Chlor-o-methyltoluidin 196.
 1-Chlor-3-mono- u. -diäthylamino-6-benzaldehyd 705.
 1, 5- (1, 6-) (1, 7-) Chlornaphthalinsulfosäure 2292, 2293.
 1-Chlornaphthalintrisulfosäure 2672.
 Chlornaphthanthrachinon 3557.
 Chlornaphthisatin 2970.
 1-Chlor-2, 3-naphthisatin- α , 2'-chlornaphthalid 2970.
 Chlor-1- (2-) naphthol 2288.
 1-Chlor-8-naphthol-3, 6-disulfosäure 2670.
 6-Chlor-1-naphthol-3, 5-disulfosäure 2451.
 8-Chlor-1-naphthol-3, 6-disulfosäure 2451, 2671.
 6- (7-) $\frac{1}{2}$ Chlor-1-naphthol-3-sulfosäure 2451.
 Chlornaphtholsulfosäuren 2451.
 1-Chlor-2-naphthylamin-5-sulfosäure 2559.
 1-Chlor-3-nitro-5-acetyl-amino-4-oxybenzol 1033.
 1-Chlor-2-nitro-4-amino-benzol-5-sulfosäure 1038.
 1-Chlor-2-nitro-6-amino-benzol-4-sulfosäure 1039.
 1-Chlor-4-nitro-3-amino-benzol-6-sulfosäure 725, 1040.
 Chlornitroaminobenzolsulfosäuren 1038—1040.
 1-Chlor-2-nitro-5-amino-4-methoxybenzol 1034.
 1-Chlor-2-nitro-5-amino-4-oxybenzol 1032.
 1-Chlor-3-nitro-5-amino-2-oxybenzol 1031.
 1-Chlor-3-nitro-5-amino-4-oxybenzol 1031—1033.
 Chlornitroaminooxybenzole 1031—1033.
 1-Chlor-2-nitro-5-amino-4-oxybenzol-3-sulfosäure 1171.
 1-Chlor-2-nitro-5-amino-6-oxybenzol-3-sulfosäure 1171.
 1-Chlor-3-nitro-6-anilin 724.
 1-Chlor-4-nitro-3-anilin 725.
 1-Chlor-5-nitroanthrachinon 3175, 3176.
 1, 4-Chlornitroanthrachinon 3174.
 1, 6-Chlornitroanthrachinon 3175.
 1, 7-Chlornitroanthrachinon 3175.
 1, 8-Chlornitroanthrachinon 3175, 3176.
 1-Chlor-2-nitro-4-benzaldehyd 698.
 1-Chlor-3-nitro-2-benzaldehyd 699.
 1-Chlor-3-nitro-4-benzaldehyd 102, 700.
 1-Chlor-4-nitro-3-benzaldehyd 697.
 m-Chlor-o-nitrobenzaldehyd 696.
 1-Chlor-3-nitro-2-benzoessäure 712.
 1-Chlor-4-nitro-2-benzoessäure 1018.
 o- u. p-Chlornitrobenzol (Trennung) 193, 194.
 Chlornitrobenzolsulfochlorid 612.
 1-Chlor-3-nitrobenzol-5-sulfochlorid 728.
 1-Chlor-3-nitro-2-benzylalkohol 694.
 1-Chlor-3-nitro-2-benzylbromid 693.
 1-Chlor-4-nitro-2-benzylsulfosäure 695, 803.
 1-Chlor-3-nitro-4, 6-dimethoxybenzole 1052.
 1-Chlornitro-5-dimethylamino-2-benzaldehyd 1017.
 2-Chlor-4-nitrodiphenylamin 1618.
 4-Chlor-2-nitrodiphenyläther 1854.
 1-Chlor-3-nitro-4-methoxybenzol 726, 727, 1034.
 1-Chlor-3-nitro-5-methyl-4-benzoessäure 1010.
 1, 5- (1, 8-) Chlornitronaphthalin 2284—2286.
 1, 5-Chlornitronaphthalin-4-sulfosäure 2449.
 1, 8-Chlornitronaphthalin-4-sulfosäure 2450.
 1, 8-Chlornitronaphthalin-5-sulfosäure 2449.
 1-Chlor-5-nitro-4-oxy-3-benzoessäure 1021.
 1-Chlor-3-nitro-2-oxybenzol-5-sulfosäure 1057.
 4-Chlor-2-nitro-IV-oxy-10-phenyliminodiphenylamin 1724.
 1-Chlor-2-nitro-5-phenol 732.
 p-Chlor-o-nitrophenylnitromethan 254.
 8-Chlor-1-nitrosanaphthylhydroxylamin 139, 2287.
 1-Chlor-3-nitroso-6-oxybenzol 722.
 o-Chlornitrosophenol 1944.
 1-Chlor-3-nitro-2-toluol 680.
 2-Chlor-3-nitrotoluol 680.
 6-Chlor-o-nitrotoluol 1261.
 Chlor-2-oxyanthrachinon 3320.
 4-Chlor-1-oxyanthrachinon 3200.
 Chlor-p-oxybenzaldehyd 718.
 1-Chlor-2-oxy-3-benzaldehyd 707.
 1-Chlor-2-oxy-5-benzaldehyd 706.
 1-Chlor-2-oxy-3-benzoessäure 707.
 1-Chlor-2-oxy-4-benzoessäure 719.
 1-Chlor-4-oxy-3-benzoessäure 1021.
 1- (2-) Chlor-3-oxybenzoessäure 718.
 Chloroxybenzoessäuren 718.
 3-Chlor-4-oxybenzolsulfosäure 199.
 3-Chlor-4-oxybenzolsulfosäure 200.
 Chloroxybenzylchlorid 692.
 2-Chlor-4-oxybenzyliminobenzol 1474.
 4-Chlor-3-oxydiphenylketon-8-carbonsäure 1388.
 6-Chlor-1-oxynaphthacenchinon 3561.
 4-Chlor-1-oxynaphthalin 2289—2291.
 4-Chlor-1-oxynaphthalin-2-carbonsäure 2291.
 4-Chlor-1-oxynaphthoyl-o-benzoessäure 2818.
 Chloroxyphenylaminocarbazol 1582.
 1, 5'-Chlor-2'-oxy-3'-sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon 956.
 1, 5'-Chlor-2'-oxy-3'-sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure 956.
 Chloroxythionaphthen 2170.
 Chlor- α -oxythionaphthen 2171.
 5-Chlor-3-oxy- (1) thionaphthen 2165.
 6-Chlor-3-oxythionaphthen-2-carbonsäure 2170.
 o-Chlorphenol 199—202, 206.
 p-Chlorphenol 202.
 p-Chlorphenoldisulfosäure 3276.
 o-Chlorphenolkali 1988.
 1-Chlor-2-phenol-5-sulfosäure 736.
 1-Chlor-4-phenol-3-sulfosäure 737.
 2-Chlorphenoxthin.
 1, 3-Chlorphenylaminoanthrachinon 3465.
 4-Chlor-1-phenylaminoanthrachinon 3439.
 1, 4'-Chlorphenylaminoanthrachinon-2-carbonsäure 3213.
 1-p- (m-) Chlorphenylamino-naphthalin 2939.
 2-o- (m-) Chlorphenylamino-naphthalin 2831.
 2-p-Chlorphenylaminonaphthalin 2829.

- 1-p-Chlorphenylamino-8-naphtholmono- u. -3, 6-disulfosäure 2856.
 Chlorphenyl-2-anthrachinonketon 3435.
 o-Chlorphenylbromessigsäure 178.
 1-Chlor-3, 5-phenylendiamin 729.
 Chlorphenylglycin-o-carbonsäure 716.
 1-Chlorphenyl-3-glycin-2-carbonsäuredimethylester 717.
 Chlorphenylindol 2053.
 2-(4-)(5-) Chlorphenyl-naphthylketon-2-carbonsäure 3559.
 o-Chlorphenylpropionsäure 460.
 o-Chlorphenylsulfoxylessigsäure 207.
 4-Chlorphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure 2170.
 Chlorphthalimid 219—221.
 α -Chlorpyridanthron 3614.
 Chlorsulfobenzaldehyd 708—710.
 1-Chlor-3-sulfo-2-benzaldehyd 710.
 1-Chlor-3-sulfo-4-benzaldehyd 709.
 1-Chlor-4-sulfo-3-benzaldehyd 708.
 2-Chlor-5-sulfobenzaldehyd 899.
 o-Chlortoluol 169.
 o-Chlortoluol-4, 5- u. -4, 6- bzw. -3, 5-disulfosäure 738.
 6-Chlor-3-p-toluolsulfamino-4-methylbenzoylbenzoesäure 1387.
 1-Chlor-2-p-toluolsulfoamino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure 2667.
 o-Chlor-p-toluolsulfochlorid 169.
 1-Chlor-2-toluol-5-sulfosäure 690, 691.
 o-Chlortoluolsulfosäure 169.
 Chlortoluylbenzoesäure 3167.
 2-p-Chlor-o-tolylaminonaphthalin 2831.
 Chlor-1-(N-) p-tolylanthrapyridon 3609.
 1-Chlor-3-tolyl-4-sulfoxydessigsäure 689.
 1-Chlor-2, 4, 6-trinitrobenzol 1027.
 1-Chlor-3, 4, 6-trinitrobenzol 1029.
 Chlortrinitrobenzole 1027 bis 1029.
 1-Chlortrinitronaphthalin 2665.
 o-Chlorzimtsäure 177.
 Chryszazin 3270, 3272, 3287.
 Chryszazindimethyläther 3137, 3139.
 Chryszazindiphenyläther 3477.
 Chryszazimethyläther 3279.
 Chrysen 3635.
 Chrominbasen 2247.
 Chromotropsäure 2775.
 Chromsaurer Benzidin 312.
 Cinnamyl- β -aminoanthrachinon 3470.
 Cinnamyl-1, 5-diaminoanthrachinon 3243, 3473.
 α -Coccinsäure 479, 1068.
 Coerocenderivate 3626.
 Coerthionium 3627.
 C-Säure 2597.
 Cumarin 460.
 Cumidin 1061.
p-Cumylthioglykolsäure 782.
 α -Cyanäthylanilin 115.
 m-Cyanbenzaldehyd 215.
 ω -Cyandimethylanilin 132.
 Cyanchinolin 2004.
 ω -Cyanmethylacetylanthransäurealkylester 419.
 ω -Cyanmethylanilin 110—114.
 ω -Cyanmethylanthransäure 112, 372—380.
 ω -Cyanmethylanthransäureester 381, 382.
 ω -Cyanmethylacetylanthransäureester 419.
 ω -Cyanmethyl-2-naphthylamin 114.
 Cyanmethylphenyl-1-(2-)naphthylamin 2902.
 ω -Cyanmethyltetrachloranthranilsäure 1191.
 Cyanmethyltoluidin 110.
 ω -Cyanmethyl-o- u. -p-toluidin 114.
 Cyanmethylxyloidin 110.
 ω -Cyanmethylxyloidin 114.
 1-Cyannaphthyl-2-sulfochlorid 2972.
 1-Cyannaphthyl-2-sulfosäure 2972.
 1-Cyannaphthyl-2-thioglykolsäure 2972.
 o-Cyanphenylthioglykolsäure 2148.
 β -Cyanpropylanilin 95.
 o-Cyanzimtsäure 214.
- D.**
- Dehydrothio-*p*-cumidin 2232.
 Dehydrothiotoluidin 1487, 2221.
 Dehydrothio-*p*-toluidinaminobenzoylsulfosäure 2242.
 Dehydrothiotoluidinphthalamin-carbonsäure 2243.
 Dehydrothio-*p*-toluidinsulfosäure 2239.
 Diacet-1-amino-2-methylanthrachinon 3607.
 4, 6-Diacetamino-1, 3-xylool 1069.
 Diacetyl-*p*-alkylaminophenol 607.
 Diacetylaminoazobenzol 1771.
 Diacetyl-5, 2-aminonaphthol 2343.
 1, 3-Diacetylamino-4-oxybenzol 1124.
 Diacetylbenzidinmonosulfosäure 1227.
 Diacetyldiaminodichlor-N-äthylcarbazol 1915.
 Diacetyldiaminodinitroanthrachinon 3382.
 Diacetyldiaminohalogen-carbazole 1915.
 Diacetyldihydrochinondimercaptan 967.
 2, 8-Diacetyldiphenyldisulfid 1889.
 1, 3-Diacetyldioxy 2104, 2105.
 1, 3-Diacetyldioxy-5-carbonsäure 2107.
 Diacetylnaphthochinone 964.
 Diacetyl-*p*-phenylendiamin-sulfosäure 925.
 Diacetyl-toluchinon 964.
p-Dialkylaminobenzaldehyd 327.
 Dialkylaminobenzylalkohol 263.
p-Dialkylaminobenzyl-1-aminoanthrachinon 3469.
 4-Dialkylaminobenzylidenaminobenzol-C-nitril 1528 bis 1532.
 Dialkylaminodinitrodiphenylamin 1669.
 4-Dialkylaminodiphenylketone 1366—1368.
 Dialkylaminonaphthalinsulfosäuren 623.
 Dialkyl-2-amino-8-naphthol-6-sulfosäure 2550.
 4-Dialkylamino-6-oxy-1-benzaldehyd 829.
 3-Dialkylamino-5-oxidyphenylketon-8-carbonsäure 1394, 1395.
 m-Dialkylaminophenol 603 bis 606.
 Dialkylaminophenyl-naphthylamin 2834.
 Dialkylaminophenyl-1-(2-)naphthylketon 2813.
 Dialkylanilin-m-sulfosäure 631.
 Dialkyl-1, 4-diaminoanthrachinon 3390.
 Dialkyl-4, 10-diaminodiphenylmethan (unsymm.) 1301.
 Dialkyl-*p*-phenylendiamindithiosulfosäure 1150.
 1, 3-Dialkylpyrogalloläther 963.
 Dialphyl-1, 3-naphthylendiamin-sulfosäure 2894.
 Diaminodioxyanthrachinon 588.
 Diaminodi-*p*-xylylmethan 746.
 1, 3-Diamino-4-acetaminobenzol 904.

- p-Diaminoacetyldiphenyl 1219.
- 1, 3-Diamino-4-alkyloxybenzole 913.
- Diaminoalkyloxydiphenylsulfosäure 1249.
- 2, 6-Diaminoanthracen 3036.
- Diaminoanthrachinon 3106, 3231, 3239.
- 1, 2-Diaminoanthrachinon 3180, 3238, 3223,
- 1, 4-Diaminoanthrachinon 1392, 3236, 3233.
- 1, 5-Diaminoanthrachinon 3109, 3115, 3222, 3265.
- 1, 8-Diaminoanthrachinon 3265.
- 2, 3-Diaminoanthrachinon 3225.
- 2, 6-Diaminoanthrachinon 3109, 3237.
- 2, 6-(2, 7-) Diaminoanthrachinon 3115, 3117.
- 1, 5-Diaminoanthrachinonbromid 3240.
- 1, 8-Diaminoanthrachinonbromid (-chlorid) 3240.
- 1, 4-Diaminoanthrachinon-2-carbonsäure 3326, 3327.
- 1, 5-Diaminoanthrachinonchlorid 3240.
- 1, 5-Diaminoanthrachinon-2, 6-dimercaptan 3338.
- Diaminoanthrachinondi-oxaminsäure 3383.
- Diaminoanthrachinone 3229, 3232—3239.
- Diaminoanthrachinon-Formaldehydverbindung 3241.
- Diaminoanthrachinonhalogenide 3240.
- 1, 4-Diaminoanthrachinon-Schwefelsäureverbindung 3249.
- 1, 4-Diaminoanthrachinon-sulfo- (carbon-) säure 3216.
- 1, 4-Diaminoanthrachinon-sulfo-2-carbonsäure 3381.
- Diaminoanthrachinonsulfosäure 3339, 3340.
- 1, 2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure 3238.
- 1, 4-Diaminoanthrachinon-sulfosäure 3236.
- 1, 4-Diaminoanthrachinon-2-sulfosäure 3316, 3340.
- 1, 4-Diaminoanthrachinon-6-sulfosäure 3216, 3340.
- 8, 18-Diaminoanthrachinonyl 3498.
- Diaminoanthrachrysondimethyläther 3394.
- Diaminoanthrachrysondisulfosäure 3428.
- Diaminoanthrachrysondisulfosäuredichinondiimid 3428.
- Diaminoanthrarufin 3389.
- Diaminoanthrarufindisulfosäure 3216.
- 4, 10-Diaminoöthoxydiphenyl 1224.
- Diaminoöthoxyphenyl-naphthylsulfosäure 2809.
- 3, 9-Diaminoazobenzol 1760.
- 4, 10-Diaminoazobenzol 1760.
- 3, 9-Diaminoazoxybenzol 1790.
- Diaminobenzhydrol 1351.
- 1, 3-Diaminobenzol-2, 5-disulfosäure 1148.
- 1, 3-Diaminobenzol-4, 6-disulfosäure 1147.
- 1, 4-Diaminobenzol-3, 5-disulfosäure 1146.
- Diaminobenzoldisulfosäuren 1146—1149.
- 1, 3-Diaminobenzol-2, 5-dithiosulfosäure 930.
- 1, 4-Diaminobenzol 2, 5-dithiosulfosäure 1150,
- 1, 3-Diaminobenzol-4-sulfosäure 921.
- 1, 3-Diaminobenzol-5-sulfosäure 1149.
- 1, 4-Diaminobenzol-5-sulfosäure 920, 922—924.
- Diaminobenzolsulfosäuren 920—925.
- 1, 4-Diaminobenzol-2, 3, 5, 6-tetrathiosulfosäure 1150.
- 1, 3-Diaminobenzol-5-thiosulfosäure 930.
- p-Diaminobenzophenon 1444.
- 4-10-Diaminobenzophenonanil 1444.
- Di- (aminobenzoyl-) 2-amino-5-naphthol-7-sulfosäure 2907, 2908.
- 3, 9-Diaminobenzoyliminobenzol 1538.
- 3, 9-Diaminocarbazole 1911 bis 1914.
- 2, 5-Diamino-4-carboxybenzoyl-o-benzoesäure 1374.
- 8, 10-Diamino-4-chinonimidobenzol 1587.
- 1, 4-Diamino-2-chloranthrachinon 3236.
- Diaminochryszindisulfosäure 3412.
- Diaminochryszinmonosulfosäure 3401.
- Diaminodesoxybenzoin 1445.
- Diaminodialkyloxydiphenyle 1245.
- Diamino-1, 18-dianthrimid 3513.
- X, X'-Diaminodibenzoyl-IV, IV'-diaminodibenzoyl-4, 10-diaminodiphenyläthylen-2, 8-disulfosäure 1457.
- Diaminodibenzylsulfid 261.
- 4, 10-Diaminodibenzylsulfid 1576—1579.
- Diaminodibenzylsulfosäure 1460.
- 2, 6-Diamino-3, 7-dibromanthrachinon 3370.
- 7, 17-Diamino-6, 16-dibrom-8, 18-dianthrachinonyl 3500.
- 1, 4-Diamino-2, 3-dichloranthrachinon 3334.
- 4, 10-Diamino-3, 9-dichlordiphenylmethan 1313.
- 4, 10-Diamino-3, 9-dimethyldiphenylketon 1381.
- Diaminodinaphthazin 3024.
- Diaminodinaphthylmethandisulfosäure 2932.
- 1, 5-Diamino-2, 6-dinitroanthrachinon 3223.
- 1, 5-Diamino-4, 8-dinitroanthrachinon 3223.
- 1, 5-(1, 8-) Diaminodinitroanthrachinon 3383.
- 4, 10-Diamino-2, 8-dinitrodiphenylsulfid 1894.
- Diaminodioxyanthrachinon 3387—3389.
- 1, 5-Diamino-4, 8-dioxyanthrachinon-3, 7-disulfosäure 3410.
- 1, 5-Diamino-4, 8-dioxyanthrachinonsulfosäure 3401.
- o- (m-) Diaminodiphensäure 1236.
- 2, 10-Diaminodiphenyl 1205.
- 4, 10-Diaminodiphenyl 1204.
- 4, 10-Diaminodiphenylacetylen 1445.
- 4, 10-Diaminodiphenylamin 1636, 1753.
- Diaminodiphenylamin-8-carbonsäure 1655.
- 4, 10-Diamino-diphenylamin-2-carbonsäure 1655, 1656.
- Diaminodiphenylamin-disulfosäure 1674.
- 2, 4-Diaminodiphenylamin-8-phenoxy-10-sulfosäure 1737.
- 2, 5-Diaminodiphenylamin-4-sulfosäure 1671.
- 4, 10-Diaminodiphenylamin-sulfosäure 1674.
- 4, 10-Diaminodiphenylamin-2-sulfosäure 1672.
- 4, 10-Diaminodiphenylamin-2-(3-) sulfosäure 1672.
- 4, 10-Diaminodiphenyläther-2-sulfosäure 1861.
- 4, 10-Diaminodiphenyläthylen 1448.
- Diaminodiphenyläthylenäther-Pyrazolonderivate 1871.
- 4, 10-Diaminodiphenyläthylen-2, 8-disulfosäure 1454, 1455.
- 4, 10-Diaminodiphenylcarbinol 1353.
- 2, 8-Diaminodiphenyl-4, 10-dicarbonensäure 1237.
- 2, 10-Diaminodiphenyl-4, 8-dicarbonensäure 1237.

- 3, 9-Diaminodiphenyl-2, 8-dicarbonensäure 1236.
- 4, 10-Diaminodiphenyl-2, 8-dicarbonensäure 1237.
- 4, 10-Diaminodiphenyl-2, 8-dicarbonensäureester 1238.
- Diaminodiphenyldicarbonensäuren 1236, 1237.
- 4, 10-Diaminodiphenyl-2, 8-diglykolsäure 1246.
- 4, 10-Diaminodiphenyl-2, 8-diglykolsäureanhydrid 1246.
- 4, 10-Diaminodiphenyl-3, 9-dimethyl-4, 10-diaminodiphenylformaldehyd-Kondensationsprodukte 1287.
- 2, 8-Diaminodiphenyldisulfid 1891.
- 4, 10-Diaminodiphenyldisulfosäure 1252, 1253.
- 3, 10-Diaminodiphenylenazin 1966.
- 4, 10-Diaminodiphenylen-2, 8-azomonoxyd 1244.
- 3, 9-Diaminodiphenylenketoxim 1901.
- 3, 9-Diaminodiphenylenoxyd 1952.
- 4, 10-Diaminodiphenylformylamin 1753.
- 4, 10-Diaminodiphenylglykoläther 1870.
- 4, 10-Diaminodiphenylharnstoff-3, 9-disulfosäure 1823.
- 4, 10-Diaminodiphenylharnstoff-3, 5, 9, 11-tetrasulfosäure 1825.
- 4-10-Diaminodiphenylketon 1379—1381.
- 4, 10-Diaminodiphenylketonsulfosäuren 1397.
- Diaminodiphenylmethan 1467.
- 4, 10-Diaminodiphenylmethan 1297—1299.
- Diaminodiphenylmethandicarbonensäure 1809.
- 4, 10-Diaminodiphenylmethanthiobase 1425.
- 4, 10-Diaminodiphenylmethandiglycin 1303.
- 4, 10-Diaminodiphenylsulfid-2, 8-disulfosäure 1880.
- Diaminodiphenylsulfoharnstoff 1835.
- 4, 10-Diaminodiphenylsulfon 1886.
- 4, 10-Diaminodiphenyl-2, 8-sulfon 1254.
- 4, 10-Diaminodiphenyl-6, 12-sulfondisulfosäure 1275.
- 4, 10-Diaminodiphenylsulfosäure 1225.
- 4, 10-Diaminodiphenyltetrasulfosäure 1276.
- IV, X-Diamino-2, 5-diphenylthiazol 2244.
- 4, 10-Diaminodiphenylthioharnstoff 1832, 1833.
- 4, 10-Diaminodiphenyltrisulfosäure 1259.
- 4, 10-Diamino-3, 9-disacetylaminodiphenylharnstoff 1821.
- 4, 10-Diamino-5, 11-disäthoxydiphenyl-2, 8-disulfosäure 1274.
- 3, 9-Diamino-4, 10-disäthoxydiphenylmethan 1330.
- IV, IV'-Diamino-4, 10-disazobenzoldiphenyl 1286.
- 5, V-Diaminodis-2-benzimidazol 2209.
- IV, X-Diamino-4, 10-disbenzoyliminodiphenylharnstoff-2, 8-disulfosäure 1826.
- IV, IV'-Diaminodisbenzyl-4, 10-dimidodiphenyl 1284.
- IV, IV'-Diaminodisbenzyl-3, 9-dimethyl-4, 10-dimidodiphenyl 1285.
- 2, 8-Diamino-5, 11-disdimethylaminodiphenyldisulfid 1893, 1894.
- 2, 8-Diamino-4, 10-disdimethylaminodiphenylmethan 1325.
- 4, 10-Diamino-5, 11-dimethoxydiphenyl-2, 8-disulfosäure 1273, 1274.
- 3, 9-Diamino-4, 10-dimethoxydiphenylmethan 1329.
- IV, X-Diamino-4, 10-disphenylcarbiminodiphenylharnstoff-II, V, VIII, XI-tetrasulfosäure 1829.
- 1, 6-Diamino-4, 8-disulfosäure 2701.
- Diaminoditolylmethan 1491.
- Diaminodi-o-tolylmethan 239.
- Diaminofluoren 1900.
- 2, 4-Diaminoisophthalsäure 1069.
- 1, 3-Diamino-2-methoxyanthrachinon 3325.
- 1, 3-Diamino-2-methoxybenzol-5-sulfosäure 1138.
- 1, 4-Diamino-3-methoxybenzol-6-sulfosäure 1142.
- 4, 10-Diamino-2-methoxydiphenylamin-8-sulfosäure 1711.
- Diaminomethylanthrachinon 3323.
- 1, 3-Diamino-2-methylanthrachinon 3325.
- 1, 4-Diamino-2-methylanthrachinon 3236.
- Diaminomethylbenzimidazol 2198.
- Diaminomethyldiphenylcarbonsäure 1235.
- Diaminomethyldiphenylsulfone 1887.
- 3, 9-Diaminomethylendiphenylen 1900.
- Diaminomethylhalogenanthrachinon 3167.
- 5, IV-Diamino-II-methyl-1-phenylaziminobenzol 2256.
- 5, IV-Diamino-2-methyl-1-phenylbenzimidazol 2212.
- 1, 3-Diaminonaphthalin 2318.
- 1, 4-Diaminonaphthalin 2319.
- 1, 5-Diaminonaphthalin 2320.
- 1, 6-Diaminonaphthalin 2321.
- 1, 7-Diaminonaphthalin 2321.
- 1, 8-Diaminonaphthalin 2321.
- 2, 3-Diaminonaphthalin 2322.
- 2, 6-Diaminonaphthalin 2323, 2324.
- 2, 7-Diaminonaphthalin 2325.
- 1, 8-Diaminonaphthalin-2-(3-)carbonsäure 2458.
- 1, 2-Diaminonaphthalin-3, 6-disulfosäure 2697.
- 1, 2-Diaminonaphthalin-3, 8-disulfosäure 2698.
- 1, 3-Diaminonaphthalin-6, 8-disulfosäure 2699.
- 1, 3-Diaminonaphthalin-5, 7-disulfosäure 2698.
- 1, 5-Diaminonaphthalin-disulfosäure 2702.
- 1, 5-Diaminonaphthalin-3, 7-disulfosäure 2700.
- 1, 8-Diaminonaphthalin-3, 6-disulfosäure 2703.
- 1, 8-Diaminonaphthalin-4, ?-disulfosäure (L) 2704.
- Diaminonaphthalindisulfosäuren 2697—2705.
- Diaminonaphthaline 2318.
- 1, 5-Diaminonaphthalin-Pyrazolonderivate 2327.
- 1, 3-Diaminonaphthalin-5-sulfosäure 2485.
- 1, 3-Diaminonaphthalin-6-sulfosäure 2483.
- 1, 4-Diaminonaphthalin-6-sulfosäure 2484.
- 1, 4-Diaminonaphthalin-7-sulfosäure 2484.
- 1, 5-Diaminonaphthalin-2-sulfosäure 2488.
- 1, 5-Diaminonaphthalin-3-sulfosäure 2491.
- 1, 5-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure 2491.
- 1, 6-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure 2492.
- 1, 7-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure 2493.
- 1, 8-Diaminonaphthalin-2-(3-)sulfosäure 2494.
- 1, 8-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure 2495.
- 2, 3-Diaminonaphthalin-6-sulfosäure 2497.
- 2, 6-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure 2498.
- 2, 7-Diaminonaphthalinsulfosäure 2499.

- 1, 4-Diaminonaphthalin-6- (7-) sulfosäureacetylprodukt 2489.
- Diaminonaphthalinsulfosäuren 2483—2499.
- 1, 8-Diaminonaphthalin-2- (4, 6- oder -4, 7-) trisulfosäure 2801.
- 1, 2-Diamino-8-naphthol 2477.
- 1, 7-Diamino-2-naphthol 2478.
- Diaminonaphtholdisulfosäure 2800.
- 1, 2-Diamino-8-naphthol-4-sulfosäure 2692.
- 1, 2-Diamino-8-naphthol-6-sulfosäure 2692, 2763.
- 1, 5-Diamino-2-naphthol-7-sulfosäure 2691.
- 2, 3-Diamino-8-naphthol-7-sulfosäure 2690.
- 1, 4-Diamino-5-nitroanthrachinon 3334.
- 2, 4-Diamino-5-nitrotoluol 1806.
- Diaminooxyanthrachinon 3337.
- 1, 5-Diamino-8-oxyanthrachinon 3335.
- 2, 4-Diamino-1-oxyanthrachinon 3337.
- 1, 3-Diamino-6-oxybenzol 912.
- 1, 5-Diamino-6-oxybenzol 912.
- Diaminooxybenzole 912.
- 1, 3-Diamino-2-oxybenzol-5-sulfosäure 1137.
- 1, 3-Diamino-4-oxybenzol-5-sulfosäure 1136.
- Diaminooxybenzolsulfosäuren 1136, 1137.
- Diaminooxybenzylsulfosäure 1091.
- Diaminooxydiphenyl 1222, 1223.
- Diaminooxydiphenylsulfosäure 1248.
- Diamino-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure 2688.
- 2, 4-Diaminophenol 551.
- 2, 4-Diamino-1-phenol 1701.
- 2, 4-Diaminophenol-o-amino-salicylsäure 2195.
- 4, IV-Diamino-10-phenoxydiphenyläther 1865.
- 5, IV-Diamino-1-phenylaziminobenzol 2253—2255.
- 5, IV-Diamino-2-phenylbenzimidazol 2205.
- 2, 4-Diamino-8-phenyliminodiphenylamin-11-sulfosäure 1737.
- Diaminophenyl-naphthylketone 2816, 2817.
- Diamino-2-phenylthiazol 2235, 2236.
- Diaminophenyltolyl 1773.
- Diaminophenyltolylmethan 1484.
- Diaminostilben 1448.
- Diaminostilbendisulfosäure 1453.
- Diaminostilben-Pyrazolon-derivate 1458.
- 1, 4-Diamino-6- (7-) sulfosäure 2486, 2487.
- 4, 10-Diamino-2, 8, 5, 11-tetramethyltriphenylmethan 1434.
- 1, 5-Diamino-2, 4, 6, 8-tetra-nitroanthrachinonurethan 3330.
- 1, 8-Diamino-2, 4, 5, 7-tetra-nitroanthrachinonurethan 3330.
- Diaminotolylphenylamin 1654.
- 4, 10-Diaminotriphenylmethan 1429.
- Dianhydrodimethyldianthrachinonylderivate 3600.
- Dianhydroformaldehyd-1, 2-dichlor-4-amino-3-benzoesäuremethylester 999.
- 1, 5-Dianilidoanthrachinon 3447.
- 1, 5-Dianilidoanthrachinon 3456.
- Dianilinobenzochinon 2881.
- Dianilino- u. -dichlorbenzochinon 2881.
- o-Dianisidin 1204.
- Di-o-anisidinobenzochinon 2881.
- Di-o-anisidinochlor- u. -dichlorbenzochinon 2881.
- Dianthrachinonimide 3501—3506.
- Dianthrachinonoxyd 3520, 3521.
- 8, 18-Dianthrachinonyl 3493.
- Dianthrachinonylaldehyd 3496, 3497.
- Dianthrachinonylamin-carbonsäuren 3509, 3510.
- Dianthrachinonylamin-2-carbonsäure 3241.
- 11, 7-Dianthrachinonylamin-17-carbonsäure 3510.
- Dianthrachinonylamin-nitrid 3508.
- Dianthrachinonylderivate 3491—3500.
- Dianthrachinonyl-2, 6-diaminoanthrachinondi-carbonsäure 3510.
- Dianthrachinonyldiaminodanthrimid 3515.
- Dianthrachinonyldiaminopentaanthrimid 3515.
- Dianthrachinonyldiaminotetraanthrimid 3515.
- Dianthrachinonyldiselenid 3529.
- Dianthrachinonyldisulfid 3527, 3528.
- Dianthrachinonylendioxyd 3522.
- Dianthrachinonylharnstoff 3517—3519.
- Dianthrachinonylthioäther 3525, 3526.
- Dianthranol 3488.
- Dianthranolmethylether 3488.
- Dianthrimid 3506.
- Dianthron 3040, 3488.
- p-Diäthylaminophenyl-oxytrichloräthan 284.
- Diäthylaminoanthrachinon-1- (2-) sulfosäure 3245.
- Diäthylaminoäthanolaminobenzoessäureester 371.
- Diäthylaminobenzophenon 1366.
- 10-Diäthylaminobenzyliminobenzol 1468.
- Diäthyl-m-aminokresol 1090.
- Diäthylaminomethylisatin 2127.
- Diäthyl-m-aminophthalid 1355.
- Diäthylanilin (Homologe) 128.
- Diäthylanilinthiosulfosäure 632.
- p-Diäthylidiaminoanthrarufin 3390.
- Diäthylidiaminoditolylmethan 1319.
- Diäthylidibenzylidiaminophenylmethandisulfosäure 1344.
- Diäthylidioxybenzol 591.
- Diäthylindol 2040.
- Diäthylmonoäthylidiaminophenyl-naphthylketon 2817.
- Diäthyltetraminophenyl-o-tolylmethan 1324.
- Diäthyl-o- (p-) toluidin 128.
- Diazoaminoanthrachinone 3246.
- Diazoaminodiphenyl 1207.
- Diazoaminophenolacetylverbindungen 608.
- Diazobenzol 139.
- Diazobenzolsäure 121.
- Diazobenzolthioglykolsäure 155.
- Diazonaphtholanhydrid 2351.
- 1-Diazo-2-naphthol-3, 6-disulfosäure 2741.
- 1-Diazo-2-naphthol-4, 6 (4, 7) (3, 7-) (3, 6-) (6, 8-) disulfosäure 2565.
- 1-Diazo-2-naphthol-4, 7-disulfosäure 2741.
- 2-Diazo-1-naphthol-4, 7- (4, 8-) (3, 6-) (3, 8-) disulfosäure 2565.
- 1-Diazo-2-naphthol-4- (6-) (7-) (8-) monosulfosäure 2565.
- 2-Diazo-1-naphthol-4- (5-) monosulfosäure 2565.
- Diazonaphtholsulfosäuren 2565.
- 2-Diazo-1-naphthol-5-sulfosäure 2559.
- 1-Diazo-2-naphthol-3, 6, 8-trisulfosäure 2565.

- 1-Diazo-2-naphthol-4, 6, 8-trisulfosäure 2741.
 2-Diazo-1-naphthol-3, 6, 8-trisulfosäure 2565.
 Diazonitrooxybenzoesäure 1092.
 1-Diazo-2-oxylbenzol-4-sulfosäure 955.
 Diazoxydnaphthalinsulfosäure 2739.
 1, 2-Diazoxydnaphthalinsulfosäure 2566.
 1-Diazo-2-oxynaphthalindisulfosäuren 2739—2741.
 1-Diazo-2-oxynaphthalin-5-sulfosäure 2569.
 m-Diazophenylloxaminsäure 584.
 Diazosulfid 621.
 Dibenzanthronderivate 3602.
 Dibenzanthronylen 3603.
 1, 5-Dibenzolsulfodiaminoanthrachinon 3475.
 Dibenzolsulfoimid 1895.
 Dibenzoyl-1, 5-aminonaphthol 2343.
 Dibenzoyl-2, 7-aminonaphthol 2343.
 Dibenzoyl-5, 2-aminonaphthol 2343.
 Dibenzoylbenzidin 1281.
 Dibenzoylcarbonat 58.
 1, 5-Dibenzoyldiamino-4-oxyanthrachinon 3471.
 Dibenzoyl-1, 1-dinaphthyl 3588.
 Dibenzoyl-2, 6-dioxyanthrachinon 3479.
 Dibenzoylpyren 3588, 3599.
 Dibenzoyltolidin 1281.
 Dibenzoyl-1, 2, 6-trioxyanthrachinon 3479.
 Dibenzylaminobenzol-4-aldehyd-II- (IV-) (di-) sulfosäure 1564.
 Dibenzylaminobenzoldisulfosäure 1566.
 Dibenzylaminobenzol-3, III-disulfosäure 1565.
 Dibenzylaminobenzol-III-sulfosäure 1563.
 Dibenzylaminobenzoltrisulfosäure 1568.
 Dibenzylanilin 1561.
 Dibenzylsulfid 1579.
 Dibenzyl-p-toluidin 1561.
 Dibenzyl-m-toluidindisulfosäure 1562.
 Dibrom-1-aminoanthrachinon 3297.
 1, 3-Dibrom-2-aminoanthrachinon 3185.
 Dibromaminoanthrachinon-carbonsäure 3365.
 Dibromanthracen- β -monosulfosäure 3051.
 Dibromanthracentetrabromid 3060.
 Dibromanthrachinon 3590.
 1, 5-Dibromanthrachinon 3083.
 1, 5- (1, 8-) Dibromanthrachinon 3164.
 Dibromanthranilsäure 996.
 Dibrombenzidine 1232.
 Dibromcarbazon 1917.
 Dibromchryszindisulfosäure 3407.
 1, 5-Dibrom-2, 6-diaminoanthrachinon 3370.
 2, 6-Dibrom-1, 5-diaminoanthrachinon 3186, 3367.
 3, 6-Dibrom-2, 7-diaminoanthrachinon 3187, 3367.
 3, 7-Dibrom-2, 6-diaminoanthrachinon 3186, 3367.
 4, 8-Dibrom-1, 5-diaminoanthrachinon-2, 6-disulfosäure 3316.
 Dibromdiaminoanthrachinone 3366—3370.
 Dibrom-4, 10-diaminodiphenyl 1232.
 Dibromdianthrachinonyloxazin 3539, 3540.
 Dibrom-1, 5-dimethylaminoanthrachinon 3190.
 Dibrom-1, 8-dimethylaminoanthrachinon 3190.
 1, 1'-Dibrom-2, 2'-dinaphthylthioharnstoff 2943.
 1, 5, 4, 8-Dibromdinitroanthrachinon 3174.
 Dibromdinitrocarbazon 1917.
 4, 8-Dibrom-1, 5-dioxyanthrachinon 3203, 3380.
 Dibromdioxyanthrachinone 3376.
 Dibrom-1, 5- (1, 8-) dioxyanthrachinon-2, 6-disulfosäure 3407.
 Dibrom-3, 5-dioxydiphenylketon-8-carbonsäure 1408.
 Dibromdiphenyläther 1853.
 Dibromdiphenylketonsulfon 1964.
 1, 1'-Dibromhydrocyanocarbo-2, 2'-dinaphthylimid 2943.
 Dibromisatin 2086, 2122.
 Dibromisatinalkyläther 2122.
 α -Dibromisatin- α - β -naphthalid 2268.
 Dibromketodihydrothionaphthen 2177.
 Dibrommethylaminoanthrachinon 3190.
 1, 3-Dibrom-2-methylaminoanthrachinon 3191.
 Dibrom-2-methylanthrachinon 3094.
 Dibrommethylchloranthrachinon 3094.
 ω -Dibrom-4-methyldiphenylketon-8-carbonsäure 1371.
 Dibrommonoaminoanthrachinonsulfosäure 3372.
 Dibrom-2, 3-naphthisatin 2970.
 Dibrom-o-nitroacetophenon 991.
 1, 5-Dibrom-4-nitroanthrachinon 3296.
 Dibrom-1, 5-nitromethylaminoanthrachinon 3190.
 Dibrom-1, 8-nitromethylaminoanthrachinon 3190.
 Dibrom-2-oxyanthrachinon 3298.
 2, 4-Dibrom-1-oxyanthrachinon 3203.
 Dibrom-p-oxylbenzoesäure-alkylester 720.
 Dibromphenanthrenchinon 3634.
 Dibromphenylglycin-o-carbonsäure 995.
 Dibromphthalsäure 982.
 Dibromtetraaminoanthrachinon 3231.
 p-Dibrom-1, 5- (1, 8-) tetramethyldiaminoanthrachinon 3371.
 ω -Dibrom-p-toluylo-benzoesäure 1372.
 Dibromtrioxyanthrachinone 3376.
 Dicarbazolmethan 1934.
 o, o'-Dicarbazolmethan-4-imidinochinon 1948.
 1, 5-Dicarboxyl-2-oxylbenzol-3-sulfochlorid 896.
 1, 3-Dicarboxylphenyl-4-acetylglycin 765.
 1, 2-Dicarboxylphenyl-3-glycin 764.
 3, 6-Dichlorcarbazon 1918.
 Dichlorcarbazon 1917.
 4, 8-Dichlor-1, 5-acetdiaminoanthrachinon 3192.
 1, 3-Dichlor-5-amino-2-benzaldehyd 989.
 1, 2-Dichlor-4-amino-3-benzoesäure 992.
 1, 2-Dichlor-5-amino-4-benzoesäure 993.
 1, 2-Dichlor-6-amino-5-benzoesäure 992.
 Dichlor-o-aminobenzoesäure 992, 993.
 1, 2-Dichlor-3-aminobenzol-4-oder -5-sulfosäure 1007.
 1, 2-Dichlor-4-aminobenzol-5-sulfosäure 1005.
 1, 2-Dichlor-4-aminobenzol-5-sulfosäure 1006, 1007.
 1, 3-Dichlor-4-aminobenzol-6-sulfosäure 1005.
 1, 4-Dichlor-3-aminobenzol-5-sulfosäure 1005.
 1, 4-Dichlor-3-aminobenzol-6-sulfosäure 1005.
 Dichloraminobenzolsulfosäuren 1005—1007.
 1, 2-Dichlor-5-amino-4-benzylsulfosäure 984.

- 3, 9-Dichlor-10-aminodiphenylmethan-4-methylimido- ω -sulfosäure 1313.
- 3, 11-Dichlor-10-aminoindophenol 1681.
- 3, 5-Dichlor-4-amino-10-oxodiphenylamin 1681.
- 1, 2-Dichlor-3-anilin 992.
- 1, 2-Dichlor-4-anilin 992.
- Di-4-chloranilinobenzochinon 2881.
- Di-4-chloranilinochlor- u. -dichlorbenzochinon 2881.
- 9, 10-Dichloranthracen 3056.
- 9, 10-Dichloranthracenderivate 3057, 3058.
- Dichloranthracendisulfosäurechlorid 3058.
- Dichloranthracenhexachlorid 3061, 3062.
- Dichloranthracenochlorid 3061.
- 1, 3-Dichloranthrachinon 3057.
- 1, 4-Dichloranthrachinon 3091.
- 1, 5-Dichloranthrachinon 3083.
- 1, 5- (1, 8-) Dichloranthrachinon 3085, 3164—3166.
- 1, 5-Dichloranthrachinon 3086.
- 1, 6-Dichloranthrachinon 3087.
- 2, 6- (2, 7-) Dichloranthrachinon 3165.
- 2, 7-Dichloranthrachinon 3090.
- Di-p-chloranthrachinon-1-carbonsäure 3295.
- Di-p-chloranthrachinon-2-carbonsäure 3295.
- 1, 4-Dichloranthrachinon-2-carbonsäure 3171.
- Dichloranthrachinonsulfosäure 3590.
- 1, 4-Dichloranthrachinon-2-sulfosäure 3301.
- 1, 5-Dichloranthrachinonsulfosäure 3302, 3303.
- 1, 8-Dichloranthrachinonsulfosäure 3302.
- Dichloranthradichinon 3375.
- Dichloranthradipyridon 3609.
- Dichloranthraflavinsäure 3320, 3378.
- Dichloranthranilsäure 713.
- 1, 5-Dichloranthranol 3039.
- p-Dichloranthrarufin 3319.
- Dichloranthratrichinon 3375.
- 4, 10-Dichlorazobenzol 611.
- Dichlorbenzaldehyd 186.
- 1, 4-Dichlor-5-benzaldehyd 669.
- Dichlorbenzaldehyde 669.
- 1, 3-Dichlor-2-benzaldehyd-4-sulfosäure 1002.
- 2, 8-Dichlorbenzidin-Pyrazolonderivate 1231.
- 1, 3-Dichlor-4-benzoesäure 671.
- 2, 4-Dichlorbenzoesäure 672.
- Dichlorbenzoesäuren 175.
- Dichlorbenzol 1.
- 1, 4-Dichlorbenzol 168.
- 1, 2-Dichlorbenzol-4-sulfosäure 971.
- 3, 8-Dichlorbenzophenon-6-carbonsäure 1385.
- 1, 3-Dichlor-4-benzotrichlorid 671.
- Dichlorbenzylidenchlorid 668.
- Dichlorbenzylsulfosäure 984.
- Dichlorbenzylsulfosäuren 175.
- 9, 10-Dichlor- (-brom-) -phenanthren 3628.
- 3, 6-Dichlorcarbazol 1918.
- 1, 2-Dichlor-3-carboxy-4-anilidodiessigsäure 999.
- 6, 7-Dichlorchinizarin 3374.
- 2, 6-Dichlorchinondithiosulfosäure 1194.
- p-Dichlorchryszin 3377.
- 1, 3-Dichlor-6 ω -cyanmethylamino-5-benzoesäure 994.
- Dichlor- ω -cyanmethylantranilsäure 716.
- Dichlor-2, 6-diaminoanthrachinon 3178.
- Dichlor-4, 10-diaminodiphenyl 1229, 1230.
- 3, 9-Dichlor-4, 10-diaminodiphenylketon 1400.
- 3, 12-Dichlor-8, 18-dianthrachinonyl-7, 17-dialdehyd 3497.
- 4, 14-Dichlor-7, 17-dianthrachinonyl-8, 18-dialdehyd 3496.
- Dichlordianthrimid 3506.
- 11, 12-Dichlor-3-diäthylamino-5-oxydiphenylketon-8-carbonsäure 1407.
- 1, 4-Dichlor-2-diazo-3-oxylbenzol-6-sulfosäure 1169.
- Dichlordibromphthalsäureanhydrid 1186.
- 1, 2-Dichlor-4- ω -dicyandimethylamino-3-benzoesäure 999.
- 1, 3-Dichlor-5-dimethylamino-2-benzaldehyd 990.
- Dichlordimethylaminobenzaldehyde 990.
- 3, 5-Dichlor-10-dimethylamino-4-chinonimidinobenzol 1589.
- 3, 5-Dichlor-10-dimethylamino-4-oxydiphenylamin 1682.
- m-m-Dichlordimethylanilin 196.
- o-m-Dichlordimhyletanilin 196.
- Dichlordimethyldiaminodiphenyle 1261.
- 3, 13-Dichlor-7, 17-dimethyldianthrachinonyl 3495.
- 8, 9-Dichlor-7, 10-dinaphthylamin 2939.
- 1, 5, 4, 8-Dichlordinitroanthrachinon 3174.
- o-Dichlordinitrobenzole 1002.
- Dichlordinitrocarbazol 1917.
- Dichlordinitro-4, 10-diaminodiphenyl 1263.
- Dichlordinitrodiphenyl 1228.
- 3, 9-Dichlor-6, 12-dinitrodisphenyliminonaphthalin 1810.
- Dichlordinitromepthaline 2447, 2663.
- 4, 8-Dichlor-1, 5-dioxyanthrachinon 3379.
- 6, 7-Dichlor-1, 4-dioxyanthrachinon 3374.
- p-Dichlordioxyanthrachinon 3373.
- 1, 3-Dichlor-2, 5-dioxybenzol-4, 6-dithiosulfosäure 1194.
- 1, 3-Dichlor-2, 5-dioxybenzol-6-thiosulfosäure 1170.
- 1, 3-Dichlor-2, 5-dioxy-4, 6-dithiophenol 1194.
- 1, 3-Dichlor-2, 5-dioxyphenyl-6-xanthogenat 968.
- 1, 3-Dichlor-2, 5-dioxy-6-thiophenol 1170.
- Dichlor-1, 4-diphenylaminoanthrachinon 3446.
- 4, 10-Dichlordiphenyläthylen-2, 8-disulfosäure 1451.
- Dichlordiphenylenhydrazin 1231.
- 4, 10-Dichlordiphenylsulfid 1874.
- 1, 3-Dichlor-4-formylanilin 675.
- Dichlorhydrochinonmonomercaptan 1194.
- α , α' -Dichlor- β -hydrocyan-carbodinaaphthylimid 2970.
- 5, 7-Dichlorindoxyl-2-carbonsäuremethylester 2106.
- 5, 7-Dichlorindoxylsäure 2106.
- Dichlorisatin 2119.
- 4, 7-Dichlorisatin 2123.
- 5, 7-Dichlorisatin 2119.
- Dichlorisoantraflavinsäure 3320.
- Dichlorketodihydrothionaphthen 2177.
- ω -Dichlor-m-kresolbenzoesäureester 465.
- ω -Dichlor-p-kresolcarbonat 465.
- ω -Dichlor-o-kresolkohlensäureester 465.
- 3, 5-Dichlor-4-methoxyphenyl-1-thioglykolsäure 1045.
- 3, 8-Dichlor-6-methylbenzophenon 1385.
- 1, 2-Dichlor-3-methyl-4-acetaminobenzol 983.
- Dichlor-2-methylanthrachinon 3094.
- ω -Dichlor-2-methylanthrachinon 3086, 3096.

- 1, 3-Dichlor-2-methylbenzol 1001.
- 1, 3-Dichlor-2-methylbenzol-5-sulfochlorid 1001.
- ω -Dichlor-3-methyl-2-chlor-anthrachinon 3087.
- 4, 6-Dichlor-3-methyl-1-phenylthioglykolsäure 1044.
- 1, 4-Dichlormonobromanthrachinon 3294.
- 1, 4-(5-) -Dichlor-naphthalin-6-(3-) -sulfosäure 2445.
- Dichlor-2, 3-naphthisatin 2970.
- 5, 8-Dichlor-naphthylamin 2444.
- 2, 4-Dichlor-1-naphthylamin-sulfosäure 2664.
- 1, 3-Dichlor-5-nitro-2-aminobenzol 1002.
- 1, 5-(1, 8-) -Dichlor-4-nitro-anthrachinon 3296.
- 1, 2-Dichlor-5-nitro-4-benzaldehyd 988.
- 1, 3-Dichlor-4-nitro-2-benzaldehyd 987.
- Dichlornitrobenzaldehyde 985—988.
- Dichlornitrobenzol 673.
- 1, 2-Dichlor-3-nitrobenzol 674.
- 1, 2-Dichlor-4-nitrobenzol 673.
- 1, 3-Dichlor-5-nitrobenzol 674.
- 1, 2-Dichlor-3-nitrobenzol-4-sulfosäure 1004.
- 1, 2-Dichlor-3-nitrobenzol-5-sulfosäure 1004.
- 1, 2-Dichlor-4-nitrobenzol-5-sulfosäure 1004.
- 1, 2-Dichlor-4-nitrobenzol-6-sulfosäure 1005.
- 1, 3-Dichlor-4-nitrobenzol-6-sulfosäure 1003.
- Dichlornitrobenzolsulfosäuren 1003, 1004.
- Dichlornitrobenzylsulfosäure 984.
- 3, 6-Dichlornitrocarbazon 1918.
- Dichlornitrocarbazon 1917.
- 1, 4-u. 1, 5-Dichlor-naphthalin 2282, 2283.
- 5, 8-Dichlor-1-nitronaphthalin 2444.
- Dichlornitrophenylmethylsäureketon 988.
- 2, 4-Dichlor-1-oxyanthrachinon 3299, 3300.
- Dichlor-m-oxylbenzaldehyd 1000.
- 1, 3-Dichlor-6-oxyl-5-benzaldehyd 1000.
- Dichlor-p-oxylbenzoesäure 718.
- Dichloroxyphenylaminocarbazon 158.
- Dichloroxyphenylaminotolylamin 1973.
- 1, 3', 5'-Dichlor-2'-oxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon 956.
- Dichlor-3-oxyl-(1)-thionaphthen 2172.
- Dichlorphenanthrenchinon 3634.
- 1, 2-Dichlor-4-phenol 686.
- 3, 4-Dichlorphenylamino-1-anthrachinon-2-carbonsäure 3453.
- 2, 5-Dichlorphenylamino-1-anthrachinon-2-carbonsäure 3454.
- 2, 4-Dichlorphenylamino-1-anthrachinon-2-carbonsäureacetylester 3453.
- Dichlorphenylglyzin-o-carbonsäure 716.
- 1, 2-Dichlorphenyl-4-glycin-3-carbonsäure 999.
- 1, 3-Dichlorphenyl-6-glycin-5-carbonsäure 994.
- 1, 5-Dichlor-2-phenylglycin-3-carbonsäuredimethylester 2106.
- 1, 2-Dichlorphenyl-4-glycin-3-carbonsäuredimethylester 997.
- 1, 5-Dichlorphenylglycin-3-carbonsäuremonomethylester 2106.
- Dichlorphenylthioglykol-o-carbonsäure 2172.
- 1, 2-Dichlorphenyl-4-thioglykolsäure 676.
- 1, 3-Dichlorphenyl-2-thioglykolsäure 677.
- 1, 2-Dichlor-3, 4-phthalsäure 992.
- 1, 4-Dichlor-4, 5-phthalsäure 992.
- 1, 4-Dichlor-5, 6-phthalsäure 992.
- 1, 2-Dichlor-3, 4-phthalylhydroxylamin 992.
- 1, 2-Dichlor-4, 5-phthalylhydroxylamin 992.
- 4, 14-Dichlor- ω -tetrachlor-7, 17--dimethyl-8, 18-dianthrachinonyl 3496.
- Dichlortetraoxyanthrachinon-disulfosäure 3422.
- 3, 8-Dichlor-6-trichlormethyl-diphenylketon 1385.
- 1, 3-Dichlor-2, 4, 6-trinitrobenzol 1163.
- ω -Dichlorvinylthiosalicylsäureäthylester 523.
- ω -Dichlorvinylthiosalicylsäure 523.
- Di- ω -cyandimethylantranilsäure 421.
- Difluordiphenyl 1201.
- Diformyltoluylendiamin 799.
- Diglykokollanilid 120.
- Dihalogenanthrachinone 3164—3166.
- Dihalogendialkylaminobenzoessäureester 993.
- Dihalogennitroanthrachinone 3296.
- 4, 10-Dihydrazinodiphenyläthyl-2, 8-disulfosäure 1456.
- Dihydrochinondisulfid 1881.
- Dihydrochinonmonosulfid 1881.
- 3, 4-Dihydro-3-methylchinolin 2028.
- 2, 3-Dihydro-2-methylindol 2046.
- 9, 10-Dihydrophenanthren 3631.
- 1, 5-Dihydroxylaminanthrachinone 3247, 3248.
- α, α' -Diindyl 2051.
- Diisatogen 1461.
- Diisoamylamin 129.
- Dijodmetanilsäure 735.
- Dijodsulfanilsäure 735.
- 2, 3-Diketodihydrothionaphthen 2178—2182.
- 2, 3-Diketodihydro-(1)-thionaphthen 2179, 2180.
- 2, 3-Diketodihydro-(1)-thionaphthen-2-oxim 2179.
- Diketodinaphthylpiperazin 2103.
- Diketodiphenylpiperazin 2103.
- Dimethoxyanthrachinon 3278.
- Di-2-methoxy-5-chloranilino-benzochinon 2881.
- Di-2-methoxy-5-chloranilino-chlor-u.-dichlorbenzochinon 2881.
- 1, 5-Dimethoxy-4, 8-diphenoxyanthrachinon 3477.
- 1, 3-Dimethylacetyl-5-aminobenzol 347.
- 1, 5-Dimethylaminoanthrachinon 3115.
- 1, 5-(1, 8-) -Dimethylaminoanthrachinone 3114.
- Dimethylaminoanthrachinon-1-(-2-) -sulfosäure 3265.
- Dimethylaminoanthrarufin 3391.
- 3, 9-Dimethyl-10-amino-4-äthylimidodiphenylmethan 1317.
- Dimethyl-p-aminobenzaldehyd 312.
- p-Dimethylaminobenzaldehyd 333—335.
- p-Dimethylaminobenzamid 354.
- Dimethylaminobenzhydrol 1366.
- 4-Dimethylaminobenzhydrol 1352.
- Dimethylaminobenzoalkyl-anilin 417.
- Dimethylaminobenzobenzidid (-phenylendiamin) 417.
- 1, 3-Dimethyl-5-amino-4-benzoesäure 1064.
- p-Dimethylaminobenzoessäure 416.
- Dimethylaminobenzoessäure-anilid (-toluidid) 417.

- 1, 3-Dimethyl-4-aminobenzol-5-sulfosäure 1071.
 Dimethylaminobenzophenon 1366.
 Dimethylaminobenzophenon-sulfosäure 1366.
 Dimethylaminobenzo-(-phenyl)-naphthylamin 417.
 Dimethylaminobenzylamin 755.
 p-Dimethylaminobenzyl-1-aminoanthrachinon 3469.
 4, 6-Dimethyl-10-(-8-)aminobenzylidenaminobenzol 1525.
 4, 9-Dimethyl-10-(-12-)aminobenzyliminobenzol 1487.
 10-Dimethylaminobenzyliminobenzol-4-sulfosäure 1485.
 6-Dimethylaminochinolin 2007.
 7-Dimethylaminochinolin 2007.
 o-Dimethylamino-1-chlor-5-nitrobenzol-p-sulfamintoluol 1801.
 3, 10-Dimethyl-6-aminodiphenylamin 1651.
 4-Dimethylaminodiphenylketonsulfosäure 1384.
 Dimethylaminodiphenyloxaminsäure 1234.
 4-Dimethylamino-9-methoxydiphenylketon 1383.
 Dimethylaminomethyl-2-naphtholäther 148.
 Dimethylaminomethyl-7-oxo-2-naphtholäther 148.
 Dimethylaminomethyloxyphenazin 1969.
 Dimethylaminomethylphenol 456.
 Dimethylaminomethylphenyläther 148.
 1-Dimethylaminonaphthalin-3-(-4-)sulfosäure 2389.
 Dimethyl-1-aminonaphthol 2349.
 2-Dimethylamino-7-naphthol 2350.
 Dimethyl-1-aminonaphthol-sulfosäure 2551.
 p-Dimethylamino-1-(-2-)naphthylamin 2834.
 1-Dimethylamino-4-oxoanthrachinon 3257.
 1, 4-Dimethylaminooxyanthrachinon 3195.
 1, 3-Dimethyl-5-amino-6-oxobenzol 1070.
 Dimethylaminooxybenzoesäure 835.
 Dimethyl-m-aminophenol 2263.
 1-Dimethylamino-5-phenoxyanthrachinon 3477.
 1-Dimethylamino-5-(-8-)phenoxyanthrachinon 3115.
 Dimethylaminophenylazomethinacridyl 1955.
 p-Dimethylamino-ms-phenyl-4, 9-dioxy- α -naphthacridin-2, 11-disulfosäure 3019.
 10-Dimethylaminophenyl-4-oxo-3-tolylamin 1661.
 p-Dimethylaminophenyl-oxotrichloräthan 284.
 Dimethylaminosulfobenzaldehyd 851, 852.
 4-Dimethylaminosulfo-1-benzaldehyd 851.
 4-Dimethylamino-6-sulfo-1-benzaldehyd 852.
 p-Dimethylaminothiobenzoesäure 435.
 o-Dimethylamino-p-toluol-p-sulfaminotoluol 1801.
 Dimethylanilin 129.
 Dimethylanilinthiosulfosäure 632.
 Dimethylanthrachinon-1-(-2-)sulfosäure 3245.
 12-Dimethyl-1, 2-anthrimidazol 3544.
 3, 9-Dimethyl-10-äthylimido-4-oxydiphenylmethan-5-carbonsäure 1334.
 1, 3-Dimethyl-5-äthyl-6-aminobenzol 1062.
 Dimethylazobenzol-p-hydr-azinsulfosäure 1767.
 2, 8-Dimethylazoxybenzol 1785.
 1, 2-Dimethyl-4-benzaldehyd 740.
 1, 3-Dimethyl-4-benzaldehyd 740.
 1, 4-Dimethyl-2-benzaldehyd 740.
 2, 4-Dimethylbenzaldehyd 28, 31.
 2, 5-Dimethylbenzaldehyd 28, 31.
 3, 4-Dimethylbenzaldehyd 28, 31.
 Dimethylbenzaldehyde 740.
 1, 2-Dimethyl-4-benzoesäure 741.
 1, 4-Dimethyl-2-benzoesäure 741.
 Dimethylbenzophenonsulfosäure 1389.
 5, 3-Dimethylchinolin 2014.
 7, 3-Dimethylchinolin 2014.
 2, 4-Dimethyl-8-chlorbenzophenon 1385.
 2', 4'-Dimethyl-5'-chlordi-phenylketon-2-carbonsäure 3208.
 3, 6-Dimethyl-4-chlor-1-phenylthioglykolsäure 1044.
 1, 5-Dimethyldiaminoanthrachinon 3263.
 1, 5-Dimethyldiaminoanthrachinon symm. 3265.
 1, 8-Dimethyldiaminoanthrachinon 3115, 3263.
 1, 8-Dimethyldiaminoanthrachinon symm. 3265.
 p-Dimethyldiaminoanthra-rufin 3390.
 Dimethyldiaminoanthrarufinmonosulfosäure 3391.
 2, 5-Dimethyl-4, 10-diaminoazobenzol 1768.
 2, 8-Dimethyl-4, 10-diaminoazobenzol 1768.
 3, 8-Dimethyl-4, 10-diaminoazobenzol 1770.
 4, 10-Dimethyl-3, 9-diaminoazoxybenzol 1792, 1793.
 Dimethyldiaminobenzhydrol (unsymm.) 1352.
 4, 10-Dimethyl-3, 9-diaminocarbazol 1921.
 4, 10-Dimethyldiamino-3, 8-dimethylthiobenzophenon 1424.
 3, 9-Dimethyl-4, 10-diamino-6, 12-dioxydiphenylmethan 1340.
 4, 10-Dimethyl-3, 9-diaminodiphenylamin 1687.
 3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenylaminobenzol-formaldehyd-Kondensationsprodukte 1278.
 3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenyl-1-amino-2-oxobenzol-formaldehyd-Kondensationsprodukte 1280.
 3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenyl-1, 3-(-1, 4-)diaminobenzolformaldehyd-Kondensationsprodukte 1279.
 3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenyldisulfosäure 1269—1271.
 3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenylenoxyd 1953.
 3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenylformaldehyd-Kondensationsprodukte 1264.
 3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenylformaldehyd-Kondensationsprodukte 1287.
 2, 8-Dimethyl-5, 11-diaminodiphenylharnstoff 1820.
 4, 10-Dimethyl-3, 9-diaminodiphenylketon 1403.
 3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenylmethan 1315, 1316.
 2, 7-Dimethyl-3, 6-diaminodiphenylmethanoxyd 1960.
 3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenyl-6, 12-sulfid 1266.
 3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenyl-6, 12-sulfon 1267.
 3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenyl-6, 12-sulfondisulfosäure 1277.
 3, 9-Dimethyl-4, 10-diaminodiphenyl-6, 12-sulfonsulfosäure 1277.

- 7, VII-Dimethyl-5, V-diaminodis-2-benzimidazol 2210.
- 3, 9-Dimethyl-2, 8-diamino-5, 11-dimethyliminotriphenylmethan 1433.
- 4, 10-Dimethyl-3, 9-diaminoxaldisphenylimid 1846.
- 2, 9-Dimethyl-4, 10-diamino-3-oxydiphenyl-6-sulfosäure (-äthyläther) 1265.
- Dimethyl-8, 18-dianthracinonyl 3492 3498.
- Dimethyl-diäthyldiaminobenzophenon 1382.
- 4, 10-Dimethyl-dibenzolsulfimid 1895.
- III, V-Dimethyl-dibenzylamino-benzoldisulfosäure 1569.
- Dimethyl-dibenzyl-diaminobenzophenon 1416.
- 1, 3-Dimethyl-4-dimethylaminobenzol 754.
- 4, 10-Dimethyl-2, 8-dinitrodiphenyl 1233.
- 2, 6-Dimethyl-3, 7-dinitrodiphenylenazin 1971.
- 2, 8-Dimethyl-5, 11-dinitrodiphenyliminomethan 1811.
- 4, 10-Dimethyl-3, 9-dinitrodiphenylketon 1402.
- 1, 4-Dimethyl-2, 6-dioxybenzol 1074.
- 2, 5-Dimethyl-4, 10-dioxydiphenylamin 1689.
- 2, 8-Dimethyl-4, 10-dioxytriphenylmethan-3, 9-dicarbonensäure 1437.
- 3, 9-Dimethyl-diphenylmethan-4, 10-dipyrazolon 1320.
- 2, 8-Dimethyl-diphenylthioharnstoff 1831.
- 3, 8-Dimethyl-4, 10-disacetyl-aminoazobenzol 1771.
- 2, 8-Dimethyl-4, 10-disäthylimino-4, 11-dioxydiphenylmethan 1341.
- 2, 7-Dimethyl-3, 6-disäthyliminodiphenylmethanoxyd 1961.
- 3, 9-Dimethyl-4, 10-dimethyliminodiphenylmethan 1318, 1319.
- 3, 9-Dimethyl-4, 10-dimethyliminodiphenylthio- keton 1427.
- 4, 10-Dimethyl-disphenyliminomethan 1808.
- 4, IV-Dimethyl-7, 9-disphenylsulfiminobenzol 1805.
- Dimethylindol 2053.
- 1, 2-Dimethylindol 2055.
- 2, 3-Dimethylindol 2055.
- 2, 5-Dimethylindol 2051.
- Dimethylindolsulfosäure 2056.
- 5, 7-Dimethylisatin 2129.
- 7, II-Dimethylisatin-2-phenylimid 2137.
- Dimethylisoantraflavinsäure 3400.
- 2, 5-Dimethylkumaran 2145.
- Dimethylmethoxydiaminodiphenyl 1240.
- 3, 5-Dimethyl-9-methoxydiphenylamin 1652.
- Dimethylmonomethyl-diaminophenyl-naphthylketon 2817.
- Dimethyl-naphthacridin 3014.
- Dimethyl-naphthaline 2294.
- Dimethyl-2-naphthylamin-7-sulfosäure 2350.
- 1, 3-Dimethyl-5-nitro-4-benzoesäure 1064.
- 1, 3-Dimethyl-4-nitrobenzol-6-sulfochlorid 1071.
- 1, 3-Dimethyl-5-nitro-4-benzonitril 1064.
- Dimethylnitrodiaminodiphenyl 1256.
- 3, 9-Dimethyl-16-nitro-4, 10-diamino-6, 12-disdimethylaminotriphenylmethan 1440.
- 4, IV-Dimethyl-10-nitro-7, 9-disphenylsulfimidobenzol 1806.
- 4, 8-Dimethyl-10-nitrophenylimidosulfobenzol 1802.
- 4, 10-Dimethyl-9-nitrophenylimidosulfobenzol 1801.
- 4-Dimethylamino-9-oxydiphenylamin 1645.
- 4-Dimethylamino-9-oxydiphenylamin 1644.
- 10-Dimethylamino-4-oxydiphenylamin-3-carbonsäure 1661.
- 4-Dimethylamino-10-oxydiphenylaminsulfosäure 1679.
- 2, 8-Dimethylloxaldisphenylimid 1844.
- 2, 4-Dimethyl-1-oxyanthracinon 3309.
- 3, 10-Dimethyl-4-oxyazobenzol-6-sulfosäure 1772.
- 1, 3-Dimethyl-5-oxybenzol (aus Teerölen) 766.
- 1, 3-Dimethyl-5-oxybenzol-4-sulfosäure 1076.
- 3, 5-Dimethyl-2-oxybenzoylbenzoesäure 3309.
- 8, 11-Dimethyl-10-oxy-4-chinonimidobenzol 1592, 1593.
- 3, 5-Dimethyl-9-oxydiphenylamin 1652.
- 4, 6-Dimethyl-3-oxythionaphthen 2173.
- 4, 6-Dimethyl-3-oxythionaphthencarbonsäure 2173.
- 2, 8-Dimethyl-4, 6, 10, 12, x-pentaminotriphenylmethan 1441.
- Dimethylphenyldiaminophenyl-naphthylketon 2817.
- Dimethyl-p-phenylendiamin 1586.
- 1, 3-Dimethylphenyl-4-glycin 748.
- 2, 8-Dimethyl-o-phenyliminoacetylphenyliminoessigsäure 1843.
- Dimethyl-2-phenylindol 2053.
- 1, 3-Dimethylphenyl-5-thioglykolsäure 782.
- Dimethyltetraaminodiphenylmethan 1324.
- 5, 11-Dimethyl-2, 4, 8, 10-tetraaminodiphenylsulfid 1882.
- Dimethyltetraaminophenyl-otolylmethan 1324.
- 3, 9-Dimethyl-4, 6, 10, 12-tetramino- $\alpha\alpha$ -diphenyläthan 1347.
- 3, 9-Dimethyl-4, 6, 10, 12-tetraminodiphenylmethan 1339.
- 2, 8-Dimethyl-4, 6, 10, 12-tetraminotriphenylmethan 1432.
- 2, 8-Dimethyl-4, 6, 10, 12-tetranitrooxydiphenylimid 1848.
- 2, 6-Dimethylthianthren 1990.
- 1, 3-Dimethyl-5-thiophenol-4-carbonsäure 1012.
- Dimethyl-p-tolyldiaminophenyl-naphthylketon 2816.
- 3, 9-Dimethyl-4, 6, 10-triaminodiphenylmethan 1335.
- 1, 3-Dimethyl-2, 4, 6-trioxybenzol 1173.
- Dinaphthacridin 3019.
- Dinaphthazin 3022—2024.
- Dinaphthocarbazol 2939.
- Di-2-naphthochinonoxyd 2955.
- Dinaphtholmethan 2301.
- Dinaphthylaminodioxydisulfosäure 2938.
- Dinaphthylamin-disulfosäure 2938.
- Dinaphthylamine 2938.
- Dinaphthylaminobenzochinonderivate 2879—2882.
- Di-2-naphthylaminochlorbenzochinon 2879.
- Di-2-(1-) naphthylaminodichlorbenzochinon 2879.
- 2-Dinaphthylaminsulfosäure 2383.
- Dinaphthyl-diiminophenylsulfosäure 2877.
- Dinaphthylimino-m-(p-) phenyldiamin-sulfosäure 2877.
- Di-2-naphthyl-m-phenylen-diamin 2875, 2876.
- Dinaphthylsulfid 1872.
- Dinatriumsalicylat 1558.
- 1, 3-Dinitro-5-acetamino-2-oxybenzol 1123.

- Dinitro-o-acetanisidid 910.
 3, 5-Dinitro-2-acetolluid 904.
 2, 4-Dinitro-10-acetylaminodi-phenylamin 1667.
 Dinitroaminoanthrachinon-amine 3330.
 Dinitroaminoanthrachinon-derivate 3382.
 Dinitroaminoanthrachinon-methane 3330.
 1, 3-Dinitro-4-aminobenzol-5-sulfosäure 1036.
 2, 4-Dinitro-10-aminodi-phenylamin 1666.
 2, 4-Dinitro-10-aminodi-phenylamin-9-sulfosäure 1703.
 2, 4-Dinitro-5-amino-10-oxydiphenylamin 1700.
 2, 4-Dinitro-9-amino-10-oxydiphenylamin 1701.
 Dinitro-p-aminophenol 1122.
 2, 4-Dinitroanilin 539.
 1, 5-Dinitroanthrachinon 3219.
 1, 6-Dinitroanthrachinon 3219.
 1, 8-Dinitroanthrachinon 3219.
 Dinitroanthrachinone 3218, 3219.
 Dinitroanthrachinonylamin 3511, 3512.
 Dinitroanthrachrysonäther 3394.
 Dinitroantraflavinsäure 3387.
 p-Dinitroanthrufin 3251, 3388.
 1, 5-Dinitro-8-äthylamino-anthrachinon 3227.
 4, 10-Dinitroazoxybenzol 1789.
 4, 10-Dinitro-2, 8-benzaldehydsulfid 1876.
 Dinitrobenzoesäuren 1084, m-Dinitrobenzol 543.
 1, 3-Dinitrobenzol-2, 5-disulfosäure 1148.
 1, 3-Dinitrobenzol-4-sulfosäure 917.
 Di-o-nitrobenzylsulfid 1579.
 3, 5-Dinitro-1-benzylsulfosäure 802.
 Dinitrobenzyltolidin 1285.
 3, 9-Dinitrocarbazol 1911.
 Dinitrocarbazoldisulfosäuren 1919.
 Dinitrocarbazol- α -monosulfosäure 1919.
 3, 9-Dinitrocarbazolsulfosäure 1919.
 Dinitro-o-chlorbenzoesäure 1018.
 Dinitrochlorbenzylsulfosäure 1091.
 Dinitro-5-chlor- (methyl-) 2-methyl- (oxy-) benzimidazol 2200.
 Dinitrochlor-p-oxydiphenylamin 1700.
 p-Dinitrochryszazin 3251, 3388,
 4, 5-Dinitro-1, 8-dialkyldi-aminoanthrachinon 3227.
 Dinitrodialkylthioharnstoffe 1834.
 1, 5-Dinitro-2, 6-diamino-anthrachinon 3223.
 1, 5-Dinitro-4, 8-diamino-anthrachinon 3382.
 4, 5-Dinitro-1, 8-diamino-anthrachinon 3382.
 1, 3-Dinitro-4, 6-diamino-benzol 1115.
 2, 8-Dinitro-4, 10-diaminodi-phenylmethan 1323.
 2, (4), 8-, (10-)Dinitrodibenzyl-amino-benzol-III-, (IV-)sulfosäure 1567.
 Dinitrodibenzylbenzidin 1284.
 Dinitrodibenzylsulfosäure 1460.
 Dinitrodibrom-1, 5-diamino-anthrachinon 3231.
 2, 8-Dinitro-3, 9-dichlordi-phenyl 1228.
 2, 8-Dinitro-4, 10-dichlordi-phenyl 1228.
 Dinitrodi-o-, (p-) ditolyl-methan 1296.
 1, 3-Dinitro-6-dimethylamino-benzol 903.
 2, 4-Dinitro-9-dimethylamino-diphenylamin 1668.
 2, 4-Dinitro-10-dimethylaminodiphenylamin-9-thio-sulfosäure 1705.
 4, 8-Dinitro-1, 5-dimethyl-di-aminoanthrachinon 3227.
 Dinitrodimethylstilben 1450.
 Dinitrodimethylxystilben 1450.
 4, 8-Dinitro-1, 5-dinitroamino-anthrachinon 3385.
 Dinitrodioxyanthrachinon 3387—3389.
 Dinitro-2, 6-dioxyanthrachinon-dimethyläthersulfosäure 3400.
 2, 4-Dinitro-5, 10-dioxydi-phenylamin 1706.
 Dinitrodi-p-oxydiphenylamin-m-phenylendiamin 1728.
 3, 9-Dinitro-2, 8-dioxydiphe-nylharnstoff 1822.
 3, 9-Dinitrodioxydiphenyl-methan 1326, 1327.
 Dinitrodi-p-oxydiphenyl-m-phenylendiamindicarbon-säure 1728.
 Dinitrodi-p-oxydiphenyl-m-phenylendiamindisulfosäure 1728.
 Dinitrodiphensäure 1236.
 2, 8-Dinitrodiphenyl 1203 1242.
 2, 4-Dinitrodiphenylamin 1632.
 4, 10-Dinitrodiphenylamin 1608, 1753.
 2, 6-Dinitrodiphenylamin-4, 9-disulfosäure 1712.
 2, 4-Dinitro-9-, (10-) diphenyl-aminsulfosäure 1673.
 4, 10-Dinitrodiphenyläthan 1459.
 4, 10-Dinitrodiphenyläthan-2, 8-disulfosäure 1460.
 2, 4-Dinitrodiphenyläthylen 1447.
 4, 10-Dinitrodiphenyläthylen-2, 8-disulfosäure 1453.
 2, 8-Dinitrodiphenyldiacetylen 1461.
 2, 8-Dinitrodiphenyl-4, 10-di-sulfosäure 1250.
 3, 10-Dinitrodiphenylenazin 1965.
 4, 10-Dinitrodiphenylharn-stoff 1818.
 4, 10-Dinitrodiphenylketon 1377.
 3, 10-Dinitrodiphenylketoxim 1361.
 3, 9-Dinitrodiphenylmethan 1296.
 2, 8-Dinitrodiphenylsulfid-4, 10-dialdehyd 1876.
 Dinitrodiphenylsulfid-disulfo-säure 1880.
 1, 3-Dinitro-4, 6-dirhodan-benzol 1145.
 3, 9-Dinitrodisäthoxydi-phenylmethan 1328.
 Dinitro-4, 10-disdimethylaminodiphenyl 1243.
 2, 8-Dinitro-4, 10-disdimethylaminodiphenylmethan 1323.
 Dinitrodisulfoantraflavin-säure 3408.
 Dinitrofluoren 1900.
 4, 10-Dinitroformyldiphenyl-amin 1753.
 2, 6-Dinitrohydrochinon 1126.
 Dinitroisoantraflavinsäure-dimethyläthersulfosäure 3400.
 1, 3-Dinitro-2-methoxyantra-chinon 3278.
 1, 3-Dinitro-2-methoxybenzol-5-sulfosäure 1138.
 Dinitro-p-methoxydiphenyl-methan 1329.
 1, 8-Dinitro-5-methylamino-anthrachinon 3227.
 1, 5-Dinitro- β -methylantra-chinon 3323.
 5, IV-Dinitro-II-methyl-1-phenylaziminobenzol 2256.
 2, 4-Dinitro-1-monomethyl-aminoanthrachinon 3227.
 Dinitronaphthalin 2315.
 1, 5-Dinitronaphthalin-3, 7-disulfosäure 2700.
 1, 8-Dinitronaphthalin-3-sulfo-säure 2480.
 Dinitro-1-naphthol 2464.
 Dinitronaphtholsulfosäure 2686.

- 2, 4-Dinitro-1, 8-naphthsultam 2696.
 4, 5-Dinitro-1-naphthylamin 2473.
 2, 4-Dinitro-1-naphthylamin-7-sulfosäure 2683.
 2, 4-Dinitro-1-naphthylphenylamin 2446, 2838.
 4, 6-Dinitro- (nitramino-, diamino-) methylbenzimidazol 2198.
 2, 4-Dinitro-10-nitrosodiphenyläther 1859.
 Dinitrooperinaphthylendiamin-thioharnstoffe 2999.
 2, 8-Dinitrooxaldisphenylimidsulfosäure 1847.
 Dinitrooxaniliddisulfosäure 533.
 1, 3-Dinitro-2-oxyanthrachinon 3336.
 2, 4-Dinitro-1-oxyanthrachinon 3337.
 1, 3-Dinitro-2-oxylbenzol-5-sulfosäure 1131.
 1, 3-Dinitro-4-oxylbenzol-5-sulfosäure 1036.
 1, 3-Dinitro-4-oxylbenzol-5-sulfosäure 1133.
 Dinitrooxylbenzolsulfosäuren 1128, 1129.
 2, 4-Dinitro-8- (10-) oxydiphenylamin 1670.
 4, 6-Dinitro-10-oxylidiphenylamin 1670.
 4, 6-Dinitro-10-oxylidiphenylamin-2-carbonsäure 1691.
 8, 10-Dinitro-4-oxylidiphenylamin-3-carbonsäure 1692.
 Dinitrooxylidiphenylamin-carbon- (sulfo-) säurethioharnstoff 1740.
 2, 4-Dinitro-10-oxylidiphenylamin-8-sulfosäure 1710.
 2, 4-Dinitro-10-oxyl-5-rhodandiphenylamin 1708.
 2, 4-Dinitro-10-oxyl-5-sulfohydrodiphenylamin 1707.
 2, 4-Dinitro-10-oxyl-5-xanthogenylidiphenylamin 1709.
 Dinitrophenanthrenchinon 1236.
 Dinitrophenol 907.
 2, 4-Dinitrophenol 577, 1121.
 Dinitrophenol-o- (p-) sulfosäure 1128, 1129.
 8, 10-Dinitrophenoxy-2, 4-dinitrodiphenylamin-m-sulfosäure 1738.
 7, 10-Dinitrophenoxy-2, 4-dinitrodiphenylamin 1738.
 5, IV-Dinitro-1-phenylaziminobenzol 2251.
 2, 4-Dinitrophenylchinonoxim 1859.
 II, IV-Dinitro-6-phenyliminoaziminobenzol 2250.
 4, 6-Dinitro-3-phenylimino-10, IV-dioxydiphenylamin-9, III-dicarbonssäure 1733.
 4, 6-Dinitro-3-phenylimino-10, IV-dioxydiphenylamin-8, II-disulfosäure 1733.
 4, IV-Dinitro-10-phenyliminodiphenylamin-2, II-disulfosäure 1730.
 II, IV-Dinitrophenyl-6-iminoindazol 2186.
 Dinitrophenyliminooxynaphthoesäuren 2867.
 Dinitrophenyl-naphthylamin-derivate 2863—2865.
 Dinitrophenyl-2-naphthylamin-5, 7-disulfosäure 2868.
 Dinitrophenylxytolylamin 1717.
 Dinitro-2-phenylthiazol 2234.
 1, 3-Dinitrophenyl-4-thioglykolsäure 916.
 Dinitroresorcin 937.
 Dinitroreten (chinon) 3629.
 Dinitrorhodan-10-oxyl-8-carboxydiphenylamin 1708.
 Dinitrorhodan-8-oxylidiphenylamin 1708.
 Dinitrorhodan-10-oxylidiphenylamin 1708.
 Dinitrorhodan-10-oxyl-o-sulfo-diphenylamin 1708.
 Dinitrosobenzol 529.
 1, 8-Dinitrosodioxyl-3, 6-disulfosäure 2799.
 Dinitroso-1, 8-dioxynaphthalin 2684.
 1, 8-Dinitrosodioxynaphthalin-3, 6-disulfosäure 2808.
 4, 10-Dinitrodiphenyläthylen 1447.
 4, 10-Dinitrosodiphenyläthylen-2, 8-disulfosäure 1452.
 Dinitrokresorcin 1176.
 Dinitrostilben 1448.
 Dinitrostilbendicarbonssäure 1450.
 2, 6-Dinitro-4-sulfo-1, 3-kresol 1099.
 Dinitrotetramethyldiaminodiphenylmethan 1325.
 Dinitro-2, 4, 6, 8-tetraoxyanthrachinondialkylätherdisulfosäure 3426.
 2, 6-Dinitro-3-toluidin 1115.
 Dinitrotoluole 789.
 Dinitrotrichlorbenzol 1731.
 3, 5-Dinitrotriphenylthioharnstoff 1757.
 Dioxyaminodiphenylamin 1675.
 1, 6-Dioxyanthrachinon 3285, 3288.
 1, 7-Dioxyanthrachinon 3285.
 Dioxyanthrachinone 3268 bis 3277.
 1, 8-Dioxyanthranol 3053, 3054.
 Dioxyazobenzol 591.
 4, 10-Dioxyazobenzol 1762.
 2, 8-Dioxyazobenzol 1790.
 2, 3-Dioxy-1-benzaldehyd 875.
 2, 4-Dioxy-1-benzaldehyd 873, 874, 875.
 3, 4-Dioxy-1-benzaldehyd 866—872.
 Dioxybenzodichinonyl 1199.
 1, 4-Dioxy-2-benzoessäure 479.
 2, 3-Dioxybenzoessäure 885.
 2, 4-Dioxybenzoessäure 883.
 2, 5-Dioxybenzoessäure 884.
 2, 6-Dioxybenzoessäure 883.
 3, 4-Dioxybenzoessäure 882, 883.
 3, 5-Dioxybenzoessäure 881.
 Dioxybenzoessäuren 881—886.
 o-Dioxybenzol 634—642.
 p-Dioxybenzol 644—647.
 o-Dioxybenzolalkaliverbindung 643.
 o-Dioxybenzolcarbonat 658.
 1, 3-Dioxybenzol-Chinonimidobenzol-Kondensationsprodukte 1597.
 1, 3-Dioxybenzoedisulfosäure 1155.
 1, 2-Dioxybenzol-4, 6-disulfosäuren 1155, 1156.
 1, 4-Dioxybenzoldithiosulfosäuren 1157.
 1, 3-Dioxybenzol-Isatin-Kondensationsprodukt 2142.
 m-Dioxybenzolmonoacetat 654—657.
 1, 3-Dioxy-5-benzoessäure 886.
 1, 2-Dioxybenzol-4-sulfosäure 969.
 1, 4-Dioxybenzol-5-sulfosäure 973.
 o-Dioxybenzol-p-sulfosäure 637.
 Dioxybenzolsulfosäuren 969—974.
 1, 4-Dioxybenzoltetrathiosulfosäure 1198.
 1, 4-Dioxybenzol-5-thiosulfosäure 975.
 2, 5-Dioxybenzoylthiophenol-ester 1560.
 1, 2-Dioxy-3-brom-4-aminoanthrachinon 3249.
 Dioxycarbazoldisulfosäure 1925.
 Dioxycarbonylmethylen-diphenylamin-disulfosäure 2953.
 Dioxycarbonylmethylen-diphenylamin-disulfosäuren 2949.
 1, 3-Dioxychinolin 2022—2024.
 1, 3-Dioxychinolin-7-carbonsäureäthylester 2027.
 1, 2-Dioxy-3-chlor-4-aminoanthrachinon 3249.
 o-Dioxychrysen 3635.
 4, 8-Dioxy-4, 18-dianthrachinonoxyl 3521.

- Dioxydianthrachinonylen-oxyl 3531.
- Dioxy-2-dinaphthylaminsulfosäuren 2940.
- Dioxydinaphthyläthylen-diamindisulfosäure 2954.
- Dioxydinaphthyläthylen-diamindisulfosäuren 2949.
- 2, 8-Dioxydiphenyl 1214.
- 4, 10-Dioxydiphenylamin 1648.
- p-Dioxydiphenylamin 1599.
- Dioxydiphenyldisulfidicarbonylsäure 1892.
- 4, 10-Dioxydiphenylenaminsulfid 1984.
- 3, 5-Dioxydiphenylketon-8-carbonsäure 1396.
- 4, 10-Dioxydiphenylmethan 1304.
- 4, 9-Dioxydiphenylmethan-10-aldehyd 1308.
- 4, 9-Dioxydiphenylmethan-10-carbonsäure 1308.
- Dioxydiphenyl-1, 4-naphthylendiamin 2896.
- 4, 10-Dioxydiphenylthioketon 1426.
- 4, 10-Dioxydiphenylthioketonsulfosäuren 1428.
- 1, 4-Dioxydithiophenol 1157.
- 5, 6-Dioxyisatinmethylenäther 2129.
- 1, 3-Dioxy-2-naphthaldehyd 2305.
- 1, 3-Dioxy-naphthalin 2390, 2391.
- 1, 4-Dioxy-naphthalin 2391.
- 1, 5-Dioxy-naphthalin 2392.
- 1, 6-Dioxy-naphthalin 2393.
- 1, 7-Dioxy-naphthalin 2394.
- 1, 8-Dioxy-naphthalin 2395 bis 2397.
- 2, 3-Dioxy-naphthalin 2398, 2399.
- 2, 5-Dioxy-naphthalin 2506.
- 2, 6-Dioxy-naphthalin 2400.
- 2, 7-Dioxy-naphthalin 2401.
- Dioxy-naphthaline 2390-2401.
- 1, 2-Dioxy-naphthalin-3-carbonsäure 2456.
- 1, 7-Dioxy-naphthalin-2-carbonsäure 1458.
- 1, 7-Dioxy-naphthalin-6-carbonsäure (S) 2457.
- 2, 6-Dioxy-naphthalin-3-carbonsäure (L) 2460.
- Dioxy-naphthalincarbonylsäuren 2456—2460.
- 1, 7-Dioxy-naphthalin-6-carbon-3-sulfosäure 2678.
- 2, 7-Dioxy-naphthalin-3-carbon-5-sulfosäure 2679.
- Dioxy-naphthalincarbonylsulfosäuren 2677—2679.
- 1, 5-Dioxy-naphthalindicarbonylsäure 2673, 2674.
- 2, 3-Dioxy-naphthalindimethyläther 2404.
- Dioxy-naphthalindisulfosäure 2629.
- Dioxy-naphthalindisulfosäure (1, 3, 5, 7; 1, 5, 3, 7 oder 1, 7, 3, 5) 2781.
- 1, 2-Dioxy-naphthalin-3, 6-disulfosäure 2768—2770.
- 1, 2-Dioxy-naphthalin-6, 8-disulfosäure 2765.
- 1, 3-Dioxy-naphthalin-5, 7-disulfosäure 2771.
- 1, 5-Dioxy-naphthalin-3, 7-disulfosäure 2766.
- 1, 5-Dioxy-naphthalin-disulfosäure 2767.
- 1, 7-Dioxy-naphthalin-3, 6-disulfosäure 2772.
- 1, 8-Dioxy-naphthalin-2, 4-disulfosäure (S) 2773.
- 1, 8-Dioxy-naphthalin-2, 5-(4, 5-) disulfosäure (G) 2777.
- 1, 8-Dioxy-naphthalin-2, 5-(4, 5-) disulfosäure (R) 2776.
- 1, 8-Dioxy-naphthalin-2, 7-disulfosäure (J) 2778.
- 1, 8-Dioxy-naphthalin-3, 5-disulfosäure 2774.
- 1, 8-Dioxy-naphthalin-3, 6-disulfosäure 2670, 2775.
- 2, 7-Dioxy-naphthalin-3, 6-disulfosäure 2705, 2779, 2780.
- Dioxy-naphthalindisulfosäuren 2765—2782.
- 1, 4-Dioxy-naphthalinisoamyläther 2405.
- 1, 4-Dioxy-naphthalinmethyläther 2406.
- Dioxy-naphthalinsulfosäure (F) 2628.
- 1, 2-Dioxy-naphthalin-4-sulfosäure 2607.
- 1, 2-Dioxy-naphthalin-6-sulfosäure 2608.
- 1, 3-Dioxy-naphthalin-5-sulfosäure 2609.
- 1, 5-Dioxy-naphthalin-2-(6-) sulfosäure 2612, 2613.
- 1, 6-Dioxy-naphthalin-3-sulfosäure 2614.
- 1, 6-Dioxy-naphthalin-4-sulfosäure 2611, 2615.
- 1, 7-Dioxy-naphthalin-3-sulfosäure (G) 2616.
- 1, 7-Dioxy-naphthalin-4-sulfosäure 2617, 2618.
- 1, 8-Dioxy-naphthalin-3-sulfosäure (E) 2619, 2620.
- 1, 8-Dioxy-naphthalin-4-sulfosäure 2421.
- 1, 8-Dioxy-naphthalin-4-sulfosäure (S) 2621, 2622.
- 2, 3-Dioxy-naphthalin-6-sulfosäure (R) 2623.
- 2, 5-Dioxy-naphthalin-7-sulfosäure 657, 2624.
- 2, 6-Dioxy-naphthalin-4-sulfosäure 2625.
- 2, 7-Dioxy-naphthalin-4-sulfosäure 2626.
- Dioxy-naphthalinsulfosäuren 2607—2629.
- 1, 2-Dioxy-naphthalinthio-sulfosäure 2630.
- Dioxy-naphthanthrachinon 3277.
- Dioxy-naphthoesulfosäure 2459.
- Dioxydinaphthylmethan 2931.
- 2, 7-Dioxy-naphthylmethyl-sulfosäure 2455.
- Dioxy-naphthylphenylsulfon 2925.
- p-Dioxyphenylamin 1974.
- o-Dioxyphenanthren 3633.
- Dioxyphenylglykolsäure 961.
- 1, 4-Dioxyphenyl-5-rhodanid 966.
- 1, 4-Dioxyphenyl-5-thiocarbaminat 966.
- 1, 4-Dioxyphenyl-5-xanthogenat 968.
- p-Dioxyphthalimid 1075.
- Dioxyreten 3630.
- 3, 6-Dioxythionaphthen 2174.
- 3, 6-Dioxythionaphthen-2-carbonsäure 2174.
- 1, 4-Dioxy-5-thiophenol 966.
- Dioxyzimtsäureester 17.
- Di-p-phenetidino-benzochinon 2881.
- Di-p-phenetidinochlor- u. dichlorbenzochinon 2881.
- 3, 9-Diphenol 1214.
- Diphenyl 1201.
- Diphenylalkohol 1214.
- Diphenylalkylamin-4-aldehyd 1747.
- Diphenylamin 1598—1600.
- Diphenylamin-4-aldehyd 1602.
- Diphenylamin-4-aldehyd-10-sulfosäure 1626.
- Diphenylaminarsiniumchlorid 1976.
- Diphenylamincalciumverbindungen 86.
- Diphenylamin-4-carbinol 1601.
- Diphenylamin-2-carbonsäure 1603, 1604.
- Diphenylamin-2-carbon-10-sulfosäure 1630.
- Diphenylamin-o-carbon-m-sulfosäure 1630.
- Diphenylamin-o-carbon-p-sulfosäure 1630.
- Diphenylaminderivate 695.
- Diphenylamin-2, 8-dicarbon-säure 1619, 1620.
- Diphenylamin-2, 10-, (9-), (8-) dicarbonylsäure 1620.
- Diphenylaminformylchlorid 1754.
- Diphenylamin-N-methylen-cyanid 1752.
- Diphenylamin-N-methylen-sulfosäure 1752.

- Diphenylaminmonosulfosäure 1615—1617.
 Diphenyläther 1849, 1850.
 Diphenyläther-2-carbonsäure 1851.
 Diphenylätherdisulfosäure 1858.
 Diphenylmethan 1293, 1363.
 Diphenylmethanderivate 454, 750.
 Diphenylmethanderivat-sulfinsäuren 158.
 Diphenylmethylamin-4-carbonsäure 1748.
 Diphenyl-1, 3-diaminonaphthalin 2883.
 Diphenyl-2, 6-diaminonaphthalin 2887.
 Diphenyl-2, 7-diaminonaphthalin 2886.
 Diphenyldiaminonaphthaline 2883—2887.
 Diphenyl-1, 3-diaminonaphthalin-5-, (6-), (7-), (8-) sulfosäure 2888—2894.
 Diphenyl-1, 3-diaminonaphthalinsulfosäuren 2888 bis 2894.
 Diphenyl-1, 3-diaminonaphthalin-6, 8-disulfosäure 2895.
 Diphenyl-4, 10-dioxaminsäure 1208.
 Diphenyldisulfid-bis-dinitromethylbenzimidazolylamin 2202.
 Diphenyldisulfid-2, 8-dicarbonssäure 1890.
 Diphenylenaminsulfid 1978—1981.
 Diphenylenäthersulfid 1989.
 Diphenylenazin-substitutionsprodukte 1969.
 Diphenylendihydrizinpyrazolon 1212.
 Diphenylendioxyd 1988.
 Diphenylendisulfid 1990.
 Diphenylenmethylpyrazolon 1212.
 Diphenylenoxyd 1951.
 Diphenylensulfid (Einführung) X.
 Diphenylglycin-o-carbonsäure 421.
 Diphenylharnstoff- γ , γ' -disessigsäureäthylester 1830.
 Diphenylimidinthioniumbromid 1986.
 Diphenylin 1205.
 2, 3-Diphenylindol 2054.
 Diphenylketon 1363.
 Diphenylketon-2-amino-8-carbonsäureanhydrid 1374.
 Diphenylketophenylimid 1442.
 9, 10-Diphenylphenanthren 3628.
 Diphenyl-p-phenyldiaminodicarbonssäure (symm.) 1628.
 Diphenylsulfid 1872.
 Diphenylsulfon-o-carbonsäure 1886.
 Diphenylxanthen 1961.
 9-Diphenylxanthen 1963.
 Diphthalimiddimethyläther 224.
 1,5-Dipiperidoanthrachinon 3245.
 1, 8-Dipiperidoanthrachinon 3245.
 1, 5-Dipiperido-4, 8-diaminoanthrachinon 3386.
 Diresorcin 1255.
 4, 10-Disacetylaminodiphenylthioharnstoff 1835.
 4, 10-Dis- (IV' IV-Aminoazobenzol-) diphenylmethan 1345.
 Dis-2-benzimidazol 2208.
 Dis- (benzylalkyl-) 4, 10-diaminodiphenylketon 1416.
 4, 10-Disdialkylaminodiphenyl 1209, 1210.
 4, 10-Disdialkylaminodiphenylmethan-2-sulfosäure 1312.
 4, 10-Disdialkylaminodiphenylthioketon 1419.
 Dis- (diaminobenzoyl-) diaminostilbendisulfosäure 1457.
 4, 10-Disdimethylamino-2, 8-dioxydiphenylmethan 1331, 1332.
 4, 10-Disdimethylaminodiphenylcarbinol 1354.
 4, 10-Disdimethylaminodiphenyldisulfid 1891.
 4, 10-Disdimethylaminodiphenylessigsäure 1348.
 4, 10-Disdimethylaminodiphenylketon 1382.
 4, 10-Disdimethylaminodiphenylketondisulfosäure 1406.
 4, 10-Disdimethylaminodiphenylketonsulfosäure 1398.
 4, 10-Disdimethylaminodiphenylmethandisulfosäure 1333.
 3, 6-Disdimethylaminodiphenylmethanoxyd 1959.
 3, 6-Disdimethylaminodiphenylmethansulfon 1962.
 4, 10-Disdimethylaminodiphenylmethan-C-sulfosäure 1359.
 4, 10-Disdimethylaminodiphenylthiocarbinol 1358.
 3, 9-Dismethoxy-4, 10-diaminodiphenyl-Formaldehyd-Kondensationsprodukt 1288.
 Dis- (metylen- α -phenylimino-) diphenylamin-III IX-disulfosäure 1745.
 4, 10-Dismethyliminodiphenylmethan 1303.
 4, 10-Dismethyliminodiphenylthioketon 1418.
 Dis- (4-nitro-10-oxydiphenylamin-2-) thiocarbimin 1739—1742.
 4, 10-Dis- (IV, X-oxyphenylimino-) diphenylamin 1743.
 Dis-3-oxythionaphthen-Kohlensäureester 2176.
 Disphenylhydroxylaminomethan 1812.
 4, 10-Disphenylimidinomethylidenazoxybenzol 1794.
 Disphenylimidinooxaldichlorid 1837.
 Disphenyliminoäthan 1839.
 4, 10-Disphenyliminodiphenylmethan 1343.
 Disphenyliminoäthan-2, 8-dicarbonssäure 1840.
 Disphenyliminomethan 1807.
 Disphenyliminomethan-2, 8-dicarbonssäure 1809.
 4, 10-Dis- (phenylmethyleneäthylimino-) diphenylmethan-2, 8-disulfosäure 1344.
 Disulfoaminotriazin 1775.
 2, 4-Disulfo-1-benzaldehyd 899.
 2, 5-Disulfo-1-benzaldehyd 899.
 2, 6-Disulfo-1-benzaldehyd 899.
 Disulfonaphthylaminodichlorbenzochinone 2882.
 Disulfophthalsäure 788.
 Dithioanissäure 62.
 1, 8-Dithioäthoxyphenylanthrachinonäther 3480.
 Dithiobenzoessäure (Subst.-Produkte) 62.
 Dithiochlormethylbenzol-carbonsäure 1012.
 Dithiodi-o-diacetophenon 1889.
 m-Dithiophenol 665.
 Dithioalizylsäure 62, 510.
 Di-m-toluidinobenzochinon 2881
 Di-m-toluidinochlor- u. dichlorbenzochinon 2881.
 Di-p-toluol-p-sulfamino-m-aminobenzidin 1801.
 1, 4 Di-p-toluolsulfaminoanthrachinon-6-sulfosäure 3216, 3340.
 Di-p-toluol-p-sulfamino-m-nitrobenzidin 1801.
 Di-p- (o-) toluolsulfoimid 1895.
 Ditoluol-p-sulfon-m-toluylen-diamid 1805.
 p-Ditolylamin 1621.
 1, 5-Di-p-tolylaminooanthrachinon 3115.
 Di-2-tolyl-2, 7-diaminonaphthalin 2886.

Di-4-tolyl-2, 7-diaminonaphthalin 2886.
 Di-p-tolylphenylmethan 1429.
 Ditolylsulfid 1872.
 Dixylidinsulfid 2233.
 Di-m-xylyl-2, 7-diaminonaphthalin 2886.

E.

Erythrooxyanthrachinon 3260, 3272.
 1-(Erythro-)oxyanthrachinon 3130.
 Erythrooxyanthrachinon-methyläther 3137, 3139, 3141.
 Erythrooxyanthrachinon-phenyläther 3477.
 Erythrooxyanthrachinon-phenyläthersulfosäure 3478.
 o-Eugenol 865, 2302.

F.

Flavopurpurin 3134, 3302, 3352.
 o-Fluorbenzaldehyd 180.
 Fluorbenzol 4.
 Fluoren 1897—1899.
 Fluortoluol 4.
 Formaldehyd-Basénverbindungen 88—91.
 Formaurindicarbonsäure 1292.
 p-Formylaminophenacetoneitril 251.
 Formylarylamionaphtholsulfosäuren 2899.
 Formylbenzhydrylamin 1349.
 Formyldiphenylamin 1753.
 Formyl-1, 4-naphthylendiamin-6-(7-)sulfosäure 2500.
 Formylphenyl-2, 5, 7-aminonaphtholsulfosäure 2899.
 Formylphenyl-2, 8, 6-aminonaphtholsulfosäure 2899.
 Formyl-p-phenylendiamin 557.
 Formylphenylglycin-o-carbonsäure 422.
 Formylphenylglycin-o-carbonsäuredimethylester 422.
 Formylphenylhydrazin 122.
 Formyl-m-tolylendiamin 799.
 Formyltrichlornitroanilid 2190.
 Formyltrichlor-o-phenylen-diamin 2190.

G.

Gallussäure 1112.
 Gallamid 1546.
 Gammassäure (1-Aminonaphthalin-2-sulfosäure) 2352 bis 2355.
 Gelbsäure 2771, 2782.
 Gentsinsäure 479.
 Glykokollanilid 120.

Glykolsäureanilid-o-carbonsäure 406.
 Glykoseanilid-o-carbonsäure 430.
 o-Glyoxybenzoesäure 216, 217, 218.
 G-Säure 2659—2661.
 Guajakol 650.
 Guajakolallyläther 865.
 Guajakolcarbonsäure 887.
 Guajakolsulfosäure 976.
 Guajakylphenyläther 1850.

H.

Halogenacridine 1954.
 Halogenalkylaminoanthrachinone 3190.
 Halogenalphyll- α -aminoanthrachinone 3441.
 Halogenaminoanthrachinon-sulfosäuren 3315.
 Halogenaminooxyanthrachinone 3313, 3314.
 Halogenaminooxynaphthalin-sulfosäuren 2666.
 Halogenanthrachinondicarbonsäuren 3207.
 Halogenanthrachinone 3081 bis 3093.
 Halogenanthrachinonsulfosäuren 3204, 3205, 3301 bis 3303.
 Halogenbenzole 1—4.
 Halogendialphyldiaminoanthrachinone 3456—3459.
 Halogendialphyldodiaminomethylantrachinon 3460.
 Halogendiaminoanthrachinondisulfosäuren 3419.
 Halogendiaminoanthrachinone 3311.
 4-Halogendinitrobenzophenon 1377.
 1-Halogendi-p-toluolsulfo-2-aminooxynaphthalinsulfosäuren 2666.
 Halogenisatine 2117—2123.
 Halogenmethylantrachinone 3167—3170.
 Halogenmonoalphyldodiaminomethylantrachinon 3460, 3461.
 1-Halogen-2-naphthisatin (-1'-halogenaphthalide) 2970.
 Halogennitroanthrachinone 3174—3176.
 Halogennitrobenzaldehyd 696—702.
 Halogenoxyanthrachinone 3198—3203, 3376—3380.
 Halogenoxybenzaldehyd 706, 707.
 Halogenphenylaminoanthrachinoncarbonsäuren 3443.
 Halogenulfoalphyllaminoanthrachinone 3442.
 Halogen-1, 5-p-toluidomethylanthrachinon 3461.

Halogenzimsäuren 14, 15.
 Harnstoffe gemischte —
 Naphthalin — Benzol 2909.
 Heptachloranthrachinon 3413.
 Heptahalogenanthrachinon 3362.
 Hexachloranthracen 3060, 3061.
 Hexachloranthrachinon 3397.
 Hexachlorbenzol 1180.
 Hexachlordioxyanthrachinon 3420.
 2, 4, 5, 8, 10, 11-Hexaaminodiphenylsulfid 1884.
 2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexanitrodiphenylamin 1718.
 2, 4, 6, 8, 10, 11-Hexanitrodiphenyläther 1864.
 2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexanitrodiphenylsulfid 1883.
 2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexanitrodiphenylsulfon 1880.
 Hexaoxybenzol 1199.
 2, 3, 4, 8, 9, 10-Hexaoxydiphenylketon 1409.
 Homobrenzkatechin 635, 860.
 Homosalizylaldehyd 312.
 m-Homosalizylaldehyd 768.
 Homovanillin-aldehyd 877, 878.
 1-Hydrazinnaphthalin-4-sulfosäure 2387.
 1-Hydrazino-3-methyl-6-oxybenzol-5-sulfosäure 954.
 1, 8-Hydrazinnaphthol-3, 6-disulfosäure 2738.
 1-Hydrazino-3-nitro-6-oxybenzol-5-sulfosäure 954.
 1-Hydrazino-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure 2555.
 Hydrazobenzol 1785.
 Hydrindip-2-keton 2037.
 Hydroanthranol 3488.
 Hydrochinaldin 2028.
 Hydrochinon 644—647.
 Hydrochinoncarbonsäure 884.
 Hydrochinondithiosulfosäure 1150.
 β -Hydrochinondithiosulfosäure 1157.
 Hydrochinonmercaptan 966, 968.
 Hydrochinonmonothiosulfosäure 975.
 Hydrocumarin 460.
 Hydrocyanarobodinaphthylimide 2942.
 Hydrocyanarobodi-o- (p-) tolylimid 1814.
 Hydrocyanarobophenyl-o- (p-) tolylimid 1814.
 Hydroxylaminbenzol-m-sulfosäure 630.
 p-Hydroxylaminbenzaldehyd 245, 332.
 o- u. m-Hydroxylaminbenzoesäure 412, 413.
 p-Hydroxylaminbenzoesäure 245.

p-Hydroxylaminbenzylalkohol 245, 264.
 o-Hydroxylaminmandelsäure 287.
 o-Hydroxylaminphenylmilchsäuremethylketon 245.
 o-Hydroxylaminphenyl- β -oxyäthylmethylketon 282.
 Hydroxylphthalamidsäure 226.
 Hystazarin 3277.

I.

Imesatin 2125.
 Imidazole Anthrachinon 3542 bis 3547.
 (Naphtho-) Imidazolthioazole 2991.
 (Naphtho-) Imidazoltriazole 2991.
 Imidodiphenylthioketon 1957.
 4-Imino-2-amino-10-dimethylaminoindamin-9-thiosulfosäure 1580.
 Indazole Anthrachinon 3541.
 Indennatriumverbindung 2036.
 Indol 2038—2045.
 Indolbisulfid 2044.
 Indolcarbonsäure 243.
 Indol-2-carbonsäure (-ester) 2049, 2050, 2051.
 Indolpikrat 2041.
 Indol-2-propionsäure 2052.
 Indophenolartige Naphthalinkondensationsprodukte 2872—2873.
 Indophenole (Benzidin) 1283.
 Indophenole 1580 ff.
 Indophenol-Naphthalinthioharnstoffe 2951.
 Indoxyl 2057—2084.
 Indoxyl-2-carbon-1-essigsäure 2100.
 Indoxyl-2-carbonsäure (-ester) 2087—2095.
 Indoxyl-1-carbonylchlorid 2086.
 Indoxyl-1-essigsäure 2096.
 Indoxylmethylketon 2099.
 Indoxylsäure 2058.
 Indoxylsäureäthylesterur-ethan 2093.
 Indoxylsäureester 394.
 Isatanthron 3579.
 Isatin 1815, 2023, 2110-2116.
 Isatin-1-carbonyl-2-imidino-benzol 2138, 2139.
 Isatin-1, 3-dioxybenzol-Kondensationsprodukt 2142.
 Isatin-2, 3-disphenylimidin 2141.
 Isatin-1-essigsäure 2127.
 Isatinmethyläther 2115.
 Isatin-1-naphthalide 2268.
 Isatin-Oxydationsprodukt 2130.
 Isatin-2-phenylimid 2132 bis 2134.

Isatin-2-phenylimidschwefeldioxydverbindung 2135, 2136.
 Isatinschwefelderivate 2143, 2144.
 Isatin- α - γ - (p-) toluidid 2133, 2137.
 Isatogensäureäthylester 339.
 Isatosäure 407—409.
 Isatensäureäthylester 367, 411.
 I-Säurecarbaminsäure-p-nitrobenzylester 2554.
 Isoamyl-o- (m-) kresol 767.
 Isoamyl-naphthol 454.
 p-Isoamylphenol 454.
 Isoamylresorcin 454.
 Isoanthraflavinsäure 3283.
 Isobenzoceroxonium 3626.
 Isobutylbrenzcatechin 862.
 p-Isobutylphenol 454.
 Isobutylxylydin 1061.
 Isocarboxystyrylcarbonsäure 1997.
 Isochinolin 1997.
 Isohomobrenzkatechin 861.
 Isophthalaldehyd 275.
 Isophthalaldehydtetraacetat 275.

J.

Jodacridin 1954.
 2-Jodanthrachinon 3093.
 Jodbenzol 3.
 Jodindoxyl 2085.
 Jodnaphthalin 2259.
 1-Jod-3-nitro-4-benzaldehyd 101.
 1-Jod-2-oxy-5-benzaldehyd 706.
 Jodsulfanilsäure 735.
 Jod-o-toluidinsulfosäure 735, 1024.
 1-Jod-3, 4-xylyl 678.

K.

3-Ketokumaran-2-carbonsäureäthylester 2147.
 Kohlenoxydkali 1199.
 o- m- p-Kresol 436—452.
 p-Kresol 143.
 Kresole Trennung und Reinigung 439—452.
 1, 4-Kresol-3-sulfinsäure 892.
 m-Kresolcalcium 447.
 p-Kresolcarbonat 812.
 1, 4-Kresol-3-mercaptan 892.
 p-Kresoloxalsäureester 444, 445.
 o-Kresolphosphat 465.
 o-Kresolphosphorigsäureester 465.
 m-Kresolsulfosäure 443.
 p-Kresolsulfosäure 442.
 o- bzw. p-Kresotinsäure 775.
 Kresotinsäureacetylamino-phenylester 1559.

p-Kresotinsäureanilid-m-carbonsäure 1543.
 o-Kresotinsäure-p-nitrophenylester 1559.
 o-Kresoxyacetsäurenatriumsalz 440.
 o- (p-) Kresyläther-o-carbonsäure 1852.
 Kresylphenyläther 1850.
 ψ -Kumolsulfinsäure 162.

L.

Laurensäure 2360—2362.
 Leukochinizarin 3059, 3275.
 Leukodiaminodioxyanthra-chinon 3235.
 Leukoindephenole arylamino-substituiert 1596.
 Leukooxyanthrachinone 3268.

M.

Magnesiumverbindungen Basen 87.
 1, 9-Malonylanthracen 3046.
 Malonylmethylanthracen 3046.
 Mandelsäure 19.
 Mandelsäurenitril 19.
 Mellotsäure 460.
 Mellithsäure 1195.
 2-Mercapto-1, 4-dioxyanthra-chinon 3338.
 4-Mercaptodiphenylketon-2'-carbonsäure 3527.
 Mercaptopyridon 3609.
 Mesohalogenanthracen- β -monosulfosäure 3051.
 Mesonitroanthracen 3035.
 Metallarylimide (Anilin-Metallverbindungen) 83—87.
 Methenyliminonitrooxydi-phenylamin 2194.
 2-Methoxyanthrachinon 3139.
 1-Methoxyanthrachinon-6-(7-) sulfosäure 3288.
 1-Methoxyanthrachinon-7-sulfosäure 3288.
 Methoxyanthranilsäure 2167.
 4-Methoxyanthranilsäure 522.
 Methoxyanthron 3047.
 4-Methoxybenzaldehyd 31.
 p-Methoxybenzoesäure 59.
 Methoxybenzol-o-sulfinsäure 662—664.
 p-Methoxybenzonitril 59, 60.
 Methoxybenzyl-4-oxyimino-benzol 1471.
 Methoxycarbonylphenyl-glycin-o-carbonsäure 59.
 o-Methoxycarbonylphenyl-xantogensäureester 525.
 8-Methoxychinaldin 2018.
 7-Methoxychinolin 2010.
 1-Methoxy-4-chloranthra-chinon 3139.
 m-Methoxy-o-chlorbenzoesäure 719.

- 1-Methoxy-3-6-diamino-4-thiophenolmethyläther 1041.
- 2-Methoxy-8, 18-dianthrimid 3539.
- m-Methoxydiäthylamino-benzophenon 1383.
- m-Methoxydimethylamino-benzophenon 1383.
- 2-Methoxydiphenylamin 1614.
- Methoxyhydrochinaldin 2028.
- 5-Methoxyisatin 2129.
- 1-Methoxy-8-oxynaphthalin-3, 6-disulfosäure 2783.
- 1-Methoxy-8-oxynaphthalin-4-sulfosäure 2632.
- 1-Methoxy-8-oxynaphthalin-5-sulfosäure 2633.
- 5-Methoxy-3-oxy-(1) thionaphthen 894.
- 6-Methoxy-3-oxythionaphthen 2167.
- 5-Methoxy-3-oxy-(1) thionaphthen-2-carbonsäure 2168.
- 1-Methoxy-4-phenoxyanthrachinon 3477.
- 1-p-(o-)Methoxyphenylaminonaphthalin 2939.
- p-Methoxyphenyläthylamin 599.
- 6-Methoxyphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure 2167.
- 1-Methyl-2-acetamino-4-phenol 834.
- Methylacetonitril-1-naphthylamin 2265.
- Methylacetylaminobenzol 347.
- 5-Methyl-6-acetyliminoaziminobenzol 2249.
- 1-Methyl-4-alkylamino-2-anilin 792.
- Methylalkyloxydiaminodiphenyle 1240.
- 4-Methylamino-1-aminophenylaminoanthrachinon 3446.
- Methylaminoanthrachinon 3208, 3209.
- 1-Methylaminoanthrachinon 3113, 3115, 3117, 3118, 3476.
- 1-Methylaminoanthrachinon-2-carbonsäure 3213.
- 1, 5-Methylaminoanthrachinonsulfosäure 3255, 3265.
- 1, 8-Methylaminoanthrachinonsulfosäure 3265.
- Methylaminoanthrachinonsulfosäuren 3263.
- β -Methylaminoanthranol 3039.
- 4-Methylaminoanthrapyridon 3610.
- 1-Methyl-3-amino-6-äthylaminobenzolsulfosäure 929.
- 3-Methyl-4-amino-10-äthoxydiphenylamin 1660.
- 1-Methyl-6-amino-3-benzaldehyd 760.
- 1-Methyl-6-amino-3-benzaldehyd-4-sulfosäure 1072.
- 1-Methyl-2-aminobenzoldisulfosäure 1108.
- 1-Methyl-4-aminobenzol-2-sulfosäure 839.
- 1-Methyl-4-aminobenzol-6-sulfosäure 837.
- Methylaminobenzolsulfosäure 839.
- 2-Methyl-8-aminobenzolsulfosäurephenolester-10-sulfosäure 1869.
- p-Methylaminobenzylalkohol 262.
- 4-Methyl-5-aminobenzylidenaminobenzol 1520.
- 4-(2-) Methyl-10-(8-) aminobenzylidenaminobenzol 1521.
- 2-Methyl-4-aminobenzyliminobenzol 1476.
- 4-Methyl-10-aminobenzyliminobenzol 1476.
- 9-Methyl-10-aminobenzyliminobenzol-4-sulfosäure 1491.
- 4-Methyl-5-amino-2-benzyliminodiphenylamin 1735.
- 1-Methylamino-2-bromanthrachinon 3184.
- 2-Methyl-10-amino-4-chinonimidinobenzol-8-(9-) sulfosäure 1594.
- 1-Methylamino-4-chloranthrachinon 3190, 3191.
- Methylaminodiazobenzolsulfosäure 1098.
- 2-Methyl-3-amino-6-dimethylaminodiphenylazin-7-sulfosäure 1972.
- 1-Methyl-2-amino-4-dimethylanilin 797.
- Methyl-p-aminodinitrodiphenylamin 1669.
- 4-Methyl-3-aminodiphenylamin 1621.
- 4-Methyl-10-aminodiphenylamin 1622.
- 4-Methyl-3-aminodiphenyläthylamin 1750.
- 4-Methyl-3-aminodiphenylbenzylamin 1755.
- 4-Methyl-10-aminodiphenylsulfoxyd 1885.
- 1-Methylamino-4-methoxyanthrachinon 3139.
- Methylamino-2-methylanthrachinon 3113.
- Methylenaminonaphtholsulfosäure 2556.
- 1-N-Methylamino-5-nitroanthrachinon 3228.
- 1-Methylamino-4-oxyanthrachinon 3257, 3314.
- 1-Methylamino-4-oxy-6-anthrachinonsulfosäure 3346.
- 1, 4-Methylaminooxy-2-anthrachinonsulfosäure 3255.
- 1, 4-Methylaminooxy-5-anthrachinonsulfosäure 3255.
- 1-Methyl-2-amino-5-oxylbenzol-4-sulfosäure 1103.
- 1-Methyl-3-amino-2-oxylbenzol-5-sulfosäure 1103.
- 1-Methyl-3-amino-4-oxylbenzol-5-sulfosäure 1103.
- 1-Methyl-3-amino-4-oxylbenzol-6-sulfosäure 1103.
- Methylaminooxybenzolsulfosäuren 1100—1103.
- Methylaminooxybenzoylbenzoensäure 1393.
- 3-Methyl-4-amino-10-oxylidiphenylamin 1658.
- 3-Methyl-10-amino-4-oxylidiphenylamin 1659.
- 4-Methyl-3-amino-9-oxylidiphenylamin 1657—1659.
- 2-Methyl-3-amino-6-oxylidiphenylazin 1968.
- 6-Methyl-7-amino-2-oxyl-7, 3-disulfhydriddiphenylazin 1973.
- 6-Methylamino-3-oxy-(1) thionaphthen 2166.
- 4-Methylamino-1-phenylaminoanthrachinon 3446.
- 1-Methyl-4-aminophenyl-2-glycin-5-sulfosäure 926.
- Methylaminophenylglyoxylsäure 351.
- p-Methylaminophenylxytrichloräthan 284.
- III-Methyl-IV-amino-2-phenylthiazol 2231.
- 5-Methyl-IV-amino-2-phenylthiazolsulfosäure 2237—2239.
- 1-Methyl-2-aminophenyl-4-thioharnstoff 794.
- Methylaminosulfophenylloxaminsäuren 1097.
- Methylanilin 92.
- Methylanilin (Alkaliverb.) 83.
- Methylanilin- ω -sulfosäure 114.
- Methylanthracen-1, 9-dicarbonsäureanhydrid 3044.
- 3-Methylanthrachinon-1-carbonsäure 3172.
- 2-Methylanthrachinon, seitenkettenhalogenisiert 3094.
- Methylanthrachinonsulfosäure 1389.
- C-Methylanthrachinon-2, 1-thiazol 3553.
- 1, 4-Methylanthrachinonylamino-8-aminonaphthalin 3486.
- N-Methylanthranilsäure 370.
- 2-Methylanthranol 3585.
- β -Methylanthranol 3039.
- 2-Methylanthrapyridon 3607.
- 12-Methylanthrimidazol 3543.

- Methyläthyl-2-methylindol 2053.
 Methyläthyl-2-methylindol-sulfosäure 2056.
 Methyläthyl-2-phenylindol 2053.
 Methylazobenzol 1773.
 1-Methyl-3-äthoxy-4-phenol 864.
 1-Methyl-4-äthoxy-3-phenol 864.
 1-Methyl-3-benzaldehyd-4-sulfosäure 784.
 Methylbenzidin 1216.
 2-Methylbenzimidazol-5-acetonitril 2196.
 3-Methyl-4-benzoylamino-phenylsulfaminsäure 570.
 2-Methylbenzoyliminobenzol 1534.
 Methylbenzylanilindisulfosäure 1500.
 2-Methylbenzyliminobenzol-10-aldehyd-4-sulfosäure 1489.
 4-Methyl-3-benzyliminodiphenylamin 1734.
 2-Methyl-4-bromanthrapyridon 3607.
 4-Methyl-6-brom-3-oxy-(1)thionaphthen 2169.
 N-Methylcarbazon 1926.
 N-Methylcarbazonmonosulfosäure 1909.
 Methylcarboxybenzaldehyde 1066.
 1-Methyl-4-carboxylphenyl-3-thioglykolsäure 785, 786.
 1-Methyl-5-carboxy-6-oxy-3-benzylalkohol 1065.
 1-Methyl-5-carboxy-6-oxy-3-benzylchlorid 1065.
 Methylchinaldinsulfosäuren 2020.
 3-Methylchinolin 2000—2003.
 5-Methylchinolin 1999.
 3-Methylchinolin-7-sulfosäure 2020.
 Methylchloranthrachinon 3167.
 2-Methyl-4-chloranthrapyridon 3607.
 4-Methyl-2-chlor-1-oxyanthrachinon 3309.
 5-Methyl-3-chlor-2-oxybenzoylbenzoesäure 3309.
 Methyl-p-chlorphenylhydrazin unsymm. 198.
 4-Methyl-6-chlorphenylthioglykol-o-carbonsäure 2169.
 α -Methylcumaran-3-carbonsäuremethylester 2146.
 2-Methylcumaron 2146.
 Methyldehydrothiotoluidin 2229, 2247.
 1-Methyl-2-dialkylamino-4-oxybenzol 815, 816.
 Methyldiaminoalkyloxydiphenylsulfosäure 1257.
 1-Methyl-3, 5-diaminobenzolformaldehyd-Kondensationsprodukt 1493.
 Methyl-2, 4-diaminobenzol-5-sulfosäure 1097.
 1-Methyl-2, 4-diaminobenzol-5-sulfosäure 1096.
 1-Methyl-2, 4-diaminobenzol-6-sulfosäure 1096.
 1-Methyl-2, 6-diaminobenzol-4-sulfosäure 1096.
 Methyl-diaminobenzolsulfosäuren 1096.
 Methyl-4, 10-diaminodiphenyl 1216.
 3-Methyl-4 10-diaminodiphenyl 1217.
 4-Methyl-2, 5-diaminodiphenylamin 1654.
 3-Methyl-4, 10-diaminodiphenylketon 1390.
 3-Methyl-4, 10-diaminodiphenylmethan 1305.
 Methyl-4, 10-diaminodiphenyl-2, 8-sulfon 1258.
 3-Methyl-4, 10-diaminodiphenyl-6, 12-sulfonsulfosäure 1272.
 Methyl-o-diamino-m-ditolylmethan- ω -sulfosäure 1313.
 Methyl-p-diamino-m-ditolylmethan- ω -sulfosäure 1313.
 Methyl-p-diamino-o-ditolylmethan- ω -sulfosäure 1313.
 1-Methyl-2, 4-diamino-6-nitrobenzol 1078.
 Methyl-diaminoalkyldiphenylsulfosäure 1257.
 1-Methyl-3, 6-diamino-4-phenylthioglykolsäure 1041.
 1-Methyl-3, 5-diäthyl-4-aminobenzol 1063.
 4-Methyl-10-diäthylaminobenzyliminobenzol 1477.
 4-Methyl-dibenzolsulfoimid 1895.
 III-Methyl-dibenzylaminobenzol 1562.
 Methyl-dibromanthrachinon 3167.
 5-Methyl-2-dibrom-3-ketodihydro-(1)-thionaphthen 2177.
 5-Methyl-2, 3-diketodihydrothionaphthen 2182.
 5-Methyl-2, 3-diketo-(1)-thionaphthen 2178.
 1-Methyl-5-dimethylamino-2-benzaldehyd 763.
 1-Methyl-4-dimethylamino-3-benzylalkohol 754.
 3-Methyl-10-dimethylamino-4-oxydiphenylamin 1661.
 3-Methyl-10-dimethylamino-4-oxydiphenylamin-8-sulfosäure 1695, 1696.
 2-Methyl-6-dimethylamino-3-oxydiphenylenazin 1969.
 3-Methyl-10-dimethylamino-4-oxydiphenylmethan-5-carbonsäure 1321.
 1-Methyl-2, 4-dinitro-6-amino-5-oxybenzol 1175.
 Methyl-dinitroanthrachinon 3323.
 Methyl-2, 6-dinitrobenzol 789.
 1-Methyl-2, 4-dinitrobenzol 789.
 4-Methyl-2, 6-dinitrobenzyliminobenzol 1490.
 8-Methyl-2, 4-dinitrodiphenylamin 1653.
 1-Methyl-3, 5-dinitro-6-oxybenzol 1019.
 3-Methyl-8, 10-dinitro-4-oxydiphenylamin 1690.
 3-Methyl-8, 10-dinitro-4-oxydiphenylamin-5-carbonsäure 1713.
 Methyl-dinitrosodioxybenzol 1176.
 1-Methyl-2, 5-dioxy-3-benzoesäure 1074.
 Methyl-dioxybenzoesäuren 1074.
 1-Methyl-2, 3-dioxybenzol 861.
 1-Methyl-2, 5-dioxybenzol 859, 860.
 1-Methyl-3, 4-dioxybenzol 860.
 1-Methyl-3, 5-dioxybenzol 858.
 Methyl-dioxybenzole 858—861.
 1-Methyl-3, 4-dioxybenzolmonoalkyläther 864.
 5-Methyl-1, 3-dioxy-pyridin 1992.
 4'-Methyl-diphenylketon-2'-carbonsäuredisulfid 3527.
 4-Methyl-diphenylketon-2-carbonsulfosäure 1389.
 2-Methyl-diphenylthioharnstoff 1831.
 16-Methyl-4, 10-disdimethylaminotriphenylmethan-15-sulfinsäure 1431.
 Methylen-p-aminokresol 1340.
 Methylen-p-aminophenol 1340.
 Methylenanthranilsäure 375.
 Methylenanthranilsäurebisulfid-verbinding 375.
 Methylencarbazon 1934.
 p-Methylen-m-chlor-diäthylanilin-o-kresotinsäure 1334.
 Methylendiaminditolylimid 796.
 Methylendianilin 108.
 p-Methylen-m, m-dichlor-diäthylanilin-o-kresotinsäure 1334.
 Methylendi-o-kresotinsäure 1321.
 p-Methylendimethylanilin-o-kresotinsäure 1334.
 p-Methylendimethyl-m-toluidin-o-kresotinsäure 1334.
 Methylendimonoäthylanilin 134.

- p-Methylenmonomethylanilin-o-kresotinsäure 1334.
 Methylenphthalaminsäure 223.
 Methylen-2-sulfuryl-1-iminobenzol 2248.
 Methylformylanthranilsäure 418.
 3-Methyl-4-halogen-6-alkyloxyphenylthioglykolsäure 1043.
 2-Methylhydrazobenzol 1773.
 2-Methylindol 2046.
 3-Methylindol 2048, 2050.
 Pr-2-(3-)Methylindol 2050.
 α -Methylindol 2051.
 Methylindoleessigsäure 2055.
 2-Methylindol-B-sulfosäure 2056.
 5-Methylisatin 2125.
 7-Methylisatin 2126.
 o-(p-)Methylisatin- α -anilid 2137.
 o-Methylisatin- α -o-toluidid 2133, 2137.
 p-Methylisatin- α -p-toluidid 2137.
 7-Methylisatoxim 2126.
 2-Methyl-1-jodanthrachinon 3093.
 Methylketol 2046.
 Methyl-m-kresol 767.
 3-Methyl-8-methoxychinolin 2018.
 4-Methyl-9-methoxydiphenylamin 1624.
 2-Methyl-10-methyliminobenzyliminobenzol-4-sulfosäure 1491.
 3-Methyl-4-methylimino-10-dimethylaminodiphenylmethan 1307.
 5-Methyl-IV-methylimino-2-phenylthiazol (-chlorhydrat) 2229.
 1-Methyl-6-monoalkylamino-3-benzaldehyd 762.
 1-Methyl-2-monoalkylamino-4-oxybenzol 814.
 Methylnaphthacridin 3013—3015.
 II-Methyl-1, 2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure 2978.
 Methyl-2-naphthindol 2963.
 Methylnaphthionsäure 2263.
 1-Methyl-2-naphthol 2301.
 II-Methyl-1, 2-naphthoxyazol-5-oxy-7-sulfosäure 2985.
 Methyl-2-naphthylamin-5-sulfosäure 2385.
 1-Methyl-4-nitro-6-aminobenzol 790, 909.
 1-Methylnitro-4-aminobenzol 790.
 Methylnitroaminobenzolsulfosäure 1095.
 8-Methyl-4-nitro-2-aminodiphenylamin 1653.
 4-Methyl-10-nitro-3-aminodiphenylamin-8-sulfosäure 1693.
 1-Methyl-2-nitro-5-amino-4-oxybenzol-3-sulfosäure 1171.
 1-Methyl-2-nitro-5-amino-6-oxybenzol-3-sulfosäure 1171.
 1-Methylnitro-3-amino-4-oxybenzol-5-sulfosäure 1177.
 5-Methylnitro-IV-amino-2-phenylthiazol 2227.
 Methylnitrobenzaldehyde 758, 759.
 1-Methyl-5-nitro-4-benzaldoxim 757.
 1-Methyl-2-(4-)nitrobenzol-4-(6-)sulfochlorid 836.
 1-Methyl-2-nitrobenzol-4-sulfosäure 838.
 1-Methyl-4-nitrobenzol-6-sulfosäure 837.
 5-Methyl-X-nitro-IV-benzoylimino-2-phenylthiazolsulfosäure 2242.
 4-Methyl-2-nitrobenzyliminobenzol 1475.
 1-Methyl-2-nitro-4-dimethylanilin 797.
 1-Methyl-2-nitro-4-oxybenzol 812.
 1-Methyl-4-nitro-6-oxybenzol 813.
 Methylnitrooxybenzole 812, 813.
 1-Methyl-2-nitro-4-oxybenzolkohlensäureester 812.
 Methylnitrooxybenzolsulfosäuren 1099.
 3-Methyl-10-nitro-4-oxydiphenylamin-8-sulfosäure 1694.
 1-Methyl-3-nitro-4-oxyphenyl-5-hydrazin 1104.
 1-Methyl-5-nitrophenyl-4-brenztraubensäure 749.
 4-Methyl-9-nitrophenylimidosulfobenzol 1797.
 3-Methyl-6-nitrophenylnitromethan 254.
 1-Methyl-3-nitroso-4-acetamino-6-oxybenzol 1086.
 1-Methyl-3-nitroso-6-acetamino-4-oxybenzol 1086.
 Methylnitrosoalkylaminooxybenzole 1087.
 1-Methyl-3-nitroso-4-amino-6-oxybenzol 1086.
 1-Methyl-3-nitroso-6-amino-4-oxybenzol 1086.
 Methylnitrosoaminooxybenzole 1085, 1086.
 1-Methyl-3-nitroso-6-äthylanilin 929.
 Methylnitrosodialkylaminooxybenzole 1088—1090.
 1-Methylnitroso-2-dimethylamino-4-oxybenzol 1088, 1089.
 1-Methylnitroso-3-dimethylamino-5-oxybenzol 1088.
 1-Methylnitroso-4-dimethylamino-6-oxybenzol 1088.
 1-Methyl-3-nitro-2-toluidin 790.
 4-Methyl-1-oxyanthrachinon 3217.
 3-Methyl-4-oxiazobenzol-6-sulfosäure 1764.
 1-Methyl-4-oxy-3-benzaldehyd 769.
 1-Methyl-5-oxy-2-benzaldehyd 769.
 1-Methyl-6-oxy-3-benzaldehyd 768.
 Methyloxybenzaldehyde 768, 769.
 1-Methyl-2-oxy-3-benzoessäure 770.
 1-Methyl-4-oxy-2-benzoessäure 774.
 1-Methyl-5-oxy-2-benzoessäure 771, 772.
 1-Methyl-6-oxy-2-benzoessäure 774.
 1-Methyl-6-oxy-3-benzoessäure 773.
 2-Methyl 6-oxybenzoessäure 438.
 o-Methyl-p-oxybenzoessäure 479.
 Methyloxybenzoessäuren 770—775.
 1-Methyl-5-oxybenzol-2, 4-dicarbonensäure 1068.
 1-Methyl-6-oxybenzol-3, 5-dicarbonensäure 1067.
 1-Methyl-2-oxybenzol-5-sulfosäure 861, 1019.
 5-Methyl-2-oxybenzoyl-o-benzoessäure 3217.
 5-Methyl-2-oxybenzoyltetrachlorbenzoessäure 3403.
 2-Methyl-4-oxymethyliminobenzol 1474.
 4-Methyl-8-oxymethyliminobenzol 1478.
 1-Methyl-3-oxychinolin 2017.
 3-Methyl-5-oxychinolin 2015.
 1-Methyl-2-oxy-3-chlorbenzol-5-sulfosäure 861.
 2-(4-)Methyl-9-oxydiphenylamin 1623.
 II-Methyl-5-oxy-1, 2-naphthimidazol-7-sulfosäure 2979.
 Methyloxyphenylazimidobenzol 1651.
 5-Methyl-IV-oxy-2-phenylthiazol 2230.
 1-Methyl-4-oxy-5-sulfophenyl-3-hydrazin 1104.

4-Methyl-1-oxy-5, 6, 7, 8-tetrachloranthrachinon 3403.
 5-Methyl-3-oxy-(1)-thionaphthen 2165.
 6-Methyl-3-oxythionaphthen 2164.
 2-Methylphenoxthin 1989.
 C-Methylphenpentoxazol 262.
 Methyl-p-phenylendiglycin 798.
 1-Methylphenylen-2, 4-diharnstoff 800.
 1-Methyl-2 4-phenylendithioharnstoff 801.
 1-Methylphenylen-2, 4-oxamid 793.
 Methylphenylhydrazin 123.
 4-Methylphenylimidosulfobenzol 1795.
 Methylphenylindol 2053.
 1-Methyl-2-phenylindol 2054.
 Methylphenyl-2-naphthylamin 2898.
 IV-Methyl-10-phenylsulfimino-4-chinonimidinobenzol 1595.
 IV-Methyl-1-phenylsulfuryl-3-phenylhydrazinimino-benzol-5-sulfosäure 2258.
 Methylphenylthioglykol-o-carbonsäure 785.
 Methylphloroglucin 1109.
 5-Methyl-3, 4-phthaloyl-8-(CO)-9-benzoylphenanthridin 3601.
 1-Methyl-4-i-propylphenanthren 3629.
 p-Methylsalizylsäure 479.
 1-Methyl-2-sulfophenyl-4-hydrazin 841.
 1-Methyl-4-sulfophenyl-2-hydrazin 841.
 4-Methyl-6, 8, 10, 12-tetra-nitro-3-oxydiphenylamin 1717.
 4-Methylthio-2-methylthiobenzoessäure 893.
 6-Methylthio-3-oxythionaphthen-2-carbonsäure 2175.
 1-Methyl-3-thiophenol-4-carbonsäure 1012.
 1-Methyl-3-thiophenol-4-carbonsäuremethyläther 786.
 4-Methylthiophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure 2175.
 Methylthiosalizylsäure (-ester) 511.
 Methyl-p-tolyl-2-naphthylamin 2898.
 1-Methyl-2, 5, ?-triacetoxybenzol 1110.
 3-Methyl-4, 6, 10-triaminodiphenylmethan 1322, 1430.
 1-Methyl-2, 4, 6-trinitrobenzol 1078.
 Methyltrinitrooxybenzol 1174.
 1-Methyl-2, 4, 6-trioxybenzol 1109.

1-Methyl-2, 5-?-trioxybenzol 1110.
 Metol 596.
 Monoäthyl-p-aminophenol 589.
 p-Monochloranthrarufin 3319.
 Monochlorflavopurpurin 3322.
 Monomethylaminophenol-sulfosäure 605.
 Mononitrodihydrophenanthren 3631.
 p-Mononitro-erythrooxyanthrachinon-methyläther 3477.

N.

Naphthacen 3558.
 Naphthacetol 2348.
 Naphthalin-1-aldehyd 2260.
 Naphthalin-Benzolgemischte Harnstoffe 2909.
 Naphthalin-2, 1-diazoxyd 2351.
 2, 7-Naphthalindisulfosäure 2442.
 Naphthalinguanidinmono- u. disulfosäuren 2946, 2952.
 Naphthalinindophenolthioharnstoffe 2951.
 Naphthalinkondensationsprodukte, indophenolartige 2872, 2873.
 Naphthalin-1, 2-oxydiazoverbindungen 2559—2569.
 Naphthalinpolysulfosäuren 2443.
 1-Naphthalinsulfinsäure 162.
 Naphthalin-1-sulfin-4-sulfosäure 2441.
 Naphthalinsulfosäuredisulfid 2443.
 1-(2-) Naphthalinsulfosäure 2278—2281.
 Naphthalinsulfosäuresulfin-säuren 158.
 Naphthalintetrasulfosäure 2780 2797.
 Naphthalin-2-thioglykol, 1-carbonsäure 2972.
 Naphthalintrisulfosäure 2662, 2797.
 Naphthalsäure 2960.
 Naphthanthrachinon 3556.
 Naphthanthrachinonbenzanthrone 3595.
 Naphthanthrachinonhydroverbindung 3556.
 Naphthanthranol 3595.
 1-Naphtharylsulfaminoindophenole 2922.
 Naphthazarin-Zwischenprodukt 2759.
 Naphthazinderivate 3020.
 Naphthimidazol-(triazin-)derivate 2979.
 2-Naphthindoxyl 2964.
 Naphthionsäure 2359.
 2-Naphthisatin 2965.

1-(2-) Naphthisatinnaphthalide 2967—2969.
 Naphthobenzanthron 3599.
 Naphthobisimidazole 2991.
 Naphthobisthiazol 2991.
 Naphthobistriazin 2991.
 Naphthocarbazol-8-sulfosäure 3006.
 2-Naphthochinolin 3007-3011.
 Naphthochinon 23, 648.
 1, 2-Naphthochinonderivate 2408.
 1-Naphthochinondichloridimid 2328, 2329.
 2-Naphthochinonsulfosäure 2631.
 Naphthochinoxalin 3012.
 Naphthocoeroxonium 3626.
 Naphthocumarane 2971.
 2-Naphthoesäure 2260.
 1, 2-Naphthohydrochinonderivate 2408.
 Naphthoketocumarancarbon-säureäthylester 2971.
 Naphthol 142, 143.
 1-Naphthol 2269—2271.
 1-(2-) Naphtholaldehyd 2304.
 2-Naphtholaldehyd 312.
 2-Naphtholallyläther 2302.
 2-Naphtholäther-o-carbonsäure 1852.
 2-Naphtholäthyläther 2273.
 1-Naphtholcarbonat 2643.
 2-Naphthol-6-(7-) carbon-säure 2310.
 1- u. 2-Naphtholnatrium 2272.
 Naphtholsulfamide 2925.
 Naphtholsulfamid-sulfosäuren 2641.
 Naphtholsulfocarbonsäuren 2464.
 5-Naphthol-7-sulfo-2-(pyrazolon-III-carbon-) säure 2557.
 Naphtholtrisulfosäuremonamid 2795.
 2-Naphthonitril 2260.
 Naphthooxythionaphthen 2972.
 Naphthooxythionaphthen-carbonsäure 2972.
 Naphthophenazoniumverbindungen 3021.
 2, 1-Naphthol-N-phenyltriazol (ψ -azimid) 2973, 2974.
 Naphthopyranthron 3599.
 Naphthoresorcins 2391.
 Naphthoresorcinsulfosäure 2610.
 Naphthotartrazinsäure 2557.
 Naphthozaloxysulfosäuren 2985.
 Naphthoxybenzoessäure 2812.
 2-Naphthoxylessigsäure-3-carbonsäurediäthylester 2311.
 Naphthoxylessigsulfosäure 2549.
 1-Naphthoxyphenanthrenhydrochinon 3628.

- Naphthoylbenzoesäure 2814.
Naphtholsulfophenolester 2925.
Naphtholsulfonsulfosäure (d) 2640.
Naphthosultamdisulfosäure (S) 2744.
1-Naphthylamin, reinigen 2262.
2-Naphthylamin 2262.
Naphthylamincalciumverb. 86.
Naphthylamin-disulfosäure (E) 2640.
1-Naphthylamin-3, 6- (4, 6-) (3, 7-) (2, 7-) disulfosäure 2591.
1- (2-) Naphthylaminketon 2299.
1-β-Naphthylaminoanthrachinon 3115.
1-β-Naphthylaminoanthrachinon-2-carbonsäure 3213.
Naphthylaminoessigsäure 107.
1-β-Naphthylamino-8-naphthol-3, 6-disulfosäure 2856.
1-β-Naphthylaminonitroanthrachinon-2-carbonsäure 3213.
1-Naphthylamin-3- (4-) sulfosäure 2591.
1-Naphthylamin-2, 5, 7-trisulfosäure 2514.
2-Naphthylamintrisulfosäure 2771.
2-Naphthylanthranilsäure 1604.
2-Naphthyl-5, 7-disulfosäure-3-methyl-5-pyrazolon 2558.
1, 4-Naphthylendiamin 1611.
Naphthylendiamin-disulfosäure 2690.
1, 2-Naphthylendiamin-5-oxy-7-sulfosäurediaminobenzylidenverbindung 2910.
1, 3-Naphthylendiamin-6-sulfosäuredithioharnstoff 2501.
1, 3-Naphthylendiamin-6-sulfosäureharnstoff 1820.
Naphthyllessigsäuren 2260.
1- u. 2-Naphthylglycin 2264.
1-Naphthylglycinester 2264.
1-Naphthylhydroxylamin 2266.
1-Naphthylhydroxylamin-3, 8-disulfosäure 2601.
Naphthylphenylaminsulfid 1979.
1- (2-) Naphthylphenyläther 2923.
Naphthylphenylketon 1363.
1- (2-) Naphthylphenylketon 2811.
Naphthylphenylmethan 2810.
Naphthyl-2-thioglykol-3-carbonsäure 2313.
1- (2-) Naphthylthioglykolsäure 2277.
Natriumacetanilid 2093.
Natriummonomethylamin 85.
Natrium-o-toluidin 85.
Neville-Winther-Säure 2415-2421.
Nitroaceanthrenchinon 3575.
10-Nitro-4-acetaminoazobenzol 1761.
1-Nitro-3-acetamino-4-methoxybenzol 910.
1-Nitro-4-acetamino-5-methoxybenzol 910.
1-Nitro-3-acetamino-2-oxybenzol-5-sulfosäure 1141.
p-Nitroacetessiganilid 545.
5-Nitro-1-acetnaphthalid 2473.
o-Nitroacetophenon 346.
o-Nitroacetophenonoxim 340.
3-Nitro-6-acetylamino-1-benzoesäure 810.
6-Nitro-3-acetylaminodiphenylketon-8-carbonsäure 1391, 1392.
5-Nitro-IV-acetylmino-1-phenylaziminobenzol 2252.
Nitroacetylmetanilsäure 945, 946.
p-Nitroacetylphenylglycin 567.
s-Nitroalizarin 3341.
Nitroalizarin-2-alkyläther 3342.
Nitroalkylaminoanthrachinone 3227.
Nitro-N-alkylcarbazolsulfosäure 1931.
1-Nitro-2-alkyloxybenzol-5-sulfosäuren 939.
Nitroalphyланthrachinone 3447.
o-Nitroamine 1803.
p-Nitroamine 1802.
4-Nitro-6-amino-10-acetaminodiphenylamin 1667.
Nitroaminoacetaminooxybenzol 1122, 1123.
1-Nitro-3-amino-5-acetamino-2-oxybenzol 1123.
1-Nitro-3-amino-5-acetamino-4-oxybenzol 1122.
Nitro-2-aminoanthrachinon 3231.
1-Nitro-2-aminoanthrachinon 3223, 3226.
1, 4-Nitroaminoanthrachinon 3221.
1, 5-Nitroaminoanthrachinon 3222.
3-Nitro-2-aminoanthrachinon 3225.
Nitroaminoanthrachinonderivate 3382.
Nitroaminoanthrachinone 3220.
1, 2-Nitroaminoanthrachinon-urethan 3229.
2, 1-Nitroaminoanthrachinon-urethan 3229.
3, 2-Nitroaminoanthrachinon-urethan 3229.
4, 1-Nitroaminoanthrachinon-urethan 3229.
Nitroaminoanthrachinon-urethane 3229.
1-Nitro-2-amino-5-äthoxybenzol 910.
1-Nitro-3-amino-6-äthoxybenzol 911.
1-Nitro-4-amino-2-äthoxy-5-methoxybenzol 1126.
Nitroaminoazoverbindungen 1766.
Nitro-4-amino-1-benzaldehyd 804.
Nitroaminobenzoessäure 807.
2-Nitro-4-amino-1-benzoesäure 808.
4-Nitro-2-amino-1-benzoesäure 807.
5-Nitro-2-amino-1-benzoesäure 807.
1-Nitro-3-aminobenzol-4-sulfosäure 919.
1-Nitro-3-aminobenzolsulfosäure 918.
Nitroaminobenzolsulfosäuren 918.
3-Nitro-9-aminobenzoyliminobenzol 1536.
10- (9-) Nitro-4-aminobenzoyliminobenzol 1537.
Nitroaminobenzylsulfosäure 695.
3-Nitro-6-amino-1-benzylsulfosäure 803.
1-Nitro-4-amino-2, 5-dialkyloxybenzole 1126.
1-Nitro-4-amino-2, 5-dimethoxybenzol 1126.
4-Nitro-6-amino-2, 5-dimethylbenzimidazol 2200.
6-Nitro-4-amino-2, 5-dimethylbenzimidazol 2200.
Nitroaminodiphenylamin 2254.
4-Nitro-2-aminodiphenylamin 1633.
4-Nitro-10-aminodiphenylaminsulfosäure 1672.
4-Nitro-10-aminodiphenylcarbinol 1351.
Nitroaminodiphenyloxaminsäure 1221.
Nitro-2-amino-3-methoxybenzol 910.
Nitro-2-amino-5-methoxybenzol 910.
1-Nitro-3-amino-4-methoxybenzol 910, 911.
1-Nitro-3-amino-5-methoxybenzol 911.
1-Nitro-3-amino-6-methoxybenzol 911.
1-Nitro-4-amino-5-methoxybenzol 910, 911.
1-Nitro-4-amino-6-methoxybenzol 909.

- 1-Nitro-6-aminonaphthalin 2321.
 Nitro-2-aminonaphthalin-4 8-disulfosäure 2695.
 Nitro-2-aminonaphthalin-8-sulfosäure 2498.
 Nitro-2-amino-3-naphthol-6-sulfosäure 2689.
 4-Nitro-2-amino-1-naphthol-sulfosäure 2687.
 Nitroaminooxyalkylbenzole 910, 911.
 1-Nitro-4-amino-5-oxy-2-benzoesäure 908.
 3-Nitro-5-amino-2-oxy-1-benzoesäure 1092.
 1-Nitro-3-amino-4-oxybenzol 909.
 1-Nitro-3-amino-6-oxybenzol 908.
 1-Nitro-4-amino-5-oxybenzol 908.
 1-Nitro-4-amino-6-oxybenzol 909.
 Nitroaminooxybenzole 908, 909.
 Nitro-2-aminooxy-1-benzyl-sulfosäure 1091.
 1-Nitro-3-amino-2-oxybenzol-5-sulfosäure 1130, 1131.
 1-Nitro-3-amino-4-oxybenzol-sulfosäure 1133.
 1-Nitro-3-amino-6-oxybenzol-sulfosäure 1132.
 1-Nitro-4-amino-3-oxybenzol-6-sulfosäure 1134.
 Nitroaminooxybenzolsulfosäuren. 1130—1134.
 Nitroaminoxydiphenylamin 1746.
 Nitro-1-amino-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure 2688.
 3-Nitro-1-amino-4-phenol-5-sulfosäure 1716.
 Nitroaminophenolsulfosäure-azo-2-naphthol 2916.
 5-Nitro-IV-amino-1-phenylaziminobenzol 2252.
 Nitro-o-aminophenyl-2-naphthylamin-5, 7-disulfosäure 2868.
 Nitro-1-anilidoanthrachinon 3445.
 3-Nitro-6-anilido-1-benzyl-sulfosäure 803.
 o-, m-, p-Nitroanilin 533 bis 542.
 1-Nitro-2-anilino-4-aminobenzol-5-sulfosäure 1671.
 1-Nitro-2-anilino-4-chlorbenzol-5-sulfosäure 1671.
 p-Nitroanilinsulfosäure 541.
 1-Nitroanthrachinon 3066, 3105.
 Nitroanthrachinon-2-acrylsäure 3173.
 Nitroanthrachinon-Benzolhydroxylverbindungen-Additionsprodukt 3430.
 Nitroanthrachinon-2-carbonsäure 3365.
 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure 3211.
 Nitroanthrachinoncarbon-säuren 3211.
 Nitroanthrachinon-2, 1-chinolin 3564.
 Nitroanthrachinon-2, 3-chinolin 3564.
 Nitroanthrachinonnitroamine 3230, 3231.
 1, 5-Nitroanthrachinonsulfosäure 3263.
 1, 8-Nitroanthrachinonsulfosäure 3263.
 4-Nitro-1-anthrachinonylanthranilsäuremethylester 3448.
 Nitroäthylaminophenol 908.
 1, 8-Nitroäthylaminoanthrachinon 3113.
 1-Nitro-4-äthylaminonaphthalin 2317.
 Nitroäthylbenzol 67.
 Nitroäthylcarbazol 1928.
 4-Nitro-o-äthylcarbazol 1928.
 4-Nitro-10-äthyliminobenzhydrol 1352.
 m- u. p-Nitrobenzaldehyd 296.
 o-Nitrobenzaldehyd 22, 40, 181, 254, 275, 278, 289 bis 302.
 o- u. p-Nitrobenzaldehyd 37, 38.
 p-Nitrobenzaldehyd 275, 303 bis 312.
 p-Nitrobenzaldehyddiacetat 275.
 Nitrobenzaldehyde 253, 1481, 1482.
 Nitrobenzaldehyd-m-sulfosäure 846.
 m-Nitrobenzaldehyd-o-sulfosäure 180.
 o- u. p-Nitrobenzaldoxim 277, 278.
 o-Nitrobenzamid 352.
 2, 5, 7-Nitrobenzaminonaphtholsulfosäure 2904.
 p-Nitrobenzanilid 2205.
 Nitrobenzenylaminophenylmercaptan 2218.
 Nitrobenzenyl-2-aminothionaphthol 2986.
 m-Nitrobenzoesäure 355.
 o-Nitrobenzoesäure 254, 299, 352.
 Nitrobenzoesäuren 253.
 10-Nitrobenzohydroxamphenoläther 1557.
 Nitrobenzol (Homologe) 64—68.
 p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid 549.
 1-Nitrobenzol-2, 5-disulfosäure 957.
 o-Nitrobenzol-p-sulfamintoluol 1801.
 Nitrobenzolsulfochlorid 612.
 m-Nitrobenzolsulfosäure 619.
 o-Nitrobenzonitril 341, 352.
 Nitrobenzoylamine 1756.
 m-Nitrobenzoyl-1, 6-aminonaphthol 2905.
 m-Nitrobenzoyl-o-benzoesäure 1375.
 m-Nitrobenzoyl-m-nitroanilin 1538.
 m-Nitrobenzoyl-1, 4-phenylen-diamin-2-carbonsäure 1544.
 m-Nitrobenzoyl-p-phenylen-diaminsulfosäure 1541.
 p- (m-) Nitrobenzoyl-m-toluylendiamin 1537.
 o-Nitrobenzylacetat 258, 266.
 o-Nitrobenzylalkohol 173.
 o- u. p-Nitrobenzylalkohol 257—259.
 Nitrobenzyl-p-aminophenol 1480.
 o-Nitrobenzylanilin 182.
 4- (3-) Nitro-10- (benzyläthyl-) aminodiphenylcarbinol-IV-sulfosäure 1357.
 o-Nitrobenzylchlorid 250.
 p-Nitrobenzyl-dimethylamin 255.
 o- (p-) Nitrobenzylidenacetone 272.
 8-Nitrobenzylidenaminobenzol-4-sulfosäure 1522.
 o-Nitrobenzylidenanilin 291.
 Nitrobenzylidenanilinsulfosäure 1482.
 o-Nitrobenzylidenbrenztraubensäure 273.
 p-Nitrobenzylidenchlorid 270.
 m-Nitrobenzyliden-m-nitroanilin 1527.
 o-Nitrobenzylidensulfanilsäure 292.
 m-Nitrobenzyliden-p-toluidin 3018.
 8- (10-) Nitrobenzyliminobenzol 1465.
 8- (10-) Nitrobenzyliminobenzol-4-sulfosäure 1481—1483.
 8- (10-) Nitrobenzylphenoläther-2- (4-) sulfosäure 1556.
 m-Nitrobenzylphthalimid 755.
 o-Nitrobenzylrhodanid 252.
 Nitrobenzylsulfanilsäure 292.
 o-Nitrobenzylsulfosäure 267.
 p-Nitrobenzylsulfosäure 268.
 o-Nitrobenzylthiosulfosäure 269.
 Nitrobenzyltoluidin 1476.
 p-Nitrobenzyl-o- (p-) toluidin-sulfosäure 1481.
 p-Nitrobenzylxylyldinsulfosäure 1481.
 3-Nitrocarbazol 1904, 1905.
 Nitrocarbonyl-o-aminophenol-p-sulfosäure 1134.

- 5-Nitro-1, 2-carbonylimino-
oxybenzol-3-carbonsäure
2215.
- Nitrochinizarin 3332, 3334.
- 5-Nitrochinolin 2005.
- 7-Nitrochinolin 2005.
- 1-Nitro-2-chlor-4-amino-5-
oxybenzol 908.
- 1, 8- (1, 5-) Nitrochlorantra-
chinon 3085.
- m-Nitro-o-chlorbenzaldehyd
180.
- 1-Nitro-4-chlor-3-benzoesäure
695.
- o-Nitro-p-chlorbenzol-p-sulf-
aminotoluol 1801.
- 3-Nitro-4-chlorbenzoyl-8-
benzoesäure 1386.
- 4-Nitro-9-chlordiphenylamin
1635.
- 2-Nitro-6-chlorphenol 577.
- o-Nitro-p-chlor-p-tolylsulfo-
anilid 1803.
- p-Nitrochryszazin 3343.
- 4-Nitrochryszindimethyl-
äther 3343.
- o-Nitrocinnamylameisensäure
273.
- 1-Nitro-3, 5-diacetyl-amino-6-
oxybenzole 1124.
- Nitrodiaetyl-1, 4-diamino-
anthrachinon 3334.
- Nitrodialphylidodiamino-
anthrachinone 3463, 3464.
- Nitro-1, 4-diaminoantra-
chinon 3334.
- 2-Nitro-1, 4-diaminoantra-
chinon 3331.
- Nitro-1, 4-diaminoantra-
chinonacylverbindungen
3331—3334.
- 2-Nitro-1, 4-diaminoantra-
chinonurethan 3331.
- 1-Nitro-2, 4-diaminobenzol
902.
- 1-Nitro-2, 4-diaminobenzol-5-
sulfosäure 1125.
- 5-Nitro-1, 4-diamino-2, 3-di-
chloranthrachinon 3334.
- 4-Nitro-2, 10-diaminodi-
phenylaminsulfosäure 1704.
- 2-Nitro-4, 10-diaminodiphenyl
1220.
- 4-Nitro-2, 10-diaminodiphenyl
1221.
- 2-Nitro-4, 10-diaminodi-
phenylmethan 1309.
- Nitrodianilinobenzolsulfosäure
1725.
- 1, 8-Nitrodiäthylaminoantra-
chinon 3245.
- 3-Nitro-10-diäthylaminobenz-
hydrol 1352.
- 4-Nitro-10-diäthylaminobenz-
hydrol 1352.
- 1-Nitro-3-diazo-2-oxybenzol-
5-sulfosäure 1135.
- Nitro-1-diazo-2-oxynaphtha-
linsulfosäure 2693, 2694.
- Nitrodibenzoyl-1, 4-diamino-
anthrachinon 3549.
- 2-Nitro-1, 4-dibenzoyldi-
aminoanthrachinon 3333.
- Nitrodibromcarbazon 1917.
- Nitrodichloranthrachinon
3296.
- 1, 5-Nitrodimethylamino-
anthrachinon 3227.
- 1, 8-Nitrodimethylamino-
anthrachinon 3245.
- 3-Nitro-4-dimethylamino-1-
benzaldehyd 805.
- 3-Nitro-10-dimethylamino-
benzhydrol 1352.
- 3-Nitro-6-dimethylamino-1-
benzoesäure 811.
- Nitrodimethylaminobenzo-
phenon 1366.
- 4-Nitro-10-dimethylaminodi-
phenylcarbinol 1352.
- 3-Nitro-10-dimethylaminodi-
phenylketon 1378.
- m-Nitrodimethylanilin 549.
- Nitro-2, 8-dimethyl-4, 6, 10,
12-tetraminotriphenyl-
methan 1439.
- 1 5-Nitrodinaphthylidiamino-
anthrachinon 3447.
- Nitro-m-dioxybenzol 936.
- 1-Nitro-2, 5-dioxybenzol 933.
- 1-Nitro-2, 6-dioxybenzol 937.
- 1-Nitro-3, 4-dioxybenzol 934,
935.
- 1-Nitro-3, 4-dioxybenzol-
carbonat 935.
- Nitrodioxybenzole 933—937.
- Nitro-3, 5-dioxydiphenyl-
keton-8-carbonsäure 1405.
- 10-Nitrodiphenylamin-2-
carbonsäure 1627.
- 2-Nitrodiphenylamin-4, 9-di-
sulfosäure 1680.
- 4-Nitrodiphenylamin-6, 9-di-
sulfosäure 1680.
- Nitrodiphenylamin 1606 bis
1610.
- 2-Nitrodiphenylenaminoxid
1977.
- Nitrodiphenylenaminsulfid²
1982.
- 4-Nitrodiphenylketonsulfid
1964.
- Nitrodiphenylsulfid-8-carbon-
säure 1875.
- 2-Nitro-4, 10-disdimethyl-
aminodiphenylmethan 1310.
- Nitro-1, 5-di-p-toluidoantra-
chinon 3463.
- 1, 5-Nitrodi-p-toluidoantra-
chinon 3447.
- 1, 7-Nitrodi-p-toluidoantra-
chinon 3447.
- 1, 8-Nitrodi-p-toluidoantra-
chinon 3447.
- Nitro-1, 8-di-p-toluidoantra-
chinone 3463.
- Nitrodi-p-tolylsulfo-p-chlor-
m-phenylendiamin 1806.
- Nitrodi-p-tolylsulfo-m-pheny-
lendiamin 1806.
- Nitrodi-p-tolylsulfo-m-toluy-
lendiamin 1806.
- p-Nitroformylphenylglycin
566.
- Nitroguajakol 938.
- Nitrohydrochinon 933.
- Nitroisatin 2128.
- m-Nitro-o-kresol 577.
- Nitrokresoläther 1553.
- Nitromesitylen 67.
- 4-Nitromethenyliminooxydi-
phenylamin 2194.
- Nitromethoxyanthrachinone
3252.
- 1-Nitro-2-methoxyanthra-
chinon 3278.
- 1-Nitro-6-methoxyanthra-
chinon 3252.
- 1, Nitro-7-methoxyanthra-
chinon 3252.
- 3-Nitro-4-methoxy-1-benz-
aldehyd 827.
- Nitromethoxybenzolsulfo-
säure 950.
- 4-Nitro-5-methoxyphenyl-1-
brenztraubensäure 818.
- 1, 2-Nitromethylaminoantra-
chinon 3227.
- 1, 4-Nitromethylaminoantra-
chinon 3227.
- 1, 8-Nitromethylaminoantra-
chinon 3113.
- 4-Nitro-10-methyl-9-aminodi-
phenylamin 1635.
- 1-Nitro-2-methyl-4-amino-5-
oxybenzol 908.
- Nitromethylanthrachinon-
carbonsäure 3211.
- 5-Nitro-2-methylbenzimidazol
2197.
- Nitro-N-methylcarbazon 1928.
- 4-Nitro-10-methyliminobenz-
hydrol 1352.
- 5-Nitro-II-methyl-1-phenyl-
aziminobenzol 2251.
- o-Nitro-p-methylphenylbrenz-
traubensäure 341.
- 4-Nitro-5-methyl-2-sulfo-1-
benzoesäure 1072.
- 1, 4-Nitromonomethylamino-
anthrachinon 3227.
- o-Nitromonomethylanilin 543.
- 1, 5-Nitromonomaphthylidi-
aminoanthrachinon 3447.
- Nitromono-p-toluidoantra-
chinon 3447.
- 1, 5-Nitromono-p-toluido-
anthrachinon 3447.
- 1, 7-Nitromono-p-toluido-
anthrachinon 3447.
- 1, 8-Nitromono-p-toluido-
anthrachinon 3447.
- Nitronaphthalin 2261.
- Nitronaphthalindiazoverbin-
dungen 2482.
- 1-Nitronaphthalin-3, 8-di-
sulfosäure 2575.

- 1-Nitronaphthalin-4, 8-di-sulfosäure 2575.
 2-Nitronaphthalin-4, 8-di-sulfosäure 2597.
 Nitronaphthobenzyl- (alkyl-) äther (-sulfosäuren) 2333, 2924.
 1-Nitro-2- (4-) naphthol 2331.
 Nitro-2-naphtholamyläther 2333.
 Nitronaphtholäthersulfosäuren 2547, 2548.
 Nitro-1- (2-) naphtholäthyläther 2332.
 Nitro-2-naphtholäthyläther 2333.
 Nitro-2-naphtholbenzyläther 2333.
 Nitro-2-naphtholmethyläther 2333.
 Nitro-1, 8-naphthsultamsulfosäure 2696.
 Nitro-1-naphthylaminoanthrachinon 3445.
 2-Nitro-1-naphthylamin 1115.
 Nitronaphthylamine 2316.
 Nitro-1-naphthylamin-oxaminsäure 2316.
 1-Nitro-4-naphthylamin-8-sulfosäure 2481.
 Nitro-nitroaminoanthrachinon 3230.
 p-Nitronitroaminoanthrachinon 3234.
 Nitronitrosocarbazol 1914.
 Nitrooperinaphthylendiaminthioharnstoffe 2999.
 Nitrooxyanthrachinon 3250.
 1-Nitro-6-oxyanthrachinon 3252.
 1, 4-Nitrooxyanthrachinon 3251.
 1-Nitro-8-oxyanthrachinon-ökresyläther 3477.
 1-Nitro-4-oxyanthrachinon-3-sulfosäure 3344.
 3-Nitro-4-oxyazobenzol-9-sulfosäure 1766.
 Nitrooxyazoverbindungen 1766.
 3-Nitro-4-oxy-1-benzaldehyd 826.
 Nitrooxybenzoesäure 1174.
 6-Nitro-1-oxy-2-benzoesäure 479.
 Nitrooxybenzoldisulfosäure 1151.
 1-Nitro-2-oxybenzol-5-sulfosäure 939.
 3-Nitro-4-oxy-1-benzylalkohol 820.
 3-Nitro-6-oxy-1-benzylalkohol 820.
 Nitrooxybenzylalkohole 820.
 Nitrooxybenzylalkyläther 823.
 3-Nitro-4-oxy-1-benzyläthyläther 823.
 3-Nitro-6-oxy-1-benzyläthyläther 823.
 10-Nitro-4-oxybenzyliminobenzol 1480.
 3-Nitro-6-oxybenzolsulfosäure 825.
 Nitrooxybenzylsulfosäure 695.
 Nitro-o-oxycarbonsäuresulfchloride 1105.
 Nitrooxychinolin 2021.
 4-Nitro-10-oxydiphenylamin 1635, 1638.
 4-Nitro-10-oxydiphenylamin-3-carbonsäure 1638.
 10-Nitro-4-oxydiphenylamin-3-carbon-9-sulfosäure 1698.
 Nitrooxydiphenylaminsulfosäure 1638.
 2-Nitro-10-oxydiphenylamin-4-sulfosäure 1676.
 4-Nitro-10-oxydiphenylamin-2-sulfosäure 1677.
 4-Nitro-10-oxydiphenylamin-3-sulfosäure 1638.
 Nitrooxy-1, 4-naphthochinon 2706.
 5-Nitro-1-oxyphenylbenzimidazol 2194.
 Nitrooxyphenylmethylamin 755.
 1-Nitro-2-oxy-5-sulfophenyl-3-hydrazin 1104.
 Nitropentaoxyanthrachinondisulfosäure 3427.
 Nitrophenanthrenchinon 3631.
 p-Nitrophenetol 579.
 o- u. p-Nitrophenol 574—577.
 Nitrophenoläther 1553.
 o-Nitrophenoxylessigsäure 581.
 o-Nitrophenylacetylen 337.
 m- u. p-Nitrophenylalkyläther 578—580.
 1-p-Nitrophenylaminoanthrachinon 3445, 3446.
 1-p-Nitrophenylamino-4-methylaminoanthrachinon 3446.
 p-Nitrophenylanthranilsäure 1628.
 5-Nitro-1-phenylazimino-benzol 2251.
 5-Nitro-1-phenylbenzimidazol-IV-sulfosäure 2193.
 o- u. p-Nitrophenylbrenztraubensäure 253.
 o-Nitrophenylbromacrylsäure 336.
 p-Nitrophenylcarbamidchlorid 544.
 Nitro-N-phenylcarbazol 1929.
 o-Nitrophenylchlormilchsäure 283.
 o-Nitrophenyldibrompropionsäure 271.
 1-Nitro-2, 4-phenylendiamin 1806.
 p-Nitrophenylglycin 556.
 p-Nitrophenylhydrazin 547.
 p-Nitrophenylhydrazinsulfosäure 547.
 m-Nitrophenylhydroxylamin 548.
 4- (3-) Nitro-10-phenyliminodiphenylcarbinol-IV-sulfosäure 1356.
 m-Nitrophenylmethyl-naphth-acridin 3018.
 o-Nitrophenylmilchsäureketon 280, 281.
 II-m-Nitrophenyl-1, 2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure 2978.
 4-Nitro-N-phenyl-1, 2-naphthodihydro- α -triazin-5, 7-disulfosäure 2979.
 4-Nitrophenyl-1, 2-naphthotriazol-8-oxynaphthalin-3, 6-disulfosäure 2975.
 II-Nitrophenyl-1, 2-naphthoxazol-5-oxy-7-sulfosäure 2985.
 o- u. p-Nitrophenylnitromethan 254, 255.
 p-Nitrophenylnitrosamin 546.
 o-Nitrophenylnitrosamin-p-sulfosäure 955.
 o-Nitrophenyloxyacrylsäure 344.
 o-Nitrophenyl- β -oxyäthylmethylketon 280.
 m-Nitrophenyl-5-oxynaphthimidazol-7-sulfosäure 2981.
 o-Nitrophenylpropionsäure 339.
 o-Nitrophenylsulfamide 1803.
 p-Nitro-o-phenylsulfo-o-anisidid 1802.
 Nitrophenylsulfoessigsäure 2031.
 o- u. p-Nitrophenylthioglykolsäure 611.
 4-Nitrophenyl-10-tolylamin 1635.
 m-Nitrophenyltrimethylammonsalze 549.
 Nitrophthalanil 539.
 Nitrophthalanilsäure 540.
 Nitrophthaloperinon 2998.
 1, 5-Nitropiperidoanthrachinon 3245.
 1, 8-Nitropiperidoanthrachinon 3245.
 Nitroprimulin 2246.
 Nitropseudocumol 67.
 Nitroretensulfosäure 3629.
 Nitroresorcin 936, 945.
 Nitroresorcinsulfosäure 937.
 10-Nitroso-4-acetylminodiphenylamin 1631.
 Nitrosoacetylminodiphenylaminsulfosäure 1631.
 Nitroso-m-aminophenol 905.
 p-Nitrosobenzaldehyd 288.
 Nitrosobenzol 139.
 Nitrosobenzol (Homologe) 63.
 o-Nitrosobenzylalkohol 256.
 4-Nitrosobenzylalkylamino-benzol-9-sulfosäure 1498.

- 4-Nitrosobenzyliminobenzol-10-sulfosäure 1479.
 4-Nitrosocarbazol 1903.
 Nitroso-m-dialkylaminophenol 906.
 Nitrosodiäthyl-1-naphthylamin 2315.
 p-Nitrosodimethylanilin 531, 532.
 Nitrosodimethyl-1-naphthylamin 2314.
 Nitroso-1, 8-dioxynaphthalin 2502.
 Nitroso-2, 5-dioxynaphthalin 2506.
 Nitroso-2, 6-dioxynaphthalin 2503, 2504.
 Nitroso-2, 7-dioxynaphthalin 2505.
 Nitrosodioxynaphthaline 2502—2506.
 4-Nitrosodiphenylmethylamin 1749.
 4-Nitrosodiphenylamin 1605.
 Nitrosobenzolhydroxylamine 139.
 Nitroso-3-methyl-4, 6-diaminobenzol 1077.
 p-Nitrosomonomethylanilin 529.
 1-Nitroso-2-naphthol 2330.
 Nitroso-1-naphtholdisulfosäure 2709.
 1-Nitroso-2-naphthol-3, 7-disulfosäure 2710.
 1-Nitroso-2-naphthylamin 2479.
 Nitroso-2-naphthylaminsulfosäure 2479.
 1-Nitrosonaphthylhydroxylamin 139.
 1-Nitrosonaphthylhydroxylaminammonsalz 2267.
 1-Nitroso-8-nitro-4-naphthol-3, 6-disulfosäure 2799.
 5-Nitroso-1-nitro-8-oxyanthrachinon 3335.
 Nitroso-3-oxy-2-benzoesäure 830.
 4-Nitroso-1-oxy-naphthyl-benzoesäure 2819.
 p-Nitrosophenol 573.
 Nitrosophenolkupfer 573.
 2-p-Nitrosophenyliminonaphthalin-6, 8-disulfosäure 2861.
 Nitroso-m-phenylendiamin 901.
 p-Nitrosophenylglycin 530.
 p-Nitrosophenylglycin-o-carbonsäure 806.
 o- u. p-Nitrosotoluol 229.
 o-Nitrostyrylaminoameisensäuremethylester 2042.
 1-Nitro-2-sulfanilino-4-(p-aminoanilino-)benzol-5-sulfosäure 1726.
 7-Nitrosulfazon 2033.
 3-Nitro-4-sulfo-1-benzaldehyd 842.
- 3-Nitro-6-sulfo-1-benzaldehyd 843—845.
 4-Nitro-6-sulfo-1-benzaldehyd 845.
 Nitrosulfobenzaldehyde 842—846.
 2-Nitro-4-sulfo-1-benzoesäure 853.
 10-Nitro-12-sulfomethyl-diphenylamin 803.
 10-Nitro-12-sulfomethyl-6-methyl-diphenylamin 803.
 10-Nitrosulfophenoxy-2, 4-dinitrodiphenylamin 1738.
 1-Nitro-5-sulfophenyl-2-thioglykolsäure 916.
 1-Nitro-5-sulfophenyl-4-thioglykolsäure 916.
 Nitroterephthaloyl-o-benzoesäure 3215.
 Nitrotetraaminoanthrachinon 3333.
 Nitrotetrachloranthrachinon 3296.
 o- u. p-Nitrothiophenol 610.
 4-Nitrothioxanthon 1963.
 2-Nitro-p-toluidin 539.
 m-Nitrotoluidin 536.
 Nitrotoluidine 790, 791.
 p-Nitro-o-toluidin-p-sulfamid 1802.
 3-Nitro-6-o-toluido-1-benzylsulfosäure 803.
 Nitrotoluol 66.
 o- u. p-Nitrotoluol (Trennung) 230—233.
 o-Nitrotoluoldimercaptan 1108.
 o-Nitrotoluolmercaptansulfosäure 1108.
 o-Nitrotoluolquecksilberverbindungen 248.
 o-Nitro-p-toluol-p-sulfaminochlorbenzol 1801.
 o-(p-)Nitrotoluol-p-sulfochlorid 612.
 o-Nitrotoluolsulfosäure 230.
 o-Nitrotoluol-p-sulfosäure 576, 579.
 o-Nitrotoluol-p-sulfosäure-p-nitrophenylester 576.
 6-Nitro-m-tolylmethylamin 755.
 Nitrotolylmethylphthalimid 755.
 4-Nitro-10-tolylphenylamin 1608.
 Nitrotolylsulfamide 1803.
 p-Nitro-p-tolylsulfaminoverbindungen 1802.
 p-Nitro-p-tolylsulfo-o-äthylanilid 1802.
 Nitrotrioxyanthrachinondisulfosäure 3411.
 Nitro-m-xylidin 538.
 Nitro-1-m-xylidoanthrachinon 3445.
 Nitroxyle 67.
 Nitroxylsulfochlorid 612.
- Nitroxyllylhydrazinsulfosäure 1172.
 o-Nitrozimtsäure 274.
 Nitrozimtsäuren 14, 15.
 1, 4, 5, 8-Oktomethyltetraaminoanthrachinon 3386.
- ①.
- Orcin 858.
 s-Orcin 1074.
 Orcinaldehyd 462.
 Orcinaldoxim 18.
 Oxal-dis-phenylimiddisulfosäure 1845.
 N-Oxalkylaminoanthrachinone 3121.
 Oxanthron und seine Äther 3047.
 Oxazole (Anthrachinon) 3549.
 Oxindol 2108.
 2-Oxindol-3-aldehyd 2108.
 2-Oxindol-6-sulfosäure 2109.
 p-Oxyacetophenon 470.
 N-Oxyalkylaminoanthrachinon 3242.
 Oxyalkyloxybenzaldehyde 876—880.
 Oxyalkylphenylsulfaminsäure 602.
 2-Oxy-5-aminobenzoesäure 588.
 4-Oxyaminobenzol-Kondensationsprodukte 1974, 1975.
 4-Oxy-10-aminodiphenylamin-3-(2-)carbonsäure 1662, 1663.
 10-Oxy-4-aminodiphenylamin-2-sulfosäure 1675.
 o-Oxyamylphenol 862.
 1-Oxyanthrachinon 3128.
 2-Oxyanthrachinon 3132.
 Oxyanthrachinone 3128 bis 3135.
 o-Oxyanthrachinonalkyläther 3136.
 Oxyanthrachinonaryläthersulfosäure 3478.
 1-(2-)Oxyanthrachinonglykolsäureäthylester 3142.
 Oxyanthrachinonglykolsäuren (-ester) 3142.
 2-Oxyanthrachinonmethylether 3138.
 2-Oxyanthrachinonphenylether 3477.
 1-Oxyanthrachinonsulfosäure 3288.
 1-Oxyanthrachinon-2-sulfosäure 3281.
 1-Oxyanthrachinon-5-sulfosäure 3284.
 1, 5-Oxyanthrachinonsulfosäure 3287.
 1, 8-Oxyanthrachinonsulfosäure 3286, 3287.
 2-Oxyanthrachinon-6-sulfosäure 3283.

- 2-Oxyanthrachinon-7-sulfosäure 3283.
 Oxyanthrachinonsulfosäuren 3282—3287.
 Oxyanthrachinonsulfosäuren 3356—3360.
 Oxyanthranol 3488.
 Oxyanthrapyridone 3611.
 12-Oxyanthrimidazol 3542.
 Oxyanthronmethylläther 3047.
 8, 1-Oxyäthoxynaphthalin-4-sulfosäure 2631.
 1, 8-Oxyäthoxynaphthalin-4-sulfosäure 2632, 2633.
 ω-Oxyäthylanilin 94.
 Oxyäthylanilin-o-carbonsäure 94.
 Oxy-N-äthylcarbazol 1930.
 Oxyäthylphenol 862.
 Oxyäthyl-o-toluidin 94.
 4-Oxyazenaaphthen 2957.
 o-Oxyazobenzol 1758.
 3-Oxyazobenzol-4-diazo-chlorid-10-sulfosäure 1767.
 4-Oxyazobenzol-10-sulfosäure 1762.
 o-, m-, p-Oxybenzaldehyd 461 bis 465.
 o- u. p-Oxybenzaldehyd 312.
 2-Oxybenzanthron 3594.
 Oxybenzanthron 3594.
 m- u. p-Oxybenzoesäure 477—480.
 o-Oxybenzoesäure (Salicylsäure) 471—475.
 p-Oxybenzoesäure 145.
 1-Oxybenzol-2, 4-dicarbon-säure 479.
 1-Oxybenzol-2, 6-dicarbon-säure 479.
 Oxybenzol-, Nitrosohydroxyl-amine 139.
 p-Oxybenzoesäure 480.
 8-Oxybenzolsulfosäure-phenolester-10-aldehyd 1868.
 3-Oxybenzoyl-o-benzoesäure-äthylester 1376.
 o-, m-, p-Oxybenzoylchlorid 467—468.
 8-Oxybenzoyliminobenzol-2-carbonsäure 1535.
 α-Oxy-s-benzoyloxyanthra-chinone 3436.
 o- u. p-Oxybenzylalkohol 457, 458.
 3-Oxybenzyläthylaminobenzol 1495.
 4-Oxybenzylidenaminobenzol 1519.
 Oxybenzyliden-p-amino-phenolalkylläther 1524.
 m-Oxybenzylidenanilin 889.
 m-Oxybenzyliden-1-naphthyl-amin 889.
 o-Oxybenzylidenchlorid-benzolsulfosäureester 465.
 o-Oxybenzylidenchloridphos-phitchlorid 465.
 o-Oxybenzylidenchloridphos-phorsäureester 465.
 o-Oxybenzyliden-p-toluidin 464.
 3- (4-) Oxybenzyliminobenzol 1469.
 8-Oxybenzyl-4-oxyimino-benzol 1471.
 Oxybenzylphthalimid 755.
 p-Oxybenzylsulfosäure 459.
 Oxybromanthrachinon 3198.
 1-Oxy-4-bromanthrachinon-2-aldehyd 3096.
 2-Oxy-3-bromanthrachinon-1-carbonsäure 3100.
 2-Oxy-3-bromanthrachinon-1-nitril 3100.
 2-Oxycarbazol 1906.
 3-Oxycarbazol 1906.
 Oxycarbazoldisulfosäure 1906.
 γ-Oxycarbostryril 2023.
 γ-Oxycarbostryrilcarbonsäure-ester 2027.
 2-Oxy-3-carboxynaphthyl-methylsulfosäure 2452.
 Oxychinaldine 2016.
 5-Oxychinolin 2008, 2009.
 7-Oxychinolin 2009.
 6-Oxychinolin-5-sulfosäure 2025.
 5-Oxychinolin-6-carbonsäure 2019.
 10-Oxy-4-chinonimidino-benzol 1585.
 1-Oxy-4-chlor-2-benzoesäure 479.
 1-Oxy-2-chlor-4-naphth-aldehyd 2305.
 Oxychryszazin 3354.
 1-Oxy-2, 6-dialkyloxybenzole 963.
 ω-Oxydiäthylanilin 130.
 1-Oxy-4-diazoanthrachinon 3260.
 10-Oxy-4-diazodiphenyldi-äthylamid 1211.
 Oxydimethylbenzylamin 456.
 p- (o-) Oxydiphenyl 1849.
 p-Oxydiphenyl 1290.
 3-Oxydiphenylamin 1613.
 4- (2-) Oxydiphenylamin 1612.
 3-Oxydiphenylaminsulfosäure 1649.
 2-Oxydiphenyl-3-carbonsäure 1202.
 3-Oxydiphenylenaminsulfid 1983.
 3-Oxydiphenylketon-8-carbonsäure 1375.
 3-Oxydiphenylketon-8-carbonsäureäthylester 1376.
 2-Oxydiphenylketoximan-hydrid 1362.
 4-Oxydiphenylmethan 1295.
 4-Oxydiphenylsulfid 1873.
 Oxydiphenylsulfidcarbon-säure 1873.
 Oxydiphenylsulfidmethyl-äther 1873.
 Oxyhydrochinontriacetat 964.
 4- (2-) Oxyisophthalsäure 781.
 Oxylepidin 2017.
 2-Oxy-4-methoxy-1-benz-aldehyd 879.
 4-Oxy-5-methoxy-1-benz-aldehyd 877.
 4-Oxy-6-methoxy-1-benz-aldehyd 876.
 1-Oxy-2-methoxy-4-benzoe-säure 479.
 2-Oxy-3-methoxy-1-benzoe-säure 887.
 Oxymethoxybenzolsulfosäure 976.
 1-Oxy-4-methoxy-2-naphth-aldehyd 2305.
 Oxymethylanthrapyridon 3612.
 p-Oxymethylbenzaldehyd 466.
 Oxymethylbenzoesäure 213.
 1-Oxy-2-methyl-6-benzoe-säure 479.
 1-Oxy-2-methylbenzol-4, 6-di-carbonsäure 479.
 1-Oxy-3-methylbenzol-4, 6-di-carbonsäure 479.
 Oxymethylphthalimid 223.
 1-Oxy-3-methyl-4, 6, 7-tri-chloranthrachinon 3398.
 Oxynaphthacenchinon 2814, 2815.
 α-Oxynaphthacenchinon 3277.
 2-Oxy-1-naphthaldehyd-3-carbonsäure 2463.
 Oxynaphthaldehydcarbon-säuren 2462.
 1-Oxy-2-naphthaldehyd-4, 7-disulfosäure 2463.
 1-Oxy-4- (2-) naphthaldehyd-4, 8-disulfosäure 2463.
 2-Oxy-1-naphthaldehyd-3, 6- (6, 8-) disulfosäure 2462.
 2-Oxy-1-naphthaldehyd-3, 7-disulfosäure 2463.
 1-Oxy-2-naphthaldehyd-4-monosulfosäure 2462.
 1-Oxy-4- (2-) naphthaldehyd-2-monosulfosäure 2463.
 2-Oxy-1-naphthaldehyd-6- (7-) monosulfosäure 2462.
 2-Oxynaphthaldehyd-6-sulfo-3-carbonsäure 2463.
 Oxynaphthaldehydsulfocar-bonsäuren 2462.
 2-Oxy-1-naphthaldehyd-6-sulfosäure 2462.
 Oxynaphthaldehydsulfo-säuren 2462.
 2-Oxy-1-naphthaldehyd-3, 6, 8-trisulfosäure 2462.
 1-Oxynaphthalin-2-carbon-di-sulfosäure 2680.
 2-Oxynaphthalin-3-carbon-5, 7-disulfosäure 2681.
 2-Oxynaphthalin-3-carbon-6, 8-disulfosäure 2682.
 Oxynaphthalincarbon-disulfo-säuren 2680—2682.

- 1-Oxynaphthalin-2-carbonsäure 2309.
 2-Oxynaphthalin-1-carbonsäure 2308.
 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure 2308.
 Oxynaphthalincarbonsäuren 2308—2310.
 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäurephenylimid 2822.
 1-(2-) Oxynaphthalin-2- (3-) carbonsäuresulfochlorid 2469—2471.
 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäuretölylimid 2822.
 1-Oxynaphthalin-2-carbon-4-sulfosäure 2464.
 2-Oxynaphthalincarbonsulfosäure 2466—2468.
 2-Oxynaphthalin-1-carbon-6-sulfosäure 2465.
 2-Oxynaphthalin-3-carbon-6-sulfosäure 2466.
 2-Oxynaphthalin-3-carbon-8-sulfosäure (S) 2468.
 1-Oxynaphthalin-1-carboxyl-6-sulfochlorid 1799.
 1-Oxynaphthalin-2, 5-disulfosäure 2634.
 1-Oxynaphthalin-2, 7-disulfosäure 2635.
 1-Oxynaphthalin-3, 6-disulfosäure 2636.
 1-Oxynaphthalin-3, 7-disulfosäure 2637.
 1-Oxynaphthalin-3, 8-disulfosäure 2638.
 1-Oxynaphthalin-4, 6-disulfosäure 2642.
 1-Oxynaphthalin-4, 7-disulfosäure 2644—2646.
 1-Oxynaphthalin-4, 8-disulfosäure (S) 2647.
 1-Oxynaphthalin-5, 8-disulfosäure 2648.
 1-Oxynaphthalin-6, 8-disulfosäure 2649, 2650.
 2-Oxynaphthalin-1, 7-disulfosäure 2655.
 2-Oxynaphthalin-3, 6-disulfosäure (R-Säure) 2651, 2652.
 2-Oxynaphthalin-3, 7-disulfosäure 2653, 2654.
 2-Oxynaphthalin-4-, 5- (7-) disulfosäure 2656.
 2-Oxynaphthalin-4, 7-disulfosäure 2657.
 2-Oxynaphthalin-4, 8-disulfosäure 2658.
 2-Oxynaphthalin-6, 8-disulfosäure 2659—2661.
 Oxynaphthalindisulfosäuren 2634—2661.
 Oxynaphthalinpyrazolonderivate 2557.
 2-Oxynaphthalin-6-sulfo-phenylester 2433, 2926.
 1-Oxynaphthalin-2-sulfosäure 2409, 2411.
 1-Oxynaphthalin-3-sulfosäure 2412—2414.
 1-Oxynaphthalin-4-sulfosäure 2415—2421.
 1-Oxynaphthalin-5-sulfosäure 2422—2424.
 1-Oxynaphthalin-6-sulfosäure 2421.
 1-Oxynaphthalin-7-sulfosäure 2425.
 1-Oxynaphthalin-8-sulfosäure 2426.
 2-Oxynaphthalin-1-sulfosäure 2427.
 2-Oxynaphthalin-4-sulfosäure 2428.
 2-Oxynaphthalin-5-sulfosäure 2429.
 2-Oxynaphthalin-7-sulfosäure 2434.
 2-Oxynaphthalin-8-sulfosäure 2435—2439.
 1-Oxynaphthalinsulfosäuren 2409—2426.
 2-Oxynaphthalinsulfosäuren 2427—2439.
 2-Oxynaphthalin-1, 3, 6, 7-tetrasulfosäure 2807.
 Oxynaphthalintrisulfosäure 2793, 2794.
 1-Oxynaphthalin-2, 4, 7-trisulfosäure 2788, 2789.
 1-Oxynaphthalin-3, 5, 7-trisulfosäure 2784.
 1-Oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure 2785, 2786.
 1-Oxynaphthalin-4, 6, 8-trisulfosäure 2787.
 2-Oxynaphthalin-1, 3, 7-trisulfosäure 2790.
 2-Oxynaphthalin-3, 6, 7-trisulfosäure 2791.
 2-Oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure 2792.
 Oxynaphthalintrisulfosäuren 2784—2796.
 Oxynaphthanthrachinon 3277, 3558.
 Oxynaphthazin 3023.
 5-Oxynaphthobenzaldehydin-7-sulfosäure 2983.
 Oxynaphthochinolin 3008 bis 3010.
 Oxynaphthochinolinsulfosäure 3008, 3011.
 2-Oxy-1, 4-naphthochinon 2606.
 7-Oxy-1, 2-naphthochinon 2605.
 2-Oxynaphthochinon-m-aminoarylimidoverbindungen 2871.
 Oxynaphthochinonanilsulfosäure 2870.
 2-Oxy-1, 4-naphthochinon-3-(6-)sulfosäure 2764.
 8- (7-) Oxy-1, 2-naphthochinon-6- (4-) sulfosäure 2763.
 5-Oxynaphthodiaminobenzaldehydin-7-sulfosäure 2983.
 1- u. 2-Oxynaphthoesäure 775.
 2, 3-Oxynaphthoesäureamid 2934.
 2, 3-Oxynaphthoesäureamide (-nitroarylamide) 2820, 2821.
 2, 3-Oxynaphthoesäureanilid 2312.
 2, 3- (1, 2-) Oxynaphthoesäureanilid-m-carbonsäure 2825.
 2, 3-Oxynaphthoesäurearylamid-Formaldehydverbindungen 2937.
 2, 3-Oxynaphthoesäure-4-chlor-2-nitroanilid 2820.
 2, 3-Oxynaphthoesäurederivate 2312.
 2, 3-Oxynaphthoesäuredi-äthylamin 2312.
 2, 3-Oxynaphthoesäure-2, 5-dichloranilid 2823.
 2, 3-Oxynaphthoesäureformaldehydverbindung 2826.
 2, 3-Oxynaphthoesäure-2-methyl-5-nitroanilid 2820.
 3-Oxy-2-naphthoesäure-B₄-methylphenylimid 2822.
 2, 3-Oxynaphthoesäure-2-naphthanilid 2823.
 Oxynaphthoesäurenaphtholimid 2934.
 2, 3-Oxynaphthoesäure-m-nitroanilid 2820.
 β-Oxynaphthoesulfosäure (L) 2466.
 5-Oxy-1, 2-naphthotriazin-7-sulfosäureaminoarylderivate 2992.
 10, 11-Oxynaphthoyl-2-amino-5-naphthol-7-sulfosäure 2935, 2936.
 1-Oxynaphthoylbenzoesäure 2814.
 2, 7-Oxynaphthoxylessigsäure 2407.
 1-Oxynaphthylamin-3, 7-disulfosäure 2591.
 Oxynaphthylidnitrophenylamin 2865.
 2-Oxynaphthylmethan-ω-sulfosäure 2295, 2303.
 Oxynaphthylmethylketon 2306.
 Oxy-2-naphthylmonosulfosäuredimethylpyrazolone 2558.
 m-Oxyphenylalkylamino-benzol 1413.
 p-Oxyphenyläthylamin 598.
 m-Oxyphenyl-ψ-cumidin 2241.
 Oxyphenyldiglykolsäure 961.
 p-Oxyphenyl-4, 8-dinitro-naphthylamine 2866.

2-Oxyphenyl-1-hydrazin-5-sulfosäure 954.
 IV-Oxy-2-phenylimidino-3-keto-dihydrothionaphthen 2183.
 10-Oxyphenylimidosulfobenzol 1796.
 IV-Oxy-5-phenylimino-4, 6-dinitro-2-methylbenzimidazol 2202.
 III-Oxy-3-phenylimino-4-methyl-diphenylketon-8-carbonsäure 1417.
 III-Oxyphenylimino-5-methyl-2-phenylthiazol 2241.
 (III-Oxyphenylmethyl-) 3-aminodiphenylketon-8-carbonsäure 1413.
 o-Oxyphenylmethyläther 650—653.
 4-Oxyphenyl-7-methyliden-10-chinon-3, 9-dicarbon-säure 1292.
 p-Oxyphenyl-1-naphthyl 1849.
 p-Oxyphenyl-4-nitro-1-naphthylamin-6-sulfosäure 2866.
 m-Oxyphenylprimulin 2241.
 o-Oxyphenylpropionsäure 460.
 p-Oxyphenylthioharnstoff 601.
 o- (p-) Oxyphenyl-p- (o-) tolyl 1849.
 Oxyphenyltolylsulfid 1873.
 p-Oxyphenyltrimethyl-ammonsalze 609.
 o-Oxypropylphenol 862.
 Oxypyridon 3609.
 2-Oxystilben 1447.
 Oxysulfoanthrachinonimid-Zwischenprodukte 3428.
 3-Oxy-4-sulfobenzaldehyd 888.
 3-Oxy-6-sulfo-1-benzaldehyd 889, 890.
 4-Oxy-3-sulfo-1-benzaldehyd 891.
 4-Oxy-6-sulfo-1-benzaldehyd 891.
 Oxysulfobenzaldehyde 888—891.
 2-Oxy-4-sulfonaphthyl-1-hydrazin 1104.
 2-Oxy-6-sulfonaphthyl-1-methylsulfosäure 2461.
 2-Oxy-5-sulfophenyl-1-hydrazin 956.
 1-2'-Oxy-5'-sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon 956.
 p-Oxy-o-sulfophenyl-4, 5- (4, 8-) dinitro-1-naphthylamin 2866.
 p-Oxy-o-sulfophenyl-4-nitro-1-naphthylamin-6- (7-) sulfosäure 2866.
 2-Oxynaphthalin-6-sulfosäure 2430—2433.

Oxythiodiphenylamin 1983.
 Oxythiodiphenylimid 1983.
 3-Oxythionaphthen (-carbon-säure) 2148—2163.
 3-Oxy- (1) thionaphthen-2-carbonsäure 2148.
 Oxytrianthrimid 3513.
 α -Oxyuvitinsäure 479, 1067.
 Oxyxylylendiphthalimid 755.

P.

Pentabrom-1, 5-dianilido-anthrachinon 3456.
 Pentachloralkylacetylaniline 1183.
 Pentachloralkylaniline 1182.
 Pentachloranthracen 3060.
 Pentachloranthrachinon 3397.
 Pentachlorbenzalchlorid 1181.
 Pentachlorbenzaldehyd 1181.
 Pentachlorphenol 1183.
 2, 4, 6, 8, 10-Pentanitrodi-phenyläther 1863.
 2, II, IV, VIII, X-Pentanitro-4-phenyliminodiphenylamin-10-phenoläther 1746.
 Perimidin-diphenole 3000—3002.
 Perimidin-monosulfosäure 2994.
 Perimidyl-o-benzoesäure 2995.
 Perimidyl-o-benzoesäure-5, 8-disulfosäure 2996.
 Perinaphthylharnstoff (-sulfosäuren) 2999.
 Perinaphthylenthioharnstoff (-sulfosäuren) 2999.
 Phenanthren 3628—3637.
 Phenanthrenchinon 648.
 Phenanthroanthrachinon 3637.
 Phenanthrolin 2005, 3636.
 Phenanthrylbenzoyl-o-carbon-säure 3637.
 Phenazthioniumbromid 1986.
 Phendioxyphenanthrenhydro-chinon 3628.
 p-Phenetidin 590, 591.
 Phenol (Homologe u. Substi-tutionsprodukte) 142—145.
 Phenol-2, 4-disulfosäure 660.
 1-Phenol-2, 4-disulfosäure 1156.
 Phenolhomologe,seitenketten-halogenisierte Ester 455.
 Phenolnatrium 146.
 Phenol-o u. p-sulfosäure (Trennung) 660.
 Phenol-p-sulfosäure 145, 200.
 Phenoltrisulfosäure 1116.
 Pheno- α -naphthocarbazol 3003.
 Phenonaphthocarbazolderi-vate 3005.
 Pheno- α -naphthocarbazol- N-sulfosäure 3003.
 2, 1-Pheno-5-oxynaphtho-carbazol 3004.

Phenoxacetsäure 147.
 Phenoxazinderivate 1977 ff.
 1-Phenoxy-5-aminoanthra-chinon 3477.
 1-Phenoxy-5-(6)anthrachinon-sulfosäure 3477.
 Phenoxyessigsäure 147.
 Phenoxyphenanthrenhydro-chinon 3628.
 1-Phenoxy-8-phenylamino-anthrachinon 3115.
 Phenylacetaldehyd 8, 17, 32.
 Phenylacetonitril 59.
 2-Phenyl-5-acetonitrilbenzimidazol 2203.
 9-Phenylacridin 1958.
 Phenyl-1-aminoanthrachinon 3437.
 Phenyl-2-aminoanthrachinon 3438.
 1-Phenylaminoanthrachinon 3115, 3117.
 1-Phenylaminoanthrachinon-2-carbonsäure 3213.
 Phenylaminoanthrachinone 3437, 3438.
 2-Phenylaminoanthrachinon-7-sulfosäure 3438.
 1-Phenylamino-4-naphth-aldehyd 2298.
 1-Phenylaminonaphthalin 2939
 3, 6-Phenylaminonaphthalin-disulfosäure 2852.
 6, 8-Phenylaminonaphthalin-disulfosäure 2852.
 Phenylaminonaphthalindi-sulfosäuren 2852—2854.
 1-Phenylamino-8-naphthol-mono- u. 3, 6-disulfosäure 2856.
 1-Phenylamino-8-naphthol-4-mono- u. 4, 6-disulfosäure 2856.
 Phenylaminonaphtholsulfo-säure 2849.
 Phenylamino-1-naphtholsulfo-säure 2848.
 1-Phenylamino-8-naphthol-sulfosäure 2856.
 2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure 2850, 2851.
 Phenylaminooxydiphenylamin 1721.
 2-Phenylamino-7-oxynaphthalin 2839.
 2-Phenylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure 2846, 2847.
 1-Phenylamino-5-phenoxy-anthrachinon 3477.
 Phenylaminophenylxytolylamin 1721.
 Phenylanilidoessigsäurenitril 112.
 12-Phenylanthrachinonthiazol 3552, 3553.
 Phenylanthrachinonylharn-stoffe 3474.

- Phenylanthrachinonylthioharnstoffe 3474.
 Phenylanthranilsäure 1604, 1628.
 Phenyläthoxybenzidin 1290.
 Phenyläthylalkohol 7.
 Phenylbenzochinon-3-oxim 1214.
 N-Phenylcarbazol 1933.
 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure 2029, 2030.
 Phenyldiaminonaphthalin-6,8-disulfosäure 2855.
 Phenyldioxydinaphthylguanidindisulfosäure 2949.
 m-Phenylendiamin 71, 536, 550, 551.
 p-Phenylendiamin 551, 552 bis 555, 1785.
 m-Phenylendiaminharnstoff 1820.
 p-Phenylendiaminodiacetamid 569.
 p-Phenylendiaminodiacetonitril 569.
 p-Phenylendiglycin 569.
 Phenyllessigsäure 59.
 m-Phenylenoaxaminsäure 559.
 Phenylglycin 96—109, 111.
 Phenylglycinamid-o-carbonsäureester 353.
 Phenylglycinamid-o-carbonsäuremethylester (-amid) 353.
 Phenylglycinamylester 96.
 Phenylglycinanilid 98, 109.
 Phenylglycinäthylester-o-carbonsäureurethan 429.
 Phenylglycin-o-carbonester-säuren 398.
 Phenylglycin-o-carbonsäure 379, 383—393.
 Phenylglycin-o-carbonsäurealkylesterurethan 429.
 Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester 394.
 Phenylglycin-o-carbonsäuredimethylester 394.
 Phenylglycin-o-carbonsäureester 381, 394—399.
 Phenylglycin-o-carbonsäuremethylester 394.
 Phenylglycinester 101, 109.
 Phenylglycinalkalium 104.
 Phenylglycinthioamid-o-carbonsäureester 400.
 Phenylhydrazin-Calciumverb. 86.
 Phenylhydrazin-m- u. p-sulfosäure 629.
 Phenylhydroxylamin 124 bis 126.
 Phenyliminoacetphenylimid 1841.
 Phenyliminoacetphenylimid-8-carbonsäureamid 1842.
 α-Phenylimino-β-acetylphenyliminoessigsäure 1843.
 4-Phenylimino-10-dimethylaminodiphenylmethan 1342.
 Phenyliminonaphthyliminotoluol 2874.
 10-Phenylimino-4-oxydi-phenylamin 1721.
 Phenyliminophenylimidinoacetaldoxim 1815.
 Phenyliminophenylimidinoacetonitril 1813.
 α-Phenylimino-β-phenylimidinoäthan 1838.
 Phenyliminophenylimidinothioacetamid 1816, 1817.
 Phenylindol 2053.
 2-Phenylindol 2053.
 α-Phenylindol 2051.
 Phenylindoxazen 1362.
 1-Phenylisatin 2131.
 Phenylisocyanat 136, 137.
 Phenylmethyl-1-aminoanthrachinon-ω-carbonsäure 3466.
 (Phenylmethyl-) 4-amino-10-dimethylaminodiphenylketon 1414.
 (Phenylmethyl-) 4-aminodiphenylketon 1410.
 Phenylmethylnaphthacridin 3017.
 Phenylmethylpyrazolon-carbonsäureäther 138.
 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon- (sulfosäure) 138.
 Phenyl-1, 2-naphthimidazol-5, 7-disulfosäure 2979.
 II-Phenyl-1, 2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure 2978.
 Phenyl-naphthimidazolsulfosäuren 2977.
 Phenyl-1-naphthylaminbenzylalkohol 2832.
 Phenyl-1- (2-) naphthylamin-o-carbon-4- (5-) (7-) sulfosäuren 2860.
 Phenyl-naphthylamine 2827, 2828.
 Phenyl-1-naphthylamin-8-sulfosäure 2845.
 Phenyl-naphthylaminsulfosäuren 2840—2847.
 Phenyl-2-naphthylamintrisulfosäure 2857.
 Phenyl-1-naphthyläther 1849.
 1, 4-Phenyl-α-naphthylendiamin 1611.
 Phenyl-naphthylimidazol-aminooxyderivate 2981.
 Phenyl-nitrosoglycin-o-carbonsäure 431, 432.
 Phenyl-nitrosoglycin-o-carbonsäuredialkylester 433.
 Phenyl-nitrosoglycin-o-carbonsäuremonoalkylester 433.
 Phenyl-nitrosohydroxylamin 139.
 o-Phenyl-α-oxyacrylsäurelaktol 1997.
 Phenylloxylanilin 1854.
 4-Phenyl-1-oxychinolin-3-keton 2029.
 II-Phenyl-5-oxy-1, 2-naphthimidazol-7-sulfosäure 2979.
 1-Phenyl-2, 3-propandiol 7.
 Phenylsulfaminsäure 616.
 Phenylsulfonacetyl-α-aminoanthrachinon 3612.
 Phenylsulfon-p-aminobenzol 1796.
 Phenylsulfontetramethyl-diaminodiphenylmethan 1360.
 Phenylsulfoxydessigsäure 689.
 2-Phenylthiazol 2216, 2217.
 2-Phenylthiazol-α-oxy-6, 5-thionaphthen-β-carbonsäure 2245.
 Phenylthioglykol-o-carbonsäure 154, 156, 157, 2152.
 Phenylthioglykol-o-carbonsäureamid 2158.
 Phenylthioglykolcarbonsäure 518—522.
 Phenylthioglykol-o-carbonsäure-C-phenylthiazol 2245.
 Phenylthioglykolsäure 154.
 Phenylthioglykolsäurechlorid 2156.
 Phenylthiosalizylsäure 1873.
 Phenyl-o-tolylamin-o-carbon-p-sulfosäure 1630.
 Phenyl-p-tolylamin-o-carbon-m-sulfosäure 1630.
 Phenyl-o- (p-) tolyläther 1849.
 Phenyl-triaminotoluol 1654.
 Phenylxylylamin-carbonsulfosäure 1630.
 Phloroglucin 960.
 Phloroglucin-aldoxim 18.
 Phthalaldehyd 275.
 o-Phthalaldehydsäure 216.
 Phthalaminsäure 222.
 Phthalhydroxylaminsäure 227, 361.
 Phthalid 213.
 Phthalid-carboxylsäure 218.
 Phthalimidin 213.
 Phthalonsäure 217, 218.
 Phthalonsäureanhydrid 218.
 Phthaloperinon 2995.
 Phthaloperinon-5, 8-disulfosäure 2996.
 Phthaloperinon (-disulfosäuren) 2995.
 Phthalsäure 23, 48—50, 217, 228.
 1, 2-Phthalsäure-4-sulfchlorid 788.
 4-Phthalylamino-2-amino-phenol 1545.
 Phthalyldehydrothiotoluidin 2243.
 Phthalylhydroxylamin 225—227.
 Phthalyl-o-imidbenzoesäure 807.
 Phthalyltolylendiamin 1526.

Pikramid 1115.
 Pikrinsäure 1116—1121.
 Pikrylchlorid 1028.
 1-Piperidoanthrachinon 3245.
 Piperidoanthrachinon-1-sulfosäure 3245.
 1, 5-Piperidooxyanthrachinon 3195.
 1-Piperidylaminoanthrachinon-2-carbonsäure 3213.
 Polybromaminoanthrachinone 3416.
 Polybromhydroxylaminoanthrachinone 3416, 3417.
 Polychloraminoanthrachinone 3416.
 Polychlordiaminoanthrachinon 3414.
 Polychlordiamino-2-methylanthrachinon 3418.
 Polychlorhydroxylaminoanthrachinone 3416.
 Polychlormonoamino-2-methylanthrachinon 3418.
 Polyhalogenanthrachinone 3413.
 Polyhalogenmonaminoanthrachinon 3415.
 Polynitroaminoanthrachinonamine 3330.
 Polynitroaminoanthrachinonurethane 3330.
 Polynitroanthrachinone 3425.
 Polynitrocarbazolsulfosäure 1922.
 Polynitrodiphenylaminpolyulfosäuren 1720.
 Polynitrodiphenylamin-10-sulfosäure 1719.
 Polynitrohalogenanthrachinon 3424.
 Polynitrophenylaminoindazol 2187.
 Primulinsulfosäure 2239.
 C-Propenylsalizylsäure 780.
 Propionylindoxyl (-carbonsäure) 2101.
 Propylbenzaldehyde 33.
 Propyl-m-kresol 767.
 p-Propylphenol 454.
 Protokatechualdehyd 866 bis 872.
 Protokatechusäure 882, 883.
 Purpurin 3129, 3271.
 Purpursäuren 1174.
 Pyranthrene 3600.
 Pyranthridone 3601.
 Pyranthron 3599.
 1-Pyrazolon-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure 2557.
 Pyrenketon 2993.
 Pyridinbasenhalogenderivate 1991.
 Pyridincarboxyl 1991.
 Pyridin-2, 4-Dinitro-1-chlorbenzol-Kondensationsprodukt 1994.
 Pyrogallol 959.
 Pyrogallolaldehyd 462.

Pyrogallolaldoxim 18.
 Pyrogallolmonoacetat 655, 962.
 Pyrogallolmonoglykolsäure 961.
 Pyrrolanthrone 3577, 3578.

R.

β -Resodicarbonsäure 1075.
 Resorcinbenzeinchlorid 659.
 Resorcinmonoacetat 654.
 Resorcinschwefligsäureester 657.
 Resoreylaldehyd 462, 873, 874.
 Resorcylaldoxim 18.
 Reten 3629.
 Reten (Nitroverbindung) 3629.
 Rhodananthrachinon 3149.
 Rotsäure 2781.
 R-Säure 2651, 2652.

S.

Safranin 1969.
 Safranol 1969.
 Salizylaldehyd 33, 464.
 Salicylaldehyd-p-toluolsulfosäureester 1866.
 Salicylanilidoacetsäure 482.
 Salicylanthranil 1535.
 Salicylessigsäure 481—483.
 Salicylessigsäurenitril 481.
 Salicylid 476.
 Salicylmetaphosphorsäure 487.
 Salicylsäure 145, 471—475, 479.
 Salicylsäurediäthylidicarbonat 58.
 Salicylsäuredinatriumsalz 1558.
 Salicylsäuresulfochlorid 896.
 Salicylsulfamid 897.
 Salicylsulfanilid 1798.
 2-Salicylsulfamino-7-oxynaphthalin 2920.
 Salicylsulfo-p-phenetidid 1799.
 Salicylthioessigsäure 518.
 Schäffer-Säure 2430—2431.
 Schöllkopf'sche Säure 2365, 2366.
 Selencyananthrachinon 3150.
 1-Selencyan-5-anthrachinon-sulfosäure 3150.
 Skatol 2048, 2050.
 Skatolkalium 2050.
 2-Styryl-5-nitrobenzimidazol 2206.
 o- u. p-Sulfaminbenzoesäureester 414, 415.
 Sulfaminbenzoylaminoanthrachinon (-sulfosäuren) 2905.
 Sulfazon 2031.
 Sulfazon-7-sulfosäure 2034.
 IV-Sulfimidino-10-chinimidino-3-oxydiphenylamin 1723.

o-Sulfinbenzoesäureester 527.
 Sulfinsäuren 159.
 Sulfoaminodiphenyl-5- (8) oxynaphthylamin-7- (6) sulfosäure 2927.
 Sulfo-1, 2-aminonaphthol-6-sulfosäurediazooxyd 2740.
 Sulfo-2, 1-aminonaphthol-5-sulfosäurediazooxyd 2740.
 p-Sulfoanthranilsäure 855.
 o-Sulfobenzoesäure 528.
 ω -Sulfodimethylanilin 133.
 ω -Sulfomethyläthylanilin 134.
 ω -Sulfomethylanthranilsäure 401.
 ω -Sulfomethyl-2-naphthylamin 114.
 ω -Sulfomethyl-p-toluidin 134.
 Sulfo-o-oxybenzoesäure 898.
 p-Sulfophenylanthranilsäure 1628.
 p-Sulfophenyllessigsäure 2109.
 1-p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon 633.
 II-Sulfophenyl-1, 2-naphthimidazol-5, 7-disulfosäure 2979.
 3-Sulfo-C-phenyl-4-nitro-N-phenyl-1, 2-naphthodihydro- α -triazin-5, 7-disulfosäure 2979.
 II-Sulfophenyl-5-oxy-1, 2-naphthimidazol-7-sulfosäure 2979.
 5-Sulfophenyl-1-thioglykol-2-carbonsäure 2174.
 Sulfophthalsäure 228, 788.
 Sulfosalicylsäure 476, 898.
 Sulfotolylhydroxylamin 323.
 Sulfurylindoxyl 2032.

T.

Terephthalaldehyd 275.
 Terephthaloyl-o-benzoesäure 3102.
 Tetraalkyldiaminodibenzyltetraoxyanthrachinon 3431—3434.
 Tetraalkyl-4, 10-diaminodiphenylmethan 1301.
 1, 2, 5, 6-Tetraaminoanthrachinon 3223.
 1, 4, 5, 8-Tetraaminoanthrachinon 3384.
 Tetraaminocarbazole 1922.
 8, 11, II, V-Tetraaminochino-1, 4-diphenylidimid 1583.
 Tetraaminodiphenylmethanbasen, unsym. alkyliert 1324.
 Tetraaminodiphenyl-p-phenylendiamin 1583.
 2, 4, 8, 10-Tetraaminodiphenylsulfid 1879.
 Tetraaminostilben 1450.
 Tetra- α -anthrachinonyl-1, 4, 5, 8-tetraaminoanthrachinon 3515.

- Tetraäthylbenzidin 1210.
 Tetraäthyldiaminodibenzyl-
 tetraoxyanthrachinon 3431.
 4, 16-Tetraäthyl-diamino-8-
 amino-9-oxytriphenyl-
 methan-10, 12-disulfosäure
 1441.
 Tetraäthyl-diaminobenzo-
 phenon 1382.
 Tetraäthyl-diaminobenzhydrol
 1354.
 Tetraäthyl-diaminodiphenyl-
 methansulfosäure 1312.
 Tetraäthyl-diaminothiobenzo-
 phenon 1421.
 Tetraäthyltolidin 1210.
 Tetrabromanthrachryson
 3421.
 Tetrabromchryszazin 3203.
 Tetrabromdiaminoanthra-
 chinon 3231.
 Tetrabrom-1, 8-diamino-
 anthrachinon 3404, 3405.
 1, 3, 5, 7-Tetrabrom-2, 6-di-
 aminoanthrachinon 3186.
 Tetrabrom- β -dianthrimid
 3506.
 Tetrabromdihydro-m-oxy-
 benzaldehyd 1192.
 2, 4, 5, 7-Tetrabrom-1, 8-di-
 oxyanthrachinon 3203, 3380.
 Tetrabromphthalsäureanhy-
 drid 1187.
 Tetrabromtetraoxyantha-
 chinondimethyläther 3421.
 1, 3, 4, 5-Tetrachlor-6-alkyl-
 acetylaminobenzole 1164.
 Tetrachloralkylaminobenzole
 1162.
 Tetrachlor-N-alkylcarbazol
 1927.
 Tetrachlor-o-aminobenzoe-
 säure 1189.
 Tetrachlor-o-aminobenzoe-
 säuremethylester 1190.
 1, 3, 9, 10-Tetrachloranthracen
 3055.
 1, 4, 5, 8-Tetrachloranthra-
 chinon 3362.
 Tetrachloranthradichinon
 3375.
 Tetrachloranthratrichinon
 3375.
 1, 3, 4, 5-Tetrachlor-6-äthyl-
 acetylaminobenzol 1164.
 Tetrachlorbenzalchlorid 1159.
 Tetrachlorbenzaldehyd 1160.
 2, 3, 4, 6-Tetrachlorbenzyl-
 acetylaminobenzol 1508.
 Tetrachlorchinon 1193.
 Tetrachlor-1, 3-diamino-
 anthrachinon 3178.
 Tetrachlor-1, 5-diamino-
 anthrachinon 3178.
 Tetrachlor-1, 8-diamino-
 anthrachinon 3178.
 2, 6, 8, 12-Tetrachlor-4, 10-di-
 aminodiphenylharnstoff
 1824.
 2, 3, 9, 10-Tetrachlordihydro-
 anthracen 3056.
 9, 9, 10, 10-Tetrachlordihydro-
 anthracen 3056, 3072.
 1, 2, 3, 4-Tetrachlor-5-formyl-
 aminobenzol 1163.
 1, 3, 4, 5-Tetrachlor-6-methyl-
 acetylaminobenzol 1164.
 4, 5, 6, 7-Tetrachlor-2-methyl-
 1-äthylbenzimidazol 2211.
 4, 5, 6, 7-Tetrachlor-2-methyl-
 benzimidazol 2199.
 Tetrachlormethylbenzol
 1158.
 4, 5, 6, 7-Tetrachlor-2-methyl-
 1-benzyl- (äthyl-) benzimid-
 azol 2211.
 1, 2, 4, 5-Tetrachlor-6-nitro-
 benzol 1161.
 Tetrachlorphenol 1183.
 Tetrachlorphenylglycin-o-
 carbonsäure 1191.
 Tetrachlorphthalaminsäure
 1189.
 Tetrachlorphthalsäure- (-an-
 hydrid) 1184, 1185.
 Tetrachlortoluol 1158.
 Tetrahalogenanthrachinone
 3362.
 1, 2, 3, 4-Tetrahydroacridin-9-
 carbonsäure 1956.
 Tetrahydrochinolinderivat
 2030.
 Tetrajodphthalsäure-u-an-
 hydrid 1188.
 2, 4, 9, 11-Tetramethyl-8-
 aminobenzyliminobenzol
 1492.
 2, 5, 8, 11-Tetramethyl-10-
 aminodiphenylmethan-4-
 methylimino- ω -sulfosäure
 1338.
 Tetramethylbenzidin 1209.
 1, 5-Tetramethyl-diamino-
 anthrachinon 3115, 3245.
 2, 4, 8, 10-Tetramethyl-5, 11-
 diaminoazoxybenzol
 1793.
 Tetramethyl-diaminobenz-
 hydrol 1358.
 Tetramethyl-diaminobenz-
 hydrol-exo-cyanid 1348.
 1, 5-Tetramethyl-diamino-4, 8-
 dinitroanthrachinon 3386.
 2, 5, 8, 11-Tetramethyl-4, 10-
 diaminodiphenylmethan
 1337.
 Tetramethyl-diaminodiphenyl-
 methan-exo-carbonsäure
 1348.
 Tetramethyl-diaminodiphenyl-
 methan-exo-cyanid 1348.
 Tetramethyl-diaminodiphenyl-
 methylmethan 1347.
 Tetramethyl-p-diaminodi-
 phenyl-2, 7-naphthylendi-
 amin 2878.
 Tetramethyl-diaminodiphenyl-
 thioketon 1424.
 Tetramethyl-diaminooxytri-
 phenylmethandisulfosäure
 1431.
 Tetramethyl-diaminophenazin
 1966.
 2, 4, 2', 4'-Tetramethyl-1, 1'di-
 anthrachinonyl 3600.
 2, 4, 12, 14-Tetramethyl-8, 18-
 dianthrachinonyl 3494.
 Tetramethyltolidin 1210.
 1, 4, 5, 8-Tetramethyltetra-
 aminoanthrachinon 3386.
 4, 10, IV, X-Tetramino-dis-di-
 phenyl-2, IX-dis-imidosulfid
 1289.
 1, 2, 3, 5-Tetranitro-6-amino-
 benzol 1179.
 Tetranitroamin 1797.
 Tetranitro-N-äthylcarbazol
 1932.
 Tetranitrocarbazol 1922.
 Tetranitro-1,5-diaminoanthra-
 chinon 3231.
 Tetranitrodiphenyl 1241, 1242.
 Tetranitrodiphenylamin 1718.
 2, 4, II, IV-Tetranitrodiphe-
 nylamin-8-phenoläther 1738.
 2, 4, 8, 10-Tetranitrodiphenyl-
 sulfid 1877, 1878.
 Tetranitrooxanilid 1848.
 3, 5, 8, 10-Tetranitro-2-oxydi-
 phenylamin 1715.
 Tetranitrophenyläther 1863.
 Tetranitrosulfobenzid 1888.
 Tetranitrotetramethylbenzi-
 din 1243.
 Tetranitro-2, 4, 6, 8-tetraoxy-
 anthrachinon 3423.
 1, 4, 9, 10-Tetraoxyanthracen
 3059.
 1, 2, 5, 6-Tetraoxyanthra-
 chinon 3354.
 1, 2, 7, 8-Tetraoxyanthra-
 chinon 3392.
 1, 4, 5, 8-Tetraoxyanthra-
 chinon-2, 7-disulfosäure
 3412.
 Tetraoxybenzochinon 1199.
 Tetraoxydianthrachinonyl
 3499, 3531.
 Tetraoxydinaphthyl 2929.
 2, 4, 8, 10-Tetraoxydiphenyl
 1255.
 2, 5, 8, 11-Tetraoxydiphenyl-
 sulfid 1881.
 Tetraphenyltetraaminodi-
 naphthylmethan 2933.
 4, 10-Tetrazodiphenyldiäthyl-
 amid 1211.
 1, 3-Tetrazo-2-oxybenzol-5-
 sulfosäure 1143.
 Tetrazooxybenzolsulfosäuren
 1144.
 Thianthren 1990.
 Thiazole (Anthrachinon)
 3550—3554.
 Thiazosulfosäuren 2987-2989.
 Thioacridin 1957.
 Thioalizarin 3281.

- Thioanilindisulfosäure 1880.
 Thioanilinmonosulfosäure 1880.
 Thioanthrurufindiphenyläther 3480.
 Thiobenzidin 1251.
 Thiobenzoyliminobenzol 1552. (Thio-) Carbonyldioxydinaphthylamindisulfosäure 2944—2952.
 Thiocarbonyldioxydinaphthylamindisulfosäure 2945.
 Thiodinaphthoxyd 3025.
 Thioharnstoffe, hochmolekulare 1836.
 Thiokresol 152.
 Thionaphthenthiazolderivat 2245.
 2-Thionaphthol-1-carbonsäure 1012.
 8-Thionaphthol-1-carbonsäure 1012.
 Thionaphthol (-sulfosäuren) 2274—2276.
 Thionolin 1985.
 Thionylanilin 140.
 Thionyltoluidin 140.
 Thiophenol (Homologe) 152.
 Thiophenolalkyläther-o-carbonsäure (-ester) 511—515.
 Thiophenol-o-carbonsäure 507—510.
 4-Thiophenol-1, 2-dicarbon-säure 787.
 Thiophenyl-2-naphthylamin 1979.
 Thioresorcin 665.
 Thiosalicylsäure 507—510.
 Thiosalicylsäure-Chloralhydrat-Kondensationsprodukt 524.
 Thiosalicylsäure-Formaldehydkondensationsprodukt 516.
 Thiosalicylsäureschwefelchlorid 517.
 Thio-p-tolyl-2-naphthylamin 1980.
 Thioxanthone 1964.
 Thioxylenol 152.
 Thioxylidin 2233.
 Tolidin 1204, 1216.
 Tolidindisulfosäure 1269, 1271.
 Tolidinmonosulfosäure 1270.
 m-Tolidinsulfosäure 1268.
 Toluchinonoximindinitrophenyläther 1860.
 Toluhydrochinon 860.
 o-, m-, p-Toluidin 234—240.
 p-Toluidin 232, 261.
 o-Toluidin (Alkaliverb.) 83.
 Toluidincalciumverb. 86.
 Toluidinglycerinderivate 241.
 Toluidinsulfinsäuren 158.
 p-Toluidoacetonitril 112.
 α-p-Toluidoanthrachinon 3440.
 1-p-Toluidoanthrachinon-bromid 3440.
 1-p-Toluidoanthrachinon-Bz-o-sulfochlorid 3153.
 Toluidoanthrachinonsulfosäuren 3450—3452.
 1, 5-Toluidodimethylaminoanthrachinon 3449.
 1, 8-Toluidodimethylaminoanthrachinon 3449.
 1-p-Toluido-2, 4-dioxy-5-bromanthrachinon 3536.
 1, 5-p-Toluidopiperidoanthrachinon 3449.
 1, 8-p-Toluidopiperidoanthrachinon 3449.
 Tolunaphthacridin 3013-3015.
 Tolunaphthazin 3020.
 Tolunaphthcarbazole 3003.
 o- (m-, p-) Tolunitril 59, 60.
 1, 4, 5-Toluolaminosulfosäure 127.
 o- (p-) Toluolazo-o-tolylphenylamino-o-carbonsäure 1736.
 1, 2, 4-Toluoldisulfosäure 899.
 o-Toluoxaminsäure 243.
 o- u. p-Toluolsulfamid 495.
 1-p-Toluolsulfaminoanthrachinon 3475.
 p-Toluolsulfaminsäure 246.
 Toluolsulfinsäure 162.
 Toluol-o- u. p-sulfinsäure 488—491.
 Toluolsulfo-2-aminoanthrachinon 3475.
 2-p-Toluolsulfoaminoanthrachinon-3-carbonsäure 3216.
 Toluol-o-sulfochlorid 492-494.
 1-p-Toluolsulfomethylaminoanthrachinon 3476.
 Toluol-o- u. p-sulfosäure 496—500.
 Toluolsulfosäurehalogenderivate 691.
 Toluol-p-sulfosäurephenylester 576.
 p-toluolsulfosaures Äthylanilin 93.
 1-p-Toluolsulfooxynaphthalin 2289.
 Toluylaldehyd 21.
 m-Toluylaldehyd 40.
 p-Toluylaldehyd 28, 30, 31, 40.
 Toluylaldehyde 26.
 o- u. p-Toluylaldoxim 18.
 m-Toluylendiamindithiosulfosäure 930.
 p-Toluylendiamindithiosulfosäuren 1150.
 m-Toluylendiaminformaldehydverbindung 795.
 p-Toluylendiaminodiacetonitril 798.
 m-Toluylendiaminthiosulfosäuren 930.
 o-Toluylsäure 211, 438.
 o- (m-, p-) Toluylsäure 59.
 m- u. p-Toluylaldehyd 208 bis 210.
 Toluylaldehyde 33.
 o- u. p-Tolylaminoacetonitril 111.
 1-o-Tolylaminoanthrachinon 3465.
 1-p-Tolylaminoanthrachinon 3416.
 p-Tolyl-2-aminoanthrachinon 3438.
 Tolylaminoessigsäure 107.
 1-o- (m-) (p-) Tolylamino-naphthalin 2939.
 2-o-Tolylaminonaphthalin 2831.
 3, 6-Tolylaminonaphthalindisulfosäure 2852.
 6, 8-Tolylaminonaphthalindisulfosäure 2852.
 Tolylaminonaphthalindisulfosäuren 2852—2854.
 1-p-Tolylamino-8-naphthol-3, 5-disulfosäure 2856.
 1-p-Tolylamino-8-naphtholmono- u. 3, 6-disulfosäure 2856.
 1-p-Tolylamino-8-naphthol-4-mono- u. 4, 6-disulfosäure 2856.
 p-Tolyl-p-amino-1-naphthyl-o-toluidin 2874.
 p-Tolyl-p-amino-2-naphthyl-o-toluidin 2874.
 p-Tolyl-p-amino-o-toluidin 1621.
 o- (p-) Tolylanthrilsäure 1604.
 Tolylazobenzoessäure 1235.
 m-Tolylochloridsulfosäure 503.
 Tolyldiaminonaphthalin 2885.
 Tolylglycin 99.
 o-Tolylglycin 241.
 o- u. p-Tolylglycin 111.
 o- u. p-Tolylhydroxylamin 244.
 11-p-Tolyl-12-methyl-1, 2-anthrimidazol 3547.
 p-Tolyl-2-naphthylamin 2859.
 o-Tolyl-1-naphthylaminbenzylalkohol 2858.
 Tolylnaphthylamine 2830.
 Tolyl-1-naphthylamin-8-sulfosäure 2845.
 p-Tolyl-2-naphthylaminsulfosäure 2859.
 o-Tolylnitrosoglycin 431.
 Tolyphenylmethan 23.
 p-Tolylsulfaminsäure 127.
 N-p-Tolylsulfocarbazol 1933.
 o-Tolylsulfon-p-aminophenol 1796.
 p-Tolylsulfosäure-o-nitrophenolester 1869.
 p-Tolylthioglykolsäure 155.
 p-Tolylthioglykolsäureäthylester 2165.
 1, 2, 3-Triacettrioxybenzol 965.
 Triacetyloxyhydrochinon 964.
 1, 2, 4-Triaminoanthrachinon 3333.
 1, 4, 5-Triaminoanthrachinon 3334.

- 2, 4, 10-Triaminoazobenzol 1765.
 Triaminobenzanilid 2205.
 Triaminobenzolazonaphthalin 2915.
 Triaminobenzoessäure 1082.
 Triaminocarbazolsulfosäure 1923.
 1, 4, 5-Triamino-2, 3-dichloranthrachinon 3334.
 1, 3, X-Triamino-2-methylanthrachinon 3325.
 1, 2, 6-(7-) Triaminonaphthalin 2475.
 1, 3, 6-Triaminonaphthalin 2474.
 1, 3, 7-Triaminonaphthalin 2475.
 Triaminonaphthalin 2474, 2475.
 2, 4, 9-Triamino-10-oxydiphenylenaminsulfid 1985.
 5, II, IV-Triamino-2-styrylbenzimidazol 2207.
 2, 4, 6-Triaminotoluol 1078.
 Triamino-p-toluyl-o-benzoesäure 3325.
 Triäthylmonobenzyl-diaminobenzophenon 1415.
 Tribenzoylhydrochinonmerkaptan 1560.
 Tribenzoylpyren 3588, 3599.
 1, 3, 5-Tribrom-4-amino-2-benzaldehyd 1165.
 Tribrom-1, 5-diamino- β -methylanthrachinon 3406.
 Tribrommethylanthrachinon 3094.
 1, 3, 5-Trichlor-6-acetylkylaminobenzole 981.
 1, 3, 5-Trichlor-6-acetyläthylaminobenzol 981.
 1, 3, 5-Trichlor-6-acetylmethylaminobenzol 981.
 1, 3, 5-Trichlor-6-alkylaminobenzole 980.
 1, 2, 4-Trichlor-3-aminobenzol-5-sulfosäure 1167.
 1, 2, 4-Trichlor-3-amino-6-phenol 1167.
 2, 9, 10-Trichloranthracen 3050.
 Trichloranthrachinon 3294.
 Trichloranthraflavinsäure 3320, 3420.
 1, 2, 5-Trichlor-6-benzaldehyd 979.
 1, 3, 5-Trichlor-6-benzaldehyd 979.
 Trichlorbenzaldehyde 978, 979.
 4, 6, 7-Trichlorbenzimidazol, 2190.
 1, 2, 5-Trichlor-4-benzoesäure 984.
 2, 4, 5-Trichlorbenzoessäure 175.
 1, 2, 4-Trichlorbenzol 667.
 Trichlorbenzolmonosulfosäure 1167.
 2, 4, 6-Trichlorbenzoyläthylaminobenzol 1549.
 2, 4, 6-Trichlorbenzoyliminobenzol 1542.
 2, 4, 6-Trichlorbenzylacetylaminobenzol 1507.
 1, 2, 5-Trichlor-4-benzylsulfosäure 984.
 2, 4, 5-Trichlorbenzylsulfosäure 175.
 Trichlorchinon 1193.
 Trichlor-1, 5-diamino- β -methylanthrachinon 3406.
 Trichlor-2, 6-dioxyanthrachinon 3399.
 Trichlor-1, 5-ditoluido- β -methylanthrachinon 3460.
 ω -Trichlor-m-kresolcarbonat 478.
 4, 6, 7-Trichlor-2-methyl-1-äthylbenzimidazol 2211.
 4, 6, 7-Trichlor-1-methylbenzimidazol 2192.
 4, 6, 7-Trichlor-2-methylbenzimidazol 2199.
 1, 3, 4-Trichlor-2-methylbenzol 1001.
 1, 3, 4-Trichlor-2-methylbenzol-5-sulfochlorid 1001.
 6-Trichlormethylbenzophenoderivate 1385.
 ω -Trichlor-2-methyl-1-chloranthrachinon 3086.
 ω -Trichlor-3-methyl-2-chloranthrachinon 3087.
 1, 3, 4-Trichlor-5-nitro-6-acetaminobenzol 1166.
 Trichlornitroacetanilid 2199.
 1, 3, 4-Trichlor-5-nitro-6-formylaminobenzol 1166.
 4, 6, 7-Trichlor-2-phenylbenzimidazol 2204.
 4, 5, 7-Trichlor-2, 6-dimethylbenzimidazol 2199.
 Trihalogenanthrachinon 3294.
 Trihalogen-1, 5-diamino-2-methylanthrachinon 3406.
 1, 2, 4-Trimethyl-5-amino-benzol 1061.
 5, 7, III-Trimethyl-IV-amino-2-phenylthiazol 2232.
 2-Trimethylammonium-7-naphthol 2350.
 1, 3, 5-Trimethyl-6-benzaldehyd 1060.
 2, 4, 6-Trimethylbenzaldehyd 28.
 Trimethylindol 2053.
 5, 7, III-Trimethylnitro-IV-amino-2-phenylthiazol 2240.
 Trimethylphenylammoniumchlorid 141.
 Trimethylphenyldiaminobenzophenon 1414.
 Trimethyltetraaminodiphenylmethan 1324.
 Trimethyltetraaminophenyl-o-tolylmethan 1324.
 3, 9, 16-Trimethyl-4, 6, 10, 12-tetramino-triphenylmethan 1438.
 1, 3, 5-Trimethyl-2, 4, 6-triaminobenzol 1196.
 1, 3, 5-Trimethyl-2, 4, 6-trioxybenzol 1197.
 2, 4, 8-Trinitro-10-aminodiphenylamin 1699.
 1, 3, 5-Trinitro-2-amino-6-oxybenzol 1179.
 p-Trinitrobenzanilid 2205.
 2, 4, 6-Trinitro-1-benzoessäure 1082—1084.
 1, 3, 5-Trinitrobenzol 902, 903.
 3, 4, 9-Trinitro-benzylideniminobenzol 1527.
 Trinitrocarbazolsulfosäure 1923.
 2, 4, 6-Trinitrodiphenylamin 1664.
 Trinitrodiphenylaminsulfosäure 1702.
 2, 4, 6-Trinitrodiphenylamin-10-sulfosäure 1702.
 2, 4, 10-Trinitrodiphenyläthylen 1450.
 1, 3, 8-Trinitronaphthalin 2472.
 1, 3, 5-Trinitro-6-oxybenzol 1116—1121.
 3, 8, 10-Trinitro-4-oxydiphenylamin-5-sulfosäure 1716.
 Trinitrophenyläther 1863.
 2, 4, 6-Trinitro-3-phenylimino-10-IV-dioxydiphenylamin 1732.
 Trinitrosalicylid 476.
 Trinitrotoluol 789, 1079, 1080.
 Trinitro-p-toluyl-o-benzoesäure 3325.
 Tri- α -naphthoylpyren 3599.
 1, 2, 5-Trioxanthrachinon 3347, 3354.
 1, 4, 6-Trioxanthrachinon 3350.
 1, 4, 8-Trioxanthrachinon 3348.
 Trioxanthrachinone 3347—3355.
 1, 2, 4-Trioxanthrachinon-3-sulfosäure 3360.
 Trioxanthrachinonsulfosäuren 3396.
 2, 3, 4-Trioxybenzoessäure 1112.
 3, 4, 5-Trioxy-1-benzoessäure 1112, 1113.
 3, 4, 5-Trioxy-1-benzoessäure-methylester 1114.
 1, 2, 3-Trioxybenzol 958, 959.
 1, 3, 5-Trioxybenzol 960.
 1, 3, 5-Trioxybenzol-monoacetat 962.
 1, 2, 3-Trioxybenzol-5-sulfosäure 959.
 3, 4, 5-Trioxybenzophenon 1399.

9, 10, 11-Trioxy-benzoyliminobenzol 1546.
 2, 5, 9-Trioxydiphenyläther 1862.
 2, 3, 4-Trioxydiphenylketon 1399.
 1, 2, 4-Trioxynaphthalin 2602.
 1, 3, 6-Trioxynaphthalin 2604.
 2, 3, 8-Trioxynaphthalin 2603, 2604.
 Trioxynaphthaline 2602-2604.
 1, 3, 5-Trioxynaphthalin-7-sulfosäure 2761.
 1, 3, 7- (1, 6, 7-) Trioxynaphthalin-6- (3-) sulfosäure 2762.
 1, 3, 8-Trioxynaphthalin-6-sulfosäure 2760.
 Trioxynaphthalinsulfosäuren 2760.

3, 4, 5-Trioxy-6-sulfo-1-benzoessäure 1178.
 Triphenylamin 1751.
 1, 3, 5-Triphenylbenzol 1291.

V.

Vanillin 462, 877.
 Vidal-Base 1987.
 Violanthren 3599.

X.

Xanthogensäurephenylester-o-carbonsäure 515.
 Xanthopurpurin 3355.
 Xylidine (Trennung u. Reinigung) 742—747.
 m-Xylidinformaldehydbase 1336.
 Xylolmonosulfosäure 783.
 Xylolsulfaminsäure 127.

Xylylaldehyde 33.
 Xylylaminoessigsäure 107.
 1-m-Xylylaminonaphthalin 2939.
 2-o-Xylylamino-5-oxy-7-naphthalinsulfosäure 2862.
 m-Xylylchlorid 5.
 Xylynaphthylamine 2836.
 m-Xylynitril 59, 60.
 Xylylsäure 59, 60.
 m-Xylylsulfoxydessigsäure 689.
 4, 6-Xylyl-2-thioglykol-1-carbonsäure 2173.
 m-Xylylthioglykolsäure symm. 782.

Z.

Zimtsäure (Substitutionsprodukte) 14—16.
 Zimtsäureacetylerster 17.
 Zimtsäuremethylcarbonat 58.

Verzeichnis der DRP.-Anmeldungen.

Klassen 12 oder 22.

A. 3676	2497	C. 20 445	3036	F. 23 744	2558	K. 44 094	1583
A. 3686	2705	C. 21 467	613	F. 24 071	1014	K. 45 914	2291
A. 3767	2715	C. 22 138	153	F. 26 105	2124	K. 52 559	13
A. 3918	2726	C. 22 278	263	F. 26 723	1854	K. 53 583	10
A. 4594	72	C. 22 684	470	F. 28 503	3424	K. 55 597	13
A. 4667	1282	C. 23 675	2821	F. 28 542	3089	K. 55 933	11
A. 8760	557	C. 23 991	1935	F. 28 890	1875	K. 57 193	13
A. 10 389	1593	C. 24 071	3037	F. 29 080	3212	L. 3205	2371
A. 11 572	1629	D. 3362	2237	F. 29 410	3009	L. 4327	2425
A. 12 701	1618	D. 6503	2319, 2326	F. 29 549	3181	L. 5765	1959
A. 12 702	2851	D. 11 810	2062	F. 29 600	2290	L. 5842	230
A. 15 932	674	D. 19 486	813	F. 31 417	2695	L. 9395	250
A. 19 193	2081	D. 29 740	649	F. 31 910	2570	L. 15 010	1666
A. 19 682	2665	E. 1840	1218	F. 32 711	1744, 1596	L. 31 756	2553
A. 21 336	1391	E. 7699	1244	F. 32 730	2193	L. 49 908	VorwortX
A. 23 081	3098	F. 3414	1414	F. 33 183	3002	L. 50 157	1990
A. 23 247	1916	F. 2506	305	F. 33 432	1949	M. 10 372	969
A. 24 027	143	F. 4153	2616	F. 33 534	1828	M. 10 390	2300
A. 24 478	1268	F. 4154	2772	F. 33 783	1949	M. 28 239	1115
A. 25 495	1943	F. 4712	2929	F. 33 866	3552	M. 43 548	483
B. 4197	2410, 2417	F. 4723	2522	F. 34 326	1949	M. 46 173	143, 2270
B. 4199	2652	F. 4927	1294	F. 34 439	1946	M. 46 377	3072
B. 9354	1466	F. 5335	2545	F. 34 652	3483	M. 53 721	143
B. 9514	2576	F. 6550	2580	F. 34 720	1221	N. 5087	3364
B. 13 709	2437	F. 6991	2790, 2807	F. 34 725	2569	N. 5583	1029
B. 14 154	2542	F. 7001	2713, 2745	F. 34 856	544	O. 1238	1172
B. 14 689	863	F. 7003	2751, 2806	F. 34 857	1818	P. 3099	1239, 1759
B. 15 226	2621	F. 7004	2750, 2774, 2787	F. 34 870	2906	P. 5107	1106
B. 15 933	939	F. 7016	2742	F. 34 929	1949	P. 9784	91
B. 16 142	2773	F. 7019	2732, 2755	F. 34 987	3439	R. 15 192	146
B. 23 557	3366	F. 7036	2752	F. 35 172	3530	S. 10 126	736
B. 25 225	702	F. 7112	2619	F. 35 230	517	S. 10 659	1355
B. 25 232	310	F. 7243	2401, 2779	F. 35 257	517	S. 12 310	297
B. 26 363	702	F. 7311	2396	F. 35 427	2998	S. 35 125	972
B. 29 169	3442	F. 7335	2342	F. 35 535	3162	S. 37 505	1888
B. 30 664	2916	F. 7372	2339, 2541	F. 35 544	544	S. 38 176	1888
B. 31 237	1149	F. 7595	2730	F. 35 563	3072	S. 39 061	1888
B. 32 762	222	F. 7978	2537, 2626	F. 35 934	1927	S. 48 0006	1154
B. 36 266	2070	F. 8070	2538	F. 36 596	1105	Sch. 19 523	846
B. 43 607	524	F. 9181	1730	F. 37 240	1575	Sch. 33 402	1078
B. 44 988	2181	F. 10 358	890	F. 37 466	3226	Sch. 43 561	455
B. 48 160	2163	F. 10 563	484	G. 2393	2424	T. 6642	944
B. 48 616	1890	F. 10 581	484	G. 6139	789	U. 3671	3205
B. 55 241	3482	F. 10 616	1567	G. 18 494	1592	U. 4195	3557
B. 67 398	1591	F. 10 982	395	G. 30 651	3587	U. 8569	356
B. 68 720	27	F. 11 697	365	G. 31 241	2080	V. 7742	1841
B. 71 732	75	F. 12 183	3339	G. 36 786	602	V. 8349	195
C. 2883	2547, 2333, 2345, 2440	F. 12 699	1472	H. 7291	2363	V. 11 822	1081
C. 3311	2362	F. 12 745	1616	H. 18 406	976	W. 8291	2914
C. 4021	2578	F. 12 824	3441	H. 44 083	2003	W. 18 484	3376
C. 4375	2636	F. 13 009	1055	J. 12 406	2084	W. 21 960	1119
C. 4479	2511	F. 13 691	1449	J. 15 138	3539	W. 23 786	3293
C. 4640	1305, 1316	F. 13 250	1822	J. 15 173	1579	W. 24 756	3429
C. 5020	2614	F. 13 650	1241	K. 2842	2273	W. 24 777	3472
C. 5069	2637	F. 15 725	373	K. 5732	2370, 2379	W. 28 062	1002
C. 5163	2517, 2716	F. 15 981	1597	K. 8887	1687	W. 38 544	3472
C. 6876	39	F. 16 334	1030	K. 11 488	88	W. 37 551	3088
C. 10 964	1721	F. 16 334	1030	K. 12 732	2766, 2784	W. 38 055	3312
C. 13 453	2855	F. 17 016	1641	K. 17 339	2863	W. 39 849	3246
C. 15 414	2711	F. 17 502	1642	K. 25 501	1514	W. 42 454	3088
C. 17 285	102	F. 17 810	374	K. 30 823	3262	W. 44 546	1283
C. 20 389	3243, 3473	F. 19 707	734	K. 35 205	677	W. 44 696	3472
		F. 23 311	558	K. 43 994	520	W. 45 970	3472

Verzeichnis der deutschen Reichspatente.

426	471	25 136	2125	35 788	2274	42 261	2626
1886	531, 561	25 150	1978, 1982	35 790	2220	42 272	2373, 2379
3229	2651, 2659	25 469	573, 2330	36 491	2660	42 273	2379
4570	3065	25 827	978	37 330	435, 1420	42 276	1664, 1702
6526	3106, 3232	26 012	2409, 2415	37 932	236	42 853	1367, 1378, 2813
6685	1572	26 231	2436	38 052	2308	42 874	2361
7217	578	26 395	3316	38 281	2656, 2662	43 100	1252
10 785	2686, 2788	26 428	2017	38 417	3027	43 230	70, 1777
11 494	34, 45, 56	26 430	2009, 3008	38 424	2385, 2840, 2859	43 486	1286
11 857	271, 283, 336, 339, 344	26 673	2430	38 573	563	43 515	574
12 451	950	26 938	2430	38 664	1225	43 524	1236
12 933	3026	27 032	1354	38 735	1454	43 713	1559
13 127	45	27 271	1128	38 742	471	43 714	1432, 1520
14 612	2827, 2830, 2836	27 346	2578	38 784	2046, 2048, 2049, 2052, 2054, 2055, 2963	43 720	1432
14 954	2448	27 378	2594, 2757, 2600	38 789	1398, 1406	43 740	2377
14 976	2008, 2010	27 609	471	38 795	1251, 1266	43 802	3629
15 272	572	27 789	1368	38 802	1242	44 002	603
15 743	303	27 954	1259, 1276	39 074	1421	44 045	1790, 1792
15 881	304	28 202	546	39 381	1459	44 077	1382
15 889	898, 1020	28 217	2002	39 662	2019	44 079	2653
15 915	562	28 985	471	39 756	1448, 1900	44 209	1224, 1249, 1257, 1763
16 710	319	29 027	3268	39 925	2372, 2378	44 238	417
17 311	436, 454	29 060	1419	39 947	743	44 248	2376
17 467	14, 177	29 084	2368, 2370, 2376, 2382, 2429	39 958	1353, 1379, 1397	44 249	2376
17 656	2057, 2087	29 123	2016	40 374	1422	44 554	1793
18 027	2430, 2435, 2436, 2506	29 142	1958	40 379	529, 1605	44 770	1922, 1248, 1257, 2809
18 064	15	29 669	1573	40 388	3290	44 779	1253, 1270
18 232	14	29 819	2016, 2020	40 424	237	44 784	1267, 1277
18 977	2810, 2924	29 920	2022, 2025, 2026	40 475	1455	44 792	582, 604, 631
19 266	337, 1461	29 929	136	40 476	2360, 2365, 2583, 2647	45 221	2431
19 721	3156	29 939	471	40 571	2360, 2365, 2583, 2647	45 229	2393
19 768	273	29 957	1269	40 745	629, 841, 2387	45 268	906
20 255	272	30 077	2430	40 748	1636	45 294	1438, 1441
20 713	858	30 172	471	40 889	135, 1838, 2038, 2047	45 298	1439
20 716	2709	30 329	185, 696	40 886	2886	45 317	1445
20 760	2370, 2375, 2380, 2438	30 889	534, 2334	40 893	2782, 2794	45 549	2320
20 909	35	31 240	2307	40 901	2011	45 776	2575, 2584, 2638
21 162	16, 274	31 842	187	41 065	42	45 786	1114
21 241	128	32 238	668, 985	41 505	2372, 2378	45 788	2321, 2324, 2325
22 547	2371	32 271	2381	41 506	2384, 2901	45 806	1352
21 592	338, 349	32 276	2369, 2382	41 507	12	45 827	1257
21 683	208, 758	32 291	2635	41 514	665	45 827	1265, 1764, 1772
22 038	2792	32 502	1765	41 751	1366, 1410, 1411	45 839	927, 931, 1893
22 138	2000	32 564	1184	41 819	1238	45 940	2385, 2841, 2857
22 139	235	32 961	1996	41 934	2392, 2422, 2613, 2767	45 994	1100
22 265	1061	32 964	2409, 2430	42 006	1240	46 307	2416
22 545	2743	33 064	186, 188, 697, 986	42 053	3028	46 321	1456
22 707	2467	33 088	1254, 1275	42 112	2434	46 413	1892
23 785	346, 711, 991	33 635	471	42 227	1286	46 438	1911
24 151	471	33 857	2436			46 711	2595
24 152	270	34 234	234				
24 317	2001, 2014, 2015, 2018, 2028	34 463	416, 1748				
		34 854	742				
		35 019	2599, 2661				

46 869	1613, 1623	54 116	2621	61 551	284	68 237	2205
47 102	2221, 2238	54 157	1668	61 571	1766	68 291	1568
47 301	1870	54 599	1217	61 575	767	68 344	2612, 2634
47 374	927, 932, 1894	54 621	1963	61 711	748	68 474	3029
47 375	915	54 622	2337, 2528, 2903	61 712	247	68 564	2515
47 426	1146	54 921	2234, 2235	61 730	2442	68 583	1192
47 762	1839	55 059	2334, 2341	61 826	1886	68 665	1346
47 816	2340	55 094	2640	61 843	842, 847	68 707	1340
47 902	1819	55 126	2503	62 004	547	68 708	496, 837, 839
48 151	593, 622	55 138	268	62 174	1479	68 721	2775
48 356	477	55 204	2505	62 180	698	68 865	1563
48 491	830	55 404	2337	62 289	2337, 2528, 2729	68 920	1288
48 543	591	55 414	2458	62 309	1200, 1598	68 944	634
48 709	1952	55 506	581, 1246	62 339	1344	69 006	590
48 722	252, 257, 266, 267, 269, 289, 1571	55 848	1298	62 352	1760, 1769	69 073	507, 528
49 060	583, 606	55 878	2986	62 367	815	69 074	814
49 149	1399, 1409	55 988	357	62 539	1624, 1652	69 116	718, 958
49 448	2335	56 058	2747, 2785	62 634	2364, 2572	69 155	2548
49 857	2712, 2765, 2768	56 273	383	62 634	2364, 2572	69 188	797
50 077	2275	56 322	744	62 950	316	69 190	2775
50 140	1271, 1953	56 328	2680	62 964	2519, 2535	69 228	2533
50 142	2349, 2389	56 563	2352, 2571	63 015	2626	69 250	1651
50 177	982, 1185 bis 1188	56 651	2233	63 074	2524	69 357	2457, 2460, 2466, 2468
50 341	2309	56 971	347, 1219, 2299	63 081	1332	69 458	2336, 2718
50 411	2279	57 007	2510	63 238	815	69 518	2795
50 486	2236	57 014	2615	63 260	1625	69 541	1237
50 506	2608	57 021	2773	63 309	247	69 555	2586
50 525	2222	57 023	2323	63 956	2536	69 722	2721
50 613	2276	57 166	2628	64 510	910	69 740	2675, 2676
50 822	2314	57 370	2385, 2859	64 736	888	69 777	1500, 1565
50 835	831, 835	57 388	2640	64 816	3025	69 785	1834
51 172	2216	57 391	497	64 859	2383	69 883	138
51 321	1116	57 491	2316	64 908	920	69 948	1360
51 348	659	57 525	2398, 2623	64 909	106	69 963	2703, 2723
51 381	887	57 856	2641	64 979	2356, 2413	70 019	2495
51 478	2502, 2684	57 910	2412	65 017	1333	70 065	1440
51 576	1207	57 938	881	65 131	471	70 285	2543
51 662	1096	57 944	122	65 212	533, 1845, 1847	70 296	2443
51 710	1892	57 963	1423, 1552	65 236	1153	70 349	2843, 2852, 2385
51 715	2464	58 001	1849	65 240	917, 921	70 402	1330
51 738	2229, 2232	58 072	1343	65 316	770, 1067	70 537	215
52 222	2217	58 165	1912, 1921	65 826	1362, 1364	70 541	1070
52 324	1339	58 165	1358	65 834	2492	70 678	255
52 509	2223	58 198	1358	65 947	1997	70 714	1559
52 596	1901	58 204	1832	65 952	1383	70 718	470, 575, 635, 652, 2306
52 661	1214	58 227	2316	65 997	2597, 2658	70 780	2523
52 724	2576, 2640	58 276	131, 241	66 060	533	70 788	940
52 827	1983	58 295	1290	66 241	317	70 813	121, 535
52 839	1773	58 352	774	66 354	2487	70 857	2587, 2648
53 023	2708, 2734	58 360	1377, 1380, 1402	66 737	1287	70 862	2205
53 076	2534, 2546	58 614	2346, 2549	67 000	2678, 2682	70 867	2607
53 282	1284, 1285	58 689	1384	67 001	1296	70 890	2488
53 307	439	59 034	1498	67 017	2494	71 157	2493
53 343	2465	59 062	140	67 018	536	71 158	2385
53 436	1258, 1272	59 121	120	67 062	2720	71 168	2385, 2852
53 649	2385, 2842	59 268	2504	67 074	1117, 1129, 1151	71 202	2679, 2681
53 671	17	59 955	1331	67 426	2762	71 260	721, 882
53 915	2394, 2506	59 996	1495	67 434	1359	71 312	1111
53 934	2641	60 077	826, 827	67 478	1318	71 314	2630
53 937	1297	60 103	2839	67 563	2775	71 328	238
53 938	2219	60 120	2479	67 649	1345	71 362	1433
54 085	1396, 1401, 1405, 1408	60 152	1833	67 829	2395, 2621	71 368	1154
54 087	2887	60 332	1281	67 844	1062, 1063	71 494	2639
54 112	1216	60 505	1325	67 893	471	71 495	2786
		60 637	720	68 004	1318	71 556	163, 615, 783, 1226, 2278
		61 125	1202	68 011	1303		
		61 174	2700, 2703	68 141	1499, 1501		
		61 204	2247	68 232	2518		

71 836	2621	75 138	1960	78 772	3220	81 298	882, 934
71 556	3157	75 142	2733, 2780	78 834	1147	81 333	772
71 964	3394	75 153	2775	78 854	2885, 2889,	81 484	438
71 969	745	75 288	1370, 3082		2892	81 509	2244
72 173	538, 790, 910	75 292	1660	78 861	3030	81 694	3247
72 222	2400, 2498,	75 296	2883, 2893,	78 874	546	81 711	2227, 2240,
	2625		2895	78 882	862		2246
72 226	3041	75 317	2524, 2621	78 924	1089, 1176	81 762	2754, 2755,
72 253	543, 1606	75 319	2353	78 937	2633		2806
72 336	2359, 2362	75 334	1348	79 014	2846	81 938	2617
72 392	1768	75 373	1340	79 028	211	81 963	1622
72 431	1278	75 432	2714, 2746	79 029	2777, 2778	81 970	1863
72 490	1326	75 674	2218	79 030	2776	82 078	866
72 584	2697, 2704,	75 710	2521, 2573	79 054	2766, 2781,	82 097	2507
	2769	75 753	1088		2793, 2797	82 140	1261
72 665	2697, 2701,	75 755	2933	79 055	2671	82 422	2620
	2770	75 854	92, 123	79 093	2241	82 426	586, 1762
72 685	3218	75 962	2621	79 120	943, 1102,	82 563	2650
72 806	658	76 230	2672		1108	82 627	1087
72 808	1415, 1416	76 280	3048	79 132	2354	82 635	905, 1085
72 833	2355	76 396	2292	79 172	1546	82 640	1657
72 867	1220	76 414	2884, 2890	79 241	1446, 1452	82 676	2508, 2516
73 048	2725	76 415	1649	79 243	2593, 2596,	82 765	595, 605
73 076	2322, 2338,	76 419	594		2598	82 900	2531
	2399	76 438	2748	79 250	1310, 1311	82 927	36, 46
73 128	2735	76 491	1774	79 390	2816	83 042	2955
73 147	1356, 1357	76 493	1868	79 514	147, 440	83 046	2631
73 251	2783	76 595	2269	79 564	2870	83 056	1840
73 267	1426, 1428	76 597	206, 636	79 566	2719, 2744,	83 089	2231
73 276	2512	76 771	938		2749, 2773	83 146	2589
73 279	472	76 830	487	79 577	2702, 2801	83 159	2874
73 378	2834	77 118	2353	79 693	217	83 432	1090
73 381	2337	77 131	584	79 727	1211	83 433	585
73 502	2484	77 192	957	79 857	1524	83 447	1152
73 607	2525	77 285	2621	79 861	2264	83 525	1789
73 687	764	77 311	3042	80 165	838, 853	83 544	260, 261,
73 741	2632, 2783	77 329	354	80 223	1425		1576
73 812	9, 1462	77 353	902	80 263	546	83 965	2618
73 860	3250	77 355	2225	80 315	2621	84 138	124, 244, 412,
73 946	1327, 1328	77 446	2418, 2423	80 323	552		548, 560, 630, 2601,
73 951	1327, 1328	77 522	2877	80 407	3102		2266
73 961	3049	77 536	1646	80 417	2847	84 139	2805
74 058	1848, 2208,	77 552	2627, 2629,	80 464	2761, 2781	84 140	2804
	2209, 2210		2802	80 667	2621	84 141	616
74 111	942, 1101	77 559	1082	80 668	2397, 2719,	84 143	941
74 196	1645	77 563	1776, 1788,		2722, 2727	84 379	2932
74 177	2319, 2486		1791	80 669	2835	84 389	546
74 386	1279	77 596	2592, 2655	80 741	2728, 2774	84 442	1654
74 391	2328	77 703	2719, 2773	80 747	882	84 504	2329
74 493	719	77 802	2347	80 778	2894	84 505	3328
74 562	3341	77 818	3279	80 817	637	84 578	2039
74 602	1178	77 866	2657, 2884,	80 853	2529	84 597	2803
74 629	1304		2888, 2891	80 878	2731, 2753	84 609	546
74 639	164	77 937	2528	80 888	2643, 2646	84 627	2499
74 642	1280	77 996	2789	80 889	2419	84 654	118
74 644	2426	77 998	2453, 2456	80 977	1621	84 655	2817
74 688	2367, 2427	78 002	231	81 036	1256	84 657	2915
74 744	2645	78 006	1213, 1775	81 068	644, 859, 933	84 828	199, 639
74 782	2833, 2875	78 162	2244	81 129	1778	84 853	2677
74 879	2269	78 225	2941	81 134	546	84 891	125
75 044	2878	78 309	1027	81 202	955	84 951	2532
75 054	3128, 3136,	78 317	2877	81 203	546	84 952	2717
	3279	78 569	2654, 2791	81 204	546	84 988	1341
75 055	2527, 2621	78 603	2367, 2428	81 206	546	84 992	1734
75 066	2520	78 604	2760	81 209	638	84 993	1735
75 084	2585, 2588,	78 642	3422	81 210	1155	85 058	2491, 2513
	2649	78 708	473	81 281	771	85 071	2058, 2088
75 097	2707	78 748	1965, 1971,	81 282	2773	85 230	19
75 127	1749		3022	81 297	884, 1074	85 241	2538, 2609

85 388	1632, 1633, 1653, 2251, 2253, 2256	90 274 2551	95 965 579	101 919 3345
85 493	36, 46	90 310 2350	95 987 2212	102 068 219
85 588	457	90 341 1255	96 104 1264	102 157 3011
85 931	1394	90 382 1017	96 153 4	102 358 960
85 989	1092	90 596 2348	96 227 2315	102 532 3410
86 068	905, 1086	90 847 682	96 364 3407	102 745 180
86 070	2848	90 849 2756	96 402 2897	102 821 1720
86 096	1289, 1879, 1882, 1884	90 878 2610	96 565 1862	102 893 . 393, 423, 1550
86 097	537, 918, 1095	90 905 2475, 2699	96 762 1299, 1302, 1306	102 894 . 1992, 2023, 2027
86 250	1672	90 906 2698	96 768 2451	103 146 864, 2403
86 295	1718	90 907 149	96 851 752	103 299 498
86 448	2690	90 908 150	96 852 822	103 301 1984
86 450	2254	90 960 1223	96 853 . 588, 832, 3389	103 578 . 323, 328, 333, 762, 763, 828, 1097, 1464, 1489, 1494, 1564, 1602, 1626, 1747, 2297, 2298, 2454
86 520	1711	91 000 2691	97 013 193	103 859 1481
86 630	3268	91 201 774	97 099 970	103 645 816
86 874	320, 703, 848	91 202 228, 788	97 101 1230, 1232, 1262	103 683 1109, 1173, 1196, 1197
86 914	218	91 234 2402, 2407	97 241 216	103 686 3396
86 967	1961	91 314 576	97 285 2230	103 857 654
87 059	1577	91 315 899	97 335 833	103 858 1349, 1350
87 068	1395	91 503 37, 290, 306	97 688 3129, 3269, 3282	103 943 498
87 255	209, 760, 768, 773, 1072	91 506 2550	97 710 262, 1463, 1601, 2832, 2858	103 980 2449
87 334	1995, 1999, 2005, 2007, 2012, 3007, 3562, 3636	91 816 1990	97 847 1465	103 983 2293
87 335	459, 2303, 2452, 2455, 2461, 2931	91 818 708	97 934 2462	103 988 3392
87 337	1667, 2252, 2255	91 855 2622	97 948 . 293, 309, 1522	104 230 1487
87 429	2390	92 010 805	98 030 492	104 282 3335
87 615	239, 746	92 011 2239	98 070 117, 242	104 283 1690
87 619	2683	92 012 2691, 2800	98 229 179	104 360 258
87 667	1750, 1755	92 014 792	98 321 899	104 495 809
87 900	2310, 2408, 2605, 2763	92 081 2590	98 433 176	104 624 223
87 934	1467	92 082 2574	98 466 2463	104 663 962
87 971	439	92 084 37, 291, 308	98 637 580, 910	104 901 3240
87 997	549, 564	92 169 2796	98 639 3251	104 902 2611
87 972	265	92 239 2691	98 706 28, 210, 740, 741, 1060	105 006 889
88 013	1761, 1770	92 309 151, 456, 819	98 760 1460	105 102 2110
88 338	704	92 794 253, 749	98 813 2224	105 103 196, 324
88 365	1475	92 796 626	98 839 951, 952	334, 705, 763, 829, 989, 990, 1009, 1010, 1473, 1486, 1496
88 433	556	92 991 232	98 972 1469	105 105 325, 329, 335, 761
88 434	2556	92 995 2296	99 039 1987	105 199 348, 350
88 502	592	93 110 481	99 223 850	105 200 2147, 2311, 2971
88 557	565	93 075 2485	99 339 2849	105 202 1993
88 843	2420	94 077 1877	99 542 1518, 1521, 1523, 1525	105 495 2089
88 952	504	93 305 2411	99 568 31, 466, 740	105 567 3428
89 061	2318, 2474, 2483	93 307 607	99 758 2284	105 632 1665
89 090	3251	94 079 2509	99 759 2764	105 797 1488, 1492
89 242	2771	94 396 3253	99 874 3408	105 798 . 463, 706, 769, 781, 867, 873, 877, 2304
89 244	804	94 410 1229	100 136 3407	106 039 1719
89 539	2459	93 443 1130	100 137 3248	106 227 3456
89 601	322	93 539 292, 307	100 418 441	106 497 1429, 1443
89 978	126, 229, 245, 264, 282, 288, 332, 413	93 540 753	100 611 2706	106 505 3132, 3283
89 979	148	93 694 683	100 702 159	106 508 462, 874
89 997	612, 728, 836, 1071	93 699 1812	100 703 2606, 2764	106 509 314, 326, 1556
90 041	3334	94 504 843	100 968 313, 321	106 510 1018
90 070	1205	94 629 403	101 221 20	106 511 1615
90 096	2391	94 630 818	101 286 2863	106 712 294
90 206	2215	94 632 2738	101 333 461, 876	
90 212	2477, 2692	94 634 2214	101 394 2293	
		94 947 652	101 483 414	
		95 060 . 559, 1206, 1208 1234, 1247	101 607 964, 1110, 2602	
		95 184 750	101 682 47	
		95 268 116	101 777 627, 953	
		95 339 650	101 778 911	
		95 600 751	101 862 1673	
		95 624 2552		
		95 643 138		
		95 755 587, 912		
		95 829 851		
		95 830 . 158, 488, 662, 1431, 2441		

106 725	2837	111 866	3450, 3463	116 200	2944	121 156	2250
106 823	1599	111 890	2099	116 201	2944	121 198	1830
106 961	1453	111 891	1675	116 337	1640	121 211	1728, 1733
107 061	1693	111 892	1738	116 339	1036	121 287	431
107 095	277, 757	111 911	394	116 418	1757	121 427	1131
107 229	8	112 098	2604	116 563	1814, 1831	121 506	89
107 498	2974	112 116	2898, 3021	116 677	1686	121 683	2263
107 501	693, 694, 699	112 174	343	116 746	3412	121 687	2867
	712	112 176	2604, 3387	116 759	1037	121 745	1532
107 505	680, 681, 1013	112 177	93, 141	116 790	577, 2331	121 746	1097
107 508	1110	112 180	1638, 1639,	116 922	2490	121 788	275
107 509	964		1678	116 951	3480	121 837	1418, 1427
107 516	2736	112 298	1727	116 959	1484, 1485,	121 974	1531
107 517	796	112 399	1663		1491, 1745	122 145	655
107 718	1301, 1307,	112 545	442	117 005	1075	122 286	2945
	1315, 1317, 1322,	112 778	2530	117 006	2317, 2900	122 352	1413, 1417
	1335, 1342	112 914	1655	117 021	351	122 473	424
107 719	2111, 2965	112 976	408	117 059	427	122 474	90
107 721	3363	113 011	3464	117 066	1669	122 569	1145, 1708
107 722	21	113 063	2799, 2808	117 167	2024	122 570	2844, 2850
107 730	3624	113 240	765, 2104,	117 168	351		2862
107 918	852		2107	117 267	58	122 606	1685, 1707,
107 971	1701	113 292	3457	117 268	2480		1709
107 996	1676	113 337	1716	117 298	2478	122 607	1954
108 026	327	113 418	1670	117 368	2472	122 687	399
108 064	1468, 1477	113 512	779	117 368	2472	122 852	3032
108 165	723	113 512	779	117 471	2263	122 854	2997
108 166	2685	113 514	1453	117 472	3013, 3017,	123 115	1107
108 274	3456	113 515	1683		3018	123 260	1336, 3014,
108 346	1390, 1444	113 516	1694	117 540	709, 1451		3016
108 420	3423	113 604	759	117 627	1530	123 375	901, 1077
108 459	3356	113 676	3425	117 731	2332	123 610	1132
108 634	568	113 723	778	117 820	2187	123 611	1133
108 761	2097	113 724	3412	117 890	1308	123 693	2945
108 872	1691	113 762	410	117 891	1617, 1659	123 695	419
109 102	2421	113 784	165, 617, 666,	117 921	1985	123 745	3241
109 122	44		977, 2280	117 924	372	123 746	3, 678, 1008,
109 150	1697	113 848	1815	118 013	729		2259
109 189	724	113 941	926	118 076	1493	123 886	2947
109 344	3628, 3430	113 942	366	118 077	1407	123 887	2134
109 352	1677	113 944	2724	118 079	2185, 2186	123 922	2866
109 353	1703	113 978	1816	118 123	1974	124 150	1897
109 416	2090	113 979	2112	118 390	1994	124 229	40
109 486	531, 1528	113 980	2133	118 440	1698	124 407	493
109 487	854, 1073	113 981	2132	118 567	312	124 408	965
109 498	1470, 1478	114 194	776	118 702	1688	124 681	1447, 1450
109 608	1482	114 195	18	119 009	1679	124 790	1053
109 609	2489	114 197	1412	119 163	505	124 907	811, 928
109 663	340, 1361,	114 262	3315	119 229	3248	125 094	3414
	1557	114 269	1662	119 461	1351	125 096	1118
109 933	1991	114 270	1729	119 462	363	125 390	1895
110 010	181	114 529	1888	119 573	3015	125 391	3221
110 173	38, 295, 311	114 839	362	119 661	411	125 456	385, 389
110 175	3010	114 840	3311	119 755	3336	125 489	2040
110 360	1699	114 974	2938	119 878	849	125 579	3411, 3427
110 369	2689	114 975	443	119 902	532	125 580	1569
110 370	482	115 048	3177,	120 016	2526	125 584	1704
110 386	366		3440	120 105	388	125 586	793
110 575	63	115 169	1813	120 138	396	125 666	3465
110 577	407	115 287	1449	120 345	1003, 1125	125 916	2135
110 618	2603	115 410	845	120 374	777	126 136	2232, 2624
110 987	1705	115 464	1817	120 504	621, 632, 930,	126 165	1243
111 041	1430	115 465	2133, 2137		1891	126 175	1967, 1969
111 067	384	115 516	182	120 560	1150	126 197	1119
111 210	1483	115 535	657	120 561	1970	126 421	29
111 359	3031	115 653	1562	120 585	2285	126 443	2953
111 384	1794	116 089	1529	120 586	1957	126 444	3620
111 683	2759	116 123	214	121 094	2940	126 542	3447
111 789	1715, 1717	116 124	296	121 121	3092	126 602	1986
		116 172	1700	121 155	3464		

126 961	1203, 1228, 1233, 1250	131 469	2864	137 783	3405	143 494	1710
126 962	2102	131 526	2544	137 846	353, 398	143 858	3400
126 964	1526	131 537	2557	137 847	194	143 902	392
127 138	409	131 538	3081, 3164	137 935	500	143 983	1347
127 178	386	131 725	802	137 948	3352	144 111	3249
127 179	1209	131 873	3323, 3461	137 955	2061	144 393	138
127 180	1210	131 934	2143	137 956	1034	144 464	1878
127 245	2053	132 025	2913	138 030	2500	144 536	2265
127 283	936	132 212	1587	138 031	2500	144 618	1056
127 325	1083	132 221	1696	138 098	111, 376	144 634	3113
127 388	22	132 422	428	138 104	601	144 762	801
127 399	3035	132 423	737, 1054	138 134	3415	144 765	1859
127 438	3344	132 431	2295	138 188	855	144 809	80
127 441	1731	132 475	692, 817	138 207	429, 434, 1551	145 061	1634
127 466	1835	132 621	110, 375	138 268	955	145 062	569, 798
127 577	432	132 968	1038	138 393	1809	145 063	1235
127 648	422	133 000	169	138 496	553, 1785	145 188	3288
127 699	3373	133 146	2105	138 563	775	145 189	1604
127 780	3382, 3384	133 459	2404	138 790	49	145 190	937
127 814	3417	133 500	474	138 839	799	145 191	2473
127 815	71, 550	133 679	810	138 845	2091	145 238	3270
128 046	172	133 709	1329	139 099	1739	145 376	108, 1807
128 087	1746	133 760	137	139 204	1658	145 601	2065
128 196	3419	133 940	1713	139 218	367	145 603	138
128 619	1136	133 950	358	139 286	1127	145 604	370
128 660	198, 2053	133 951	2481	139 327	1167, 1169	145 605	1619
128 725	1684	134 162	1057	139 393	418, 2060	145 906	2259
128 754	1476	134 163	1103	139 424	3393	145 908	1022
128 815	1796	134 234	476	139 425	3426	146 102	1630, 2860
128 845	3297, 3372, 3404	134 306	2447, 2663	139 429	2501	146 174	190
128 853	1913	134 401	2439	139 457	73	146 294	280
128 854	1919	134 947	1644	139 552	5	146 375	2976
128 955	420, 2096	134 978	784	139 553	220	146 654	730
128 998	173	134 979	755	139 568	1637, 1914	146 690	42, 1574
129 000	628, 925, 1227, 2386	134 980	224, 756	139 679	1740	146 691	3196, 3197, 3310, 3318, 3371
129 001	2103	134 983	1903	139 956	50	146 848	3230
129 024	1679, 1695	134 985	3558, 2814	139 961	1975	146 914	1820
129 147	1242	134 986	433	139 989	1309, 1323	146 916	175
129 165	364	134 988	1016	140 127	3352	146 950	1736
129 283	1099, 1175	135 016	1801	140 128	3352	147 060	1031
129 375	381	135 167	2948	140 129	3352	147 277	3452
129 417	2952	135 331	1052	140 133	726	147 552	415
129 418	2946	135 332	107	140 613	1823	147 633	425
129 478	2954	135 335	1480	140 690	1329	147 634	1873
129 562	382	135 561	3233	140 733	1661	147 851	3222, 3244
129 684	1714	135 563	1580	140 999	51	147 852	2286, 2450, 2670
129 738	2865	135 634	3237, 3264	141 025	2815	147 990	1972
129 808	735, 1024	135 635	1706	141 186	3032	147 999	439
129 885	1692	135 638	1842	141 421	445	148 079	3063
129 890	3631	135 836	227	141 422	3632	148 085	1138, 1143
130 119	160, 489, 527, 663	136 410	48	141 516	1553	148 109	3231
130 301	359	136 617	795	141 698	400	148 110	1386, 1388, 1375, 3107, 3133, 3179, 3198
130 302	360	136 618	2871	141 749	1834, 2063	148 113	1966
130 438	902	136 680	820, 823	141 750	1039, 1135	148 179	1620
130 679	1951	136 777	3127, 3195, 3245, 3386	141 751	200	148 212	1137
130 680	225	136 778	3449	141 783	1091	148 280	1860
130 681	226	136 779	397	141 893	539, 807	148 341	1741
130 721	796	136 779	397	141 975	1126	148 342	1742
130 943	796	136 788	361	142 052	3445	148 505	2911
131 400	2098, 2101	136 872	3451	142 061	1554	148 615	716
131 401	2085	137 074	3416	142 116	494	148 703	446
131 402	3305, 3406, 3418, 3460	137 108	1168, 1732	142 506	390	148 749	541
131 403	3199	137 117	2056	142 507	391	148 760	1300, 1313, 1338, 2930
131 405	3307	137 118	1021	142 559	112, 1509	148 792	3235
		137 119	971	142 700	2064		
		137 208	2059	142 899	1555		
		137 495	3065	142 997	3365		
		137 584	444	143 141	857		
		137 782	3174	143 449	732		

148 874	540	156 478	1588	163 043	94, 130	172 105	3374
148 875	3256	156 759	3227	163 055	984	172 106	1273
148 882	2560	156 760	134,402,1808	163 185	1139	172 300	3377
148 943	281	156 762	3137	163 186	1093	172 319	2978
148 977	821, 824	156 803	3234, 3385	163 447	2126	172 446	2351
149 346	387	156 828	1048	163 515	96	172 461	1006
149 748	700	156 960	3347	163 516	1804	172 569	1204
149 749	701	157 123	3291	163 517	3130	172 638	3351
149 780	3313	157 288	1585	164 066	643	172 642	3131
149 801	3158	157 325	2562	164 129	3478	172 684	3534
150 313	825	157 573	32	164 130	1803	172 688	3351
150 322	3342	157 617	114, 1510, 1515, 1516, 2902	164 292	3159	172 930	3038
150 323	1851	157 710	95, 377, 1511	164 293	3263	172 978	1123
150 366	803	157 840	1512	164 295	914, 1035 1094, 1140, 1545	172 981	2983
150 373	1047	157 859	1795, 1802	164 508	3033	173 522	2343
150 982	945	157 861	3020	164 655	2693	173 523	1628
151 017	2918	157 862	2197	164 655	2693	173 730	2405
151 134	127, 246, 840	157 909	114, 378, 1513	164 727	3255	174 238	184
151 204	904			164 791	3190	174 497	1274
151 435	426			164 883	7	174 548	2975
151 538	113	157 910	115	165 102	2985	174 699	3502
151 768	2476	158 076	3383	165 126	2987	174 984	3096, 3170
151 981	3630, 3633, 3635	158 089	2093	165 127	2988	175 022	1004, 1007
		158 090	380	165 226	3023	175 023	2984
152 012	567	158 091	1586	165 613	844	175 024	3116
152 013	3477	158 219	233	165 650	908	175 067	3494, 3600
152 019	2942, 2967	158 277	3142	165 691	2069	175 069	3446
152 027	794	158 278	3278	165 727	869	175 070	966, 967, 968, 975, 1157, 1170, 1194, 1198, 1560, 1881
152 175	3320	158 346	379	165 728	3115	175 295	24, 52, 298
152 484	713	158 413	3284	166 363	3024	175 582	81
152 548	2092	158 531	3477	166 447	2071	175 586	119
152 652	447	158 532	1144	166 600	1806	175 593	2566
152 679	2737	158 543	1811	166 680	1821	175 663	3298
152 683	2041	158 609	23	166 748	3138	175 797	99
152 689	1681	158 662	1805	167 139	2977	175 829	2194
152 879	1098	158 718	1752	167 169	3160	176 018	3583
153 123	946	158 891	3272	167 211	437, 640, 651	176 019	3584
153 129	3271	158 923	2853	167 255	3535	176 046	1631
153 130	1743	158 951	3178	167 297	673, 1161, 1180	176 211	645
153 193	133	158 998	1852			176 618	2739
153 194	3321	159 353	2854	167 410	3519, 3229	176 619	2694
153 195	2798	160 102	6	167 458	2288	176 620	2740
153 298	2664	160 104	3066	167 698	97	176 621	2758
153 418	2968	160 169	3183	167 699	3219, 3252, 3280	176 954	633
153 517	3536	160 170	947			177 991	100
153 576	406	160 304	1019	167 743	3319	178 299	1166, 2204, 2211, 2190, 2192, 2199
153 861	138	160 536	2563	168 115	2896	178 621	2566
153 916	800	160 710	1595	168 229	1584	178 631	3348
153 994	1722	161 026	3349	168 292	2127	178 764	3034
154 353	3254, 3257	161 035	3346	168 824	2288	178 803	1865
154 493	695	161 340	221	168 857	1177	178 936	2566
154 499	41	161 341	1122	169 186	105	179 294	1581
154 528	506, 899	161 450	2301	169 247	1558	179 295	1582
154 556	566	161 664	727	169 357	1858	179 589	299
154 654	453	161 665	1682	169 358	98	179 759	2072
154 655	495	161 954	3260	170 045	345, 625, 2904	179 916	3420
155 440	3345	162 009	2564	170 108	3273	179 933	2068
155 568	961	162 034	1393	170 230	475	180 031	2990
155 628	401	162 035	3351	170 329	3361	180 157	3491
155 631	201	162 322	1866	170 630	2845	180 203	1164, 1508
155 633	3394, 3421	162 394	6	170 728	3388	180 204	675, 980, 981, 1162, 1163, 1182
155 731	868, 875	162 635	1005	171 024	2565, 2710		1183, 1507, 1533, 1542, 1549
156 056	3114	162 658	963	171 028	1594		
156 156	1857	162 792	3274	171 172	2067		
156 157	2917	162 824	3501	171 293	3580		
156 177	1846	163 039	2066	171 588	3330		
156 333	686	163 040	2242	171 789	161, 490, 664		
156 388	1753	163 041	3350	171 939	3596		
156 440	2561	163 042	3251	172 079	1650		

180 394	2073	190 291	2149	199 943	710,899,979,	205 914	3618
181 176	3556,3594	19 476	3401		987, 1001, 1026	205 965	3357
181 178	2979	190 674	2150	199 959	166	206 054	3149
181 179	1647	191 111	3193	200 200	2159	206 345	725
181 333	2344	191 549	1124	200 202	2174	206 455	608
181 658	154	191 855	285	200 335	3585	206 536	3143
181 659	3399	191 863	1689	200 428	2160	206 537	2117
181 714	2568	192 075	2152	200 593	2161	206 638	812
181 722	3265	192 201	3606	200 601	2213	206 646	3020
181 723	132	192 881	142	200 736	1977	206 903	2095
181 783	2189	192 891	1861	201 231	156	207 157	183
181 929	2856	193 099	2919	201 232	157	207 170	66
182 217	248	193 104	3343	201 327	3503	207 374	959
182 218	249	193 290	510	201 542	3039	207 981	84
182 853	1141	193 350	2981	201 623	64	208 109	1968
183 332	3059, 3337	193 351	1611	201 904	3610	208 343	689
183 629	3560	193 448	1609, 1635	202 016	1149	208 434	597, 1519
183 793	1312	193 633	1837, 2126	202 168	660	208 640	3143
183 843	904	193 724	2167, 2170,	202 170	554	208 960	3003
184 391	3568		2175	202 243	785	208 968	1537
184 477	2741	193 800	511	202 351	2158	209 033	3605
184 495	3492	193 958	878	202 354	2995	209 432	1899
184 496	2148	193 959	3589, 3597	202 398	3292	209 694	2036
184 601	2872	193 961	2812, 3064	202 564	922	209 910	879, 2305
184 651	1583	194 040	155, 519,	202 565	923	210 222	2696
184 689	908		2277	202 566	949	210 343	2144
184 693	287	194 328	3637	202 632	661, 892	210 471	1541
184 694	2113	194 364	369	202 696	2171	210 563	341
184 768	3409	194 811	256	202 770	3200	210 564	1880
184 807	3431	194 883	1120, 1174,	203 083	3314	210 644	523
184 808	3433		2021, 2261	203 312	1898	210 806	1780
185 546	3390	194 884	101	203 388	513	210 856	1001
185 547	1867	194 935	1058	203 752	3604	210 863	3358
185 663	1608, 1627	194 951	903, 1490,	203 882	514	210 886	1041, 1050
186 005	1201		1610, 1656, 2838	204 255	2013	211 679	515, 525
186 465	3511	194 955	3352	204 354	3586	211 869	1471
186 655	1032	195 226	1869	204 477	352	211 927	3495
186 881	300	195 352	2076	204 478	2136	211 958	3124
186 882	3626, 3627	195 812	286	204 574	1040	211 959	355
186 883	2982	195 874	3285	204 596	1643	212 019	3495
186 989	1712	196 016	2153	204 653	1779	212 204	3607
187 495	3594	196 239	404	204 763	786, 894	212 207	342
187 586	518	196 563	362		2164	212 434	893
187 685	3378	196 980	3354	204 772	3143	212 472	1726
187 823	2722	197 035	731	204 848	555	212 594	1810
187 868	1973	197 036	1767	104 884	808	212 697	3355
187 870	1600, 1603,	197 082	3407	204 951	69	212 782	2178
	1607, 1612, 1614,	197 162	2156	204 972	924	212 845	2077
	3437	197 496	948	205 035	3617	212 857	3143
188 189	3395	197 520	512	205 036	3325	212 870	2961
188 378	1134	197 607	3286	205 037	571	212 906	67
188 436	2074	197 649	3287	205 076	2262	212 942	2177
188 505	2514	197 714	1786	205 097	3353	213 458	2179
188 596	3434	197 807	1171	205 149	3235	213 501	3503
188 597	3432	198 469	1059	205 150	618	213 502	670, 1164
188 702	2151	198 509	1889	205 195	3083	213 592	1474
189 021	2075	198 712	2155	205 218	3167	213 713	2042
189 178	25, 648	198 713	2154	205 294	3590	214 045	907, 1121
189 179	2567	199 147	278	205 358	1671, 1725	214 150	3175
189 200	509	199 249	521	205 391	1724	214 153	880
189 212	2873	199 317	368	205 414	2861	214 156	3161
189 234	3563	199 318	723, 1028,	205 415	589	214 252	1195
189 335	371		2446	205 421	1049, 1051	214 658	2868
189 513	2687	199 349	521	205 450	508	214 714	3294
189 841	2114	199 619	611, 916	205 465	2036	214 781	2180
189 842	138	199 624	109	205 493	83	214 887	65
189 937	3322	199 756	3532	205 662	2949	214 888	62
189 939	1680	199 758	3192	205 881	3118	214 949	259
189 943	787	199 844	138	205 913	3204	215 006	3493, 3603

215 049	2078	224 951	1933, 1942	233 714	2245	241 623	2183
215 335	3067	224 952	1925	233 934	2591	241 624	3206
215 338	2581	224 979	2962	233 939	2980	241 822	3123
215 339	85	224 982	3093, 3475	234 026	1314	241 825	2129
215 704	174	225 232	3139	234 289	3068	241 826	2966
215 785	2129	225 245	1758, 1782	234 290	671	241 837	3458
216 071	3301	225 982	3616	234 338	3006	241 838	3459
216 076	2496	226 225	1084	234 375	2172	241 853	1648, 2828, 2829, 2831, 2876, 2939
216 083	3504	226 230	3561	234 411	2406	241 899	1902, 1945
216 091	54	226 239	1800	234 726	902	241 910	1046
216 246	1781	226 689	2106	234 742	733, 1033	241 985	3144
216 266	995	226 772	1015	234 743	1989	242 052	2540
216 268	3520	227 323	1941	234 912	2282	242 379	3141
216 269	1012	227 324	3476	234 913	501	242 386	3572
216 306	3581	227 659	139, 2267, 2287	234 915	1502	242 461	2176
216 480	3571	227 862	2037	234 916	1502	242 614	2141, 2268
216 596	2272	228 357	911	234 917	3559, 3208	242 731	67
216 597	3608	228 698	2960	234 922	3519	242 997	782
216 639	2964	228 722	1758, 1783	234 966	2249	243 077	3207, 3304
216 642	1855	228 756	1964	234 977	3462	243 078	1955
216 715	3094	228 838	707, 891	235 051	2989	243 079	1179, 1527, 1797
216 725	526	228 868	610	235 312	3121, 3242	243 087	1046
216 748	421	228 876	3165	235 625	2184	243 196	2035
216 749	992, 999	228 901	3362, 3397, 3413	235 836	1944	243 416	1181
216 924	1066	228 914	2157	236 046	1065, 1321, 1334	243 490	3470
217 370	1023	228 959	3005	236 375	3474	243 545	3000
217 552	3302	229 029	1263	236 489	53	243 649	3140
217 688	2582	229 067	522	236 594	2912	243 788	3103
217 896	983	229 111	3474	236 604	3184	244 207	714, 993
217 945	430	229 165	3550	236 656	2669	244 603	104
218 364	315, 318	229 247	2258	236 769	3469	244 615	624
218 476	3564	229 316	3139	236 848	1069	244 616	1042
218 571	3120	229 394	3211	236 857	3570	244 825	103
219 242	1	229 537	167	236 978	3474	244 826	1000
219 830	516	229 537	167	236 979	3474	245 042	2122
219 839	1876	229 815	2115	236 981	3474	245 081	1784
220 172	2079	229 873	189	236 981	3474	245 230	1649
220 314	3615	229 912	2445	237 266	2957	245 535	1503
220 579	3455	229 912	2445	237 358	301	245 544	1043
220 722	1856	230 043	598	237 359	2083	245 608	2899
220 839	994, 996, 1189, 1191	230 043	598	237 395	2166	245 631	688
221 261	207, 689	230 119	1940	237 396	2414	245 632	687
221 301	570	230 237	2959	237 680	2972	245 633	676
221 383	2582	230 454	3619	237 738	1079	245 875	3567
221 433	1538	230 595	1539	237 751	3489	245 892	448
221 465	2162	231 091	3238	237 771	1981	245 973	2973
221 529	2128	221 448	1824	237 773	1896	246 079	3275
221 695	2910	331 687	997, 1190	238 106	3443	246 265	1044
221 787	68	231 854	3573	238 138	2050	246 338	2108
221 967	2554	231 962	715, 717, 998,	238 488	3471	246 381	254
222 062	911	231 992	1292	238 488	3471	246 382	545
222 205	3455	232 071	684	238 981	3542	246 573	2668
222 206	3634	232 127	3122	238 982	3543, 3554	246 574	2668
222 879	1979	232 277	834, 895, 900, 2168	239 092	1064, 2173	246 579	2129
223 209	3488	232 526	3534	239 093	2972	246 659	302
223 210	3490	232 739	3517	239 094	1010, 2169	246 714	1948
223 304	2043	232 780	2086	239 311	212, 502	246 715	2140
223 306	2819	232 791	3517	239 651	26	247 187	3576, 3606
223 337	1292	232 792	3517	239 671	3599	247 246	3544
223 367	1988	232 792	3517	239 761	3588	247 272	449
223 642	3303	232 986	2094	239 762	3152	247 352	3516
224 019	162, 491	233 068	2558	239 763	1505	247 411	3213
224 073	3194	233 105	2539	239 953	254	247 412	3527
224 348	1980	233 117	2905	240 038	2289	247 592	3001
224 387	2482	233 118	685	240 118	2313	247 818	1536
224 490	3125	233 328	1504	240 724	2688	248 091	2201
224 538	2818	233 466	2082	240 827	2907		
224 567	2165	233 520	1938	240 834	3496		
		233 551	599	240 835	1506		
		233 631	458, 465, 478	241 472	3098, 2497		

248 264	1045	256 342	2031	265 197	1737	272 437	2195, 2257
248 383	1787, 2991	256 344	3213, 3453	265 725	3484, 3622	272 530	404
248 527	2357	256 345	861	265 727	3368	272 612	3019
248 655	1853, 1874	256 461	806	266 351	468	272 613	3468
248 838	3215	256 515	3117	266 356	2992	272 614	3485, 3624
248 990	3500	256 621	197	266 521	3154	273 318	3073
248 994	2958	256 623	3070	266 563	3369	273 319	3074
249 124	3040	256 667	3150	266 577	192	273 321	405
249 255	3523	256 718	1930	266 945	3537	273 322	76
249 368	3134	256 757	1934	266 946	3538	273 341	3329
249 626	956	257 811	3505, 3514	267 081	3097	273 443	2973
249 721	3296	257 834	2882	267 210	450	273 444	3538
249 938	3513	258 017	954, 1104, 2555	267 211	3213, 3454	273 809	3188
249 939	641, 647, 860, 1025, 1112	258 059	908	267 212	3108	273 810	3109
250 075	3047	258 298	1906	267 271	1369, 1385	274 082	2925
250 091	3592	258 299	2667	267 335	1947	274 357	3525
250 236	129, 1291, 1442	258 343	1373, 1374, 1404	267 445	3333	274 783	3531
250 342	1826	258 556	3375	267 522	3507	274 784	3499
250 742	3171	258 556	3375	267 544	3084	275 037	1883
250 885	3613	258 556	3375	267 596	213	275 093	1011
251 099	2358	258 653	913	267 833	3498	275 248	3046
251 103	722, 3465	258 887	479, 1068	268 049	3071, 3163	275 299	3189, 3370
251 115	3481	259 037	3554	268 099	865, 2302	275 517	3101, 3210
251 236	3135	259 363	59, 2004, 2260	268 173	1922, 1932	275 670	3565
251 334	747	259 364	60	268 208	530	275 671	3625
251 695	3043	259 365	3172	268 219	3509	275 680	1937
252 159	2908	259 370	3602	268 454	3486	275 795	1909, 1931
252 376	1457	259 432	3223	268 486	754	275 833	1917
252 529	3568	259 504	1928	268 592	3249	275 975	1923
252 575	2869	259 560	2524	268 621	57, 1570, 2104	276 273	1156
252 578	3086	260 234	596	268 646	3444	276 331	897, 1798, 2470, 2920
252 642	1950	260 327	2044	268 658	1824	276 667	460
252 839	3554	260 328	1589	268 780	451	276 668	486
253 069	3551	260 329	1590	268 786	33, 43	276 808	2130
253 091	2879	260 562	3051	268 787	1908	277 110	2956
253 683	3185	260 563	738	268 791	1547	277 325	1080
253 714	1964	260 898	1907	268 793	3611	277 393	3266
253 761	2880	260 899	1392	268 982	780	277 395	2228
253 762	3575	260 899	3236	268 984	3332, 3334	277 396	2134
253 884	1771	261 270	3186	269 123	3004	277 439	3148
254 023	3591	261 271	3187	269 213	1548, 1756	277 659	469
254 091	1387	261 775	55	269 249	3168	277 733	3075
254 185	3331	261 885	3236, 3381	269 336	1376	278 091	1799, 2433, 2471, 2926
254 186	3512	262 076	3180, 3239	269 337	276, 614	278 122	2909, 2950
254 450	3087	262 327	243, 1534, 1844, 2051	269 428	2032	278 422	1544
254 467	988	262 469	3621	269 542	551, 912	278 778	871, 883
254 475	3448	262 477	3147	269 543	1850, 2923	278 779	609
254 510	2927	262 788	3515	269 544	642, 646, 870, 1113	279 198	178, 3517
254 561	3526	262 883	467	269 747	2033	279 201	1376
254 710	3069	263 150	1910	269 748	2034	279 314	2826, 2937
254 715	2666	263 340	3153	269 749	3487, 3623	279 864	2145
254 716	766	263 395	3367	269 750	2969	279 866	3224, 3324, 3326
254 745	3548	263 396	74	269 799	1885	279 867	3214, 3510
254 859	2951	263 903	2996	269 800	3508, 3533	280 092	3049
255 031	3276	264 010	3609	269 842	3541	280 190	3578
255 121	3295	264 012	935	269 850	3593, 3598	280 712	3566
255 304	1926	264 139	3151, 3555	270 326	485	280 739	2, 168, 171, 203, 667, 3166
255 501	3522	264 265	2943, 2970	270 663	1337	280 839	3576
255 642	2881	264 287	1320	270 789	3467	280 882	3553
255 724	2281	264 290	3545	270 790	3466	280 883	3553
255 772	2118	264 292	2994	270 942	1566	280 975	3574
255 773	2120	264 293	2999	271 681	3085, 3176	281 010	3209, 3258, 3267, 3306, 3317, 3518
255 774	2119	264 527	2820	271 745	3519	281 046	2131
255 775	2121	264 786	896, 2469	271 790	3100		
255 821	3435	264 927	929	271 821	2928		
256 034	1193	264 940	3151	271 947	3569		
256 297	3614	264 941	3151, 3529	272 292	1578		
		264 943	3552	272 297	3567, 3625		

281 048	2226	284 083	3078	288 825	3119, 3191, 3391	293 608	1915
281 049	1976	284 084	3077			293 660	3540
281 050	2130	284 179	3079	288 996	3110	293 694	3203, 3380
281 052	2123	284 208	3579	289 027	2822	293 897	2823
281 053	1864	284 209	3612	289 028	2100, 2109	293 956	2146
281 054	452	284 291	1936, 2030	289 107	2909	293 981	1372, 3099
281 099	656	284 533	204, 973	289 108	1381,	293 982	499
281 100	79	284 735	1535		1400, 1403	294 016	1904, 1918,
281 102	3145	284 790	3061	289 133	3062		1929
	3289	284 938	2909	289 163	2909, 2950	294 084	2248
281 175	144, 202, 2271	284 976	3089, 3090	289 270	2909	294 547	919
281 176	619	284 997	2934	289 271	2909	294 638	170
281 212	30	285 134	1754	289 272	2909	294 799	2824
281 214	885	285 501	2921	289 273	2909	295 104	623
281 449	1829	285 638	909	289 290	1212, 1231,	295 183	2307, 2312
281 490	3105	285 666	1998		1260, 1458, 1540,	295 337	872
281 802	1293, 1363,	285 700	1389		1871, 2327	295 624	3111
	2810, 2811	285 771	3566	289 454	542,791,909	295 767	2935
281 911	3058, 3155	286 093	3549	290 084	3261, 3281,	295 817	1905
282 133	191, 672,	286 094	3549		3338	296 019	3057
	679	286 095	3566, 3625	290 209	1159, 1160	296 035	2673
282 214	1887	286 266	205,886,974	290 599	2142	296 091	3053
282 265	3095, 3173	286 433	1435	290 601	1437	296 446	2936
282 374	2198, 2200	286 489	2283	290 703	1956	296 501	2674
282 375	2202	286 712	690	290 814	3225	296 941	856
282 490	3566	286 744	1436	290 879	3091	297 986	152
282 491	2191	286 752	1825	290 983	3259	297 018	1371
282 492	77	286 761	330	291 023	1916	297 261	3436, 3479
282 493	3300, 3201,	286 762	279, 331	291 139	1543, 2825	298 345	3277
	3308, 3398	287 282	2045	291 351	1827, 1836,	298 706	3194, 3547
282 494	3202, 3299,	287 373	2138		1920	301 079	2294
	3379	287 601	87	291 759	2182	301 450	1751
282 531	82	287 614	3566	291 963	1142	301 832	1561
282 567	1158	287 615	3566	292 066	3217,	303 033	1872
282 568	78, 240	287 756	620, 1365,		3309, 3403	305 281	653
282 711	3045, 3576		1924, 1962, 2006,	292 118	546	305 886	3054
282 818	3055, 3060		2366, 3112, 3182	292 356	3050	307 284	856
282 920	3519	287 799	65	292 357	2388	307 399	3601
282 958	1723	287 803	2029	292 394	2116	308 666	3506
283 066	2993	287 867	3359	292 395	3228	308 785	1434
283 106	3056	287 932	691	292 457	3528, 3146	310 967	600
283 213	3076	287 994	1424	292 590	3052	311 051	53
283 271	1215	288 055	2139	292 681	3080	311 906	3194
283 306	1076	288 116	145, 480	293 094	61	312 959	691
283 448	251, 2188,	288 190	2206, 2207	293 100	3216, 3327,	315 633	3629
	2196, 2203	288 272	2909		3340	317 634	2262
283 449	78	288 413	72	293 156	3169	317 755	2285
283 482	3521	288 464	3438	293 318	2444		
283 597	86	288 474	3360	293 319	503		

Verlag von Otto Spamer in Leipzig-Reudnitz

Von dem gleichen Verfasser erschien:

Chemisch-technische Vorschriften

Ein Nachschlage- und Literaturwerk, insbesondere für chemische Fabriken und verwandte technische Betriebe, enthaltend Vorschriften mit umfassenden Literaturnachweisen aus allen Gebieten der chemischen Technologie

Von **Dr. Otto Lange**

Zweiter, unveränderter Abdruck. 1064 Seiten Lexikon-Format
Gebunden M. 50.— (und 40% Verlags-Teuerungszuschlag)

**Etwa 14000 Vorschriften in übersichtlicher Gruppierung mit
genauen Literaturangaben und zuverlässigem Sachregister!**

Zeitschrift für angewandte Chemie: Von den zahlreichen chemisch-technischen „Rezeptbüchern“ oft ziemlich fragwürdiger Natur unterscheidet sich das vorliegende Nachschlagewerk vorteilhaft dadurch, daß es eine Fülle von Literaturhinweisen gibt, die dem Nachschlagenden die Quellen der Vorschriften erschließen sollen. Dieses Prinzip ist unzweifelhaft richtig, da es gestattet, den Vorschriften selbst eine kurze Fassung zu geben und so auf einem Raum von rund 1000 Seiten einen Stoff von riesiger Ausdehnung zu bewältigen. . . Die Brauchbarkeit des Buches wird durch eine zweckmäßige Anordnung des Stoffes und durch ein umfangreiches und sorgfältig bearbeitetes Register noch erhöht. Das Werk kann deshalb mit gutem Gewissen empfohlen werden und dürfte sich bald zahlreiche Freunde erwerben.

Seifenfabrikant: Eine Zusammenstellung chemisch-technischer Vorschriften aus den verschiedensten Gebieten der chemischen Technologie, welche gegenüber den bisher vorhandenen Behelfen einen ganz außerordentlichen Fortschritt bedeutet. . . Das bisher in zahllosen Zeitschriften und Patentschriften verstreute Material ist mit staunenswertem Gelehrtenfleiß gesammelt und durch die genaue Angabe der Literaturstellen zugänglich und verwertbar gemacht worden.

Pharmazeutische Zeitung: Mit der vorliegenden Neuerscheinung ist ein außerordentlich großzügiges und wertvolles Werk der Öffentlichkeit übergeben worden, das sich bald für alle mittleren und kleineren chemischen Betriebe als unentbehrlich, für die Großbetriebe zumindest ungemain nützlich erweisen dürfte.

Deutsche Parfümerie-Zeitung: Dieses Werk gesellt sich zu den besten unter den technologischen Büchern, weil ein gewaltiges Material gerade aus denjenigen Literaturstellen der angewandten Chemie zusammengetragen und übersichtlich geordnet ist, welche sich der üblichen chemischen Systematik zu entziehen pflegen und überall verstreut sind. . . . daß hier nicht ein Handbuch der chemischen Technologie im üblichen Sinne vorliegt, sondern daß der Zuschnitt ein anderer ist, und daß gerade solche Dinge gebracht werden, die man anderswo nicht findet. Das gibt dem Buch seine Eigenart und seinen Wert. Es enthält rund 14000 verschiedene Vorschriften und die dazu gehörenden Literaturnachweise. Ein vortreffliches Inhaltsverzeichnis und ein Register ermöglichen das sofortige Zurechtfinden in der Vielfältigkeit des Stoffes. Man merkt, daß der Verfasser auf jahrelange technische Erfahrung zurückschaut und weiß, worauf es ankommt. Hoffentlich wird das groß angelegte Werk, das man einen technologischen Beilstein nennen könnte, wie dieser durch Ergänzungsbände fortgesetzt.

Verlag von Otto Spamer in Leipzig-Reudnitz

Von dem gleichen Verfasser erschien:

Die Schwefelfarbstoffe

ihre Herstellung und Verwendung

Von Dr. O. Lange

Mit 26 Figuren im Text

Geheftet M. 22.—, gebunden M. 27.— (u. 40%o Verlags-Teuerungszuschlag)

Inhaltsübersicht

- Einleitung.** Historischer Überblick. — Die Schwefelung organischer Körper. — Physikalische und chemische Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe.
- Die Konstitution der Schwefelfarbstoffe.** Ringförmig gebundener Schwefel. — Schwefelung in der Seitenkette. — Schwefelfarbstoffe aus Azinen. — Die Cachou de Laval-artigen Schwefelfarbstoffe.
- Organische Ausgangsmaterialien.** Allgemeine Methoden. — Spezieller Teil. Gruppe I: Benzolderivate. Gruppe II: Naphthalinderivate. Gruppe III: Nitroderivate des Diphenylamins. Gruppe IV: Leukoindophenole und Leukoindamine. Gruppe V: Azine. Gruppe VI und VII: Gemenge und andere Ausgangsmaterialien.
- Einfluß der Konstitution des Ausgangsmaterials auf den Farbton des Schwefelfarbstoffes.**
- Anorganische Ausgangsmaterialien.**
- Die Schmelze.** Die Apparatur. — Allgemeines über die Polysulfidschmelze. — Die Schwefelschmelze. — Die Rückflußkühlerschmelze. — Die alkoholische Schmelze. — Die Schmelze unter Druck. — Besondere Schmelzen. — Zusätze zur Schmelze. — Aufarbeitung und Reinigung der Schmelze; die Veränderung fertiger Schwefelfarbstoffe.
- Das Färben der Schwefelfarbstoffe.** Wertbestimmung der Schwefelfarbstoffe und ihre Einstellung. — Die Gespinnstfasern. — Maschinelle Einrichtungen. — Das Färben mit Schwefelfarbstoffen. A. Baumwolle. B. Seide und Halbseide. C. Wolle und Halbwole (Kunstwolle, Shoddy). D. Leder. E. Leinen und Halb-leinen. F. Jute, Ramie, Hanf, Kokos, Holz, Stroh, Kunstseide.
- Gewebedruck mit Schwefelfarbstoffen.** Ausführung der Druckverfahren.
- Die Schwefelfarbstoff-Patente in tabellarischer Übersicht.**

Chemiker-Zeitung: ... Das Buch enthält ein umfangreiches, eifrig gesammeltes und gut geordnetes Material und schildert die Fabrikation der Schwefelfarbstoffe auf Grund praktischer Erfahrung. Dem auf diesem komplizierten Gebiete tätigen Chemiker bietet es ein wertvolles Hilfsmittel bei seiner Arbeit und wird als solches sicher geschätzt werden.

Färber-Zeitung: Diese mit großer Sachkenntnis verfaßte erschöpfende Monographie der Schwefelfarbstoffe kann allen Farben- und Färbereichemikern bestens empfohlen werden. Die zur Herstellung der Farbstoffe und zu ihrer Anwendung in Farben und Druck dienenden maschinellen Einrichtungen sind durch zahlreiche gute Abbildungen veranschaulicht, wie überhaupt Druck und Ausstattung des Werkes seinem trefflichen Inhalt entsprechen.

Zeitschrift für angewandte Chemie: ... Durch seinen reichen Inhalt eignet es sich sehr gut als Nachschlagewerk, da auf die Vollständigkeit der Literaturnachweise besonderer Wert gelegt worden ist. Das Langesche Werk bedeutet eine wertvolle Bereicherung unserer Farbstoffliteratur.

Verlag von Otto Spamer in Leipzig-Reudnitz

Lehrbuch der Farbenchemie

einschließlich der Gewinnung und Verarbeitung
des Teers sowie der Methoden zur Darstellung
der Vor- und Zwischenprodukte

Von Dr. Hans Th. Bucherer

Direktor der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin,
Ordentlicher Professor a. D. der Technischen Hochschule in Dresden

Zweite Auflage im Druck

Die Naturwissenschaften: Alles in allem hat Bucherer uns in seiner Farbenchemie ein Werk geschenkt, das nicht seinesgleichen hat und in vieler Hinsicht unübertrefflich ist. Möge es viele junge Chemiker anregen, an dem stolzen Gebäude der Farbenchemie weiterzubauen.

Farbenzeitung: Das Werk ist eine wissenschaftliche Leistung ersten Ranges, ein Denkstein für die Farbenchemie neuester Zeit, dessen Studium allen Farbenchemikern und Organikern warm empfohlen werden kann. Man findet in diesem Lehrbuch der Farbenchemie ein abgerundetes Bild des derzeitigen Wissens über die Chemie der organischen Farbstoffe der Steinkohlenteergruppe in klaren, durchdachten Zügen entworfen.

Fortschritte der Chemie, Physik und physik. Chemie: Das höchst anregende und mit vollem Verständnis der Theorie und der Praxis geschriebene Werk empfiehlt sich für das Studium der Industrie der Farbstoffe ganz besonders.

Zeitschrift für angewandte Chemie: Dem Studierenden wird das „Lehrbuch“ wegen seiner weitausgehenden und vortrefflichen Darstellung in erster Linie zugute kommen; der akademische Lehrer wird es neben anderen Werken zu Rate ziehen, und auch der Praktiker kann daraus lernen, denn er pflegt meistens derartig Spezialist in einem Teil der Farbenfabrikation zu sein, daß er Gefahr läuft, den Überblick über das Ganze zu verlieren.

Sulfurieren, Alkalischemelze der Sulfosäuren, Esterifizieren

Von Dr. H. Wichelhaus

Geheimer Regierungsrat, Professor an der Universität Berlin

Mit 32 Figuren im Text und 1 Tafel

Geheftet M. 7.50, gebunden M. 11.75 (und 40% Verlags-Teuerungszuschlag)

Zeitschrift für angewandte Chemie: Nirgends in der Literatur wird man soviel Interessantes und Wertvolles über Sulfurieren, Alkalischemelze der Sulfosäuren und Esterifizieren zusammengestellt finden wie in diesem Buche, das dem Praktiker der Technik und der Laboratorien ebenso empfohlen werden kann wie dem Theoretiker.

Farbenzeitung: Ohne sich in unkontrollierbare Rezepturen zu verlieren, fügt der Autor jeder Vorschrift eine wertvolle Kritik bei, wie überhaupt die ganze Anlage des Werkes ein Schulbeispiel für die wissenschaftliche Behandlung einer technischen Materie repräsentiert. Ausgezeichnete Tabellen und vorzüglich angeordnete Strukturformeln erhöhen den Wert der Monographie.

Verlag von Otto Spamer in Leipzig-Reudnitz

Reduktion und Hydrierung organischer Verbindungen

Von Dr. Rudolf Bauer †

Nach dem Tode des Verfassers zum Druck fertiggestellt

von Dr. H. Wieland

Professor an der Universität München

Mit 4 Figuren im Text

Geheftet M. 20.—, gebunden M. 26.— (und 40% Verlags-Teuerungszuschlag)

Inhaltsübersicht

Vorwort. — Einleitung. — Anlagerung von Wasserstoff an mehrfache Kohlenstoffbindungen. — Reduktion von alkoholischen Hydroxylgruppen. — Reduktion von Carbonylgruppen. — Reduktion von Carboxylgruppen. — Anlagerung von Wasserstoff an Kohlenstoff-Stickstoffbindungen. — Reduktion der Nitroverbindungen. — Nitrosoverbindungen und Oxime. — Reduktion der Stickstoff-Stickstoff-Bindung; Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen. — Abspalten von Halogen und Sulfogruppen. — Schwefelverbindungen. — Organische Arsen- und Antimonverbindungen. — Register.

Die Naturwissenschaften: Es behandelt mit außerordentlichem Fleiß und großer Gewissenhaftigkeit alle die zahlreichen Reduktions- und Hydrierungsvorgänge, welche bei organischen Verbindungen, speziell in der organischen Großindustrie, eine Rolle spielen. Das Wertvollste an dem Buch, und für den Praktiker wie Theoretiker gleich willkommen, ist die umfassende Berücksichtigung der sonst schwer zu überblickenden Patentliteratur all der in Betracht kommenden Gebiete, neben der aber auch rein wissenschaftliche Fragen gegebenenfalls zu ihrem vollen Recht kommen. Das Werk kann deshalb bestens empfohlen werden.

Technologie des Scheidens, Mischens und Zerkleinerns

Von Hugo Fischer

Geheimer Hofrat und o. Professor i. R. der Technischen Hochschule zu Dresden

Mit 376 Abbildungen im Text

Geheftet M. 40.—, gebunden M. 46.— (und 40% Verlags-Teuerungszuschlag)

Inhaltsübersicht

Das Scheiden von Werkstoffgemischen: I. Das Scheiden nach der Korngröße oder das Klassieren (Klassieren mittels Sieben, Klassieren auf dem Herd). II. Das Scheiden nach der Stoffart (Klauben, Ausfällen, Filtrieren, Waschen, Ausaugen, Abtreiben). — **Das Mischen von Werkstoffen:** I. Das Mischen im allgemeinen. II. Das Abteilen des Mischgutes. III. Das Mischen im besonderen und die Mischwerke (Mischen durch Handarbeit, Mischmaschinen). — **Das Zerteilen von Werkstoffen:** I. Das Zerteilen im allgemeinen. II. Die Zerkleinerung fester Werkstoffe (Handzerkleinerung, Zerkleinerungsmaschinen). III. Das Zerteilen von Flüssigkeiten.

Gesammelte Reden und Vorträge von Heinrich Caro

Herausgegeben von Amalie Caro

Mit einem Porträt

In vornehmer Ausstattung M. 4.— (und 40% Verlags-Teuerungszuschlag)

Heinrich Caro war von 1868 bis 1889 Direktor der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigs-
hafen a. Rh. und von da bis 1910 Aufsichtsratsmitglied dieser Gesellschaft. 1892/93 wurde er zum
Ersten Vorsitzenden des Vereins Deutscher Ingenieure gewählt, und 1897 bis 1901 leitete er den Verein
Deutscher Chemiker. Von beiden Vereinen wurde er zum Ehrenmitglied ernannt. Seine verantwort-
ungsvolle Stellung und die Pflicht der Repräsentation brachten ihn häufig an die Öffentlichkeit, und
seine vielen Freunde, Verehrer und Fachgenossen, die einst seinem temperamentvollen, feurigen Geiste
gelauscht haben, werden Freude an diesem schönen Gedenkbuch haben.

Verlag von Otto Spamer in Leipzig-Reudnitz

Chemische Technologie

in Einzeldarstellungen

Begründer:
Prof. Dr. Ferd. Fischer

Herausgeber:
Prof. Dr. Arthur Binz

Bisher erschienen folgende Bände:

Allgemeine chemische Technologie:

Kolloidchemie. Von Prof. Richard Zsigmondy, Göttingen. Dritte Auflage im Druck.

Sicherheitseinrichtungen in chemischen Betrieben. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr.-Ing. Konrad Hartmann, Berlin. Mit 254 Abbildungen. Geheftet 15.50 M., gebunden 20 M.

Zerkleinerungsvorrichtungen und Mahlanlagen. Von Ing. Carl Naske, Berlin. Zweite Auflage. Mit 316 Abbildungen. Geheftet 17 M., gebunden 23 M.

Mischen, Rühren, Kneten. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr.-Ing. H. Fischer, Hannover. Zweite Auflage in Vorbereitung.

Sulfurieren, Alkalischemelze der Sulfosäuren, Esterifizieren. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Wichelhaus, Berlin. Mit 32 Abbildungen und 1 Tafel. Geheftet 7.50 M., gebunden 11.75 M.

Verdampfen und Verkochen. Mit besonderer Berücksichtigung der Zuckerrfabrikation. Von Ing. W. Greiner, Braunschweig. Zweite Auflage. Geheftet 20 M., gebunden 26 M.

Filtern und Pressen zum Trennen von Flüssigkeiten und festen Stoffen. Von Ingenieur F. A. Bühler. Zweite Auflage in Vorbereitung.

Die Materialbewegung in chemisch-technischen Betrieben. Von Dipl.-Ing. C. Michenfelder. Mit 261 Abbildungen. Geheftet 13 M., gebunden 18 M.

Heizungs- und Lüftungsanlagen in Fabriken. Von Obering. V. Hüttig, Professor an der Technischen Hochschule, Dresden. Mit 157 Abbildungen. Geheftet 19 M., gebunden 24 M.

Reduktion und Hydrierung organischer Verbindungen. Von Dr. Rudolf Bauer (†), München. Zum Druck fertiggestellt von Prof. Dr. H. Wieland, München. Mit 4 Abbildungen. Geheftet 20 M., gebunden 26 M.

Ausführliche Einzelprospekte versendet der Verlag kostenlos!

Bis auf weiteres auf alle Werke 40% Verlags-Teuerungszuschlag!

Verlag von Otto Spamer in Leipzig-Reudnitz

Chemische Technologie

in Einzeldarstellungen

Begründer:
Prof. Dr. Ferd. Fischer

Herausgeber:
Prof. Dr. Arthur Binz

Bisher erschienen folgende Bände:

Spezielle chemische Technologie:

- Kraftgas, seine Herstellung und Beurteilung.** Von Prof. Dr. Ferd. Fischer, Göttingen-Homburg. (Vergriffen! Neue Auflage in Vorbereitung.)
- Das Acetylen, seine Eigenschaften, seine Herstellung und Verwendung.** Von Prof. Dr. J. H. Vogel, Berlin. Mit 137 Abbildungen. Geheftet 15 M., gebunden 19.50 M.
- Die Schwelteere, ihre Gewinnung und Verarbeitung.** Von Direktor Dr. W. Scheithauer, Waldau. Mit 70 Abbildungen. Geheftet 8.75 M., gebunden 13 M.
- Die Schwefelfarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung.** Von Dr. Otto Lange, München. Mit 26 Abbildungen. Geheftet 22 M., gebunden 27 M.
- Zink und Cadmium und ihre Gewinnung aus Erzen und Nebenprodukten.** Von R. G. Max Liebig, Hüttdirektor a. D. Mit 205 Abbildungen. Geheftet 30 M., gebunden 35 M.
- Das Wasser, seine Gewinnung, Verwendung und Beseitigung.** Von Prof. Dr. Ferd. Fischer, Göttingen-Homburg. Mit 111 Abbildungen. Geheftet 15 M., gebunden 19.50 M.
- Chemische Technologie des Leuchtgases.** Von Dipl.-Ing. Dr. Karl Th. Volkman. Mit 83 Abbildungen. Geheftet 10 M., gebunden 14.50 M.
- Die Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen.** Von Dr. F. Muhlert, Göttingen. Mit 54 Abbildungen. Geheftet 12 M., gebunden 16.50 M.
- Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens.** Von Prof. Walther Mathesius, Berlin. Mit 39 Abbildungen und 106 Diagrammen. Geheftet 26 M., gebunden 31 M.
- Die Kaliohsalze, ihre Gewinnung und Verarbeitung.** Von Dr. W. Michels und C. Przibylla, Vienenburg. Mit 149 Abbildungen und einer Übersichtskarte. Geheftet 23 M., gebunden 28 M.
- Die Mineralfarben und die durch Mineralstoffe erzeugten Färbungen.** Von Prof. Dr. Friedr. Rose, Straßburg. Geheftet 20 M., gebunden 25 M.
- Die neueren synthetischen Verfahren der Fettindustrie.** Von Privatdozent Dr. J. Klimont, Wien. Mit 19 Abbildungen. Geheftet 6 M., gebunden 10.50 M.
- Chemische Technologie der Legierungen.** Von Dr. P. Reinglaß. I. Teil: Die Legierungen mit Ausnahme der Eisen-Kohlenstofflegierungen. Mit zahlr. Tabellen und 212 Figuren im Text und mit 24 Tafeln. Geheftet 38 M., gebunden 45 M.

Ausführliche Einzelprospekte versendet der Verlag kostenlos!

Bis auf weiteres auf alle Werke 40% Verlags-Teuerungszuschlag!

Verlag von Otto Spamer in Leipzig-Reudnitz

Chemische Apparatur

Zeitschrift für die maschinellen und apparativen
Hilfsmittel der chemischen Technik

Herausgeber: **Dr. A. J. Kieser**

Die „Chemische Apparatur“ bildet einen Sammelpunkt für alles Neue und Wichtige auf dem Gebiete der chemischen Großapparatur. Außer rein sachlichen Berichten und kritischen Beurteilungen bringt sie auch selbständige Anregungen und teilt Erfahrungen berufener Fachleute mit. Nach allen Seiten völlig unabhängig, will sie der gesamten chemischen Technik (im weitesten Sinne) dienen, so daß hier Abnehmer wie Lieferanten mit ihren Interessen auf wissenschaftlich-technisch neutralem Boden zusammentreffen und Belehrung und Anregung schöpfen.

Die Zeitschrift behandelt alle für die besonderen Bedürfnisse der chemischen Technik bestimmten Maschinen und Apparate, wie z. B. solche zum Zerkleinern, Mischen, Kneten, Probenehmen, Erhitzen, Kühlen, Trocknen, Schmelzen, Auslaugen, Lösen, Klären, Scheiden, Filtrieren, Kochen, Konzentrieren, Verdampfen, Destillieren, Rektifizieren, Kondensieren, Komprimieren, Absorbieren, Extrahieren, Sterilisieren, Konservieren, Imprägnieren, Messen usw., in **Originalaufsätzen** aus berufener Feder unter Wiedergabe zahlreicher Zeichnungen.

Die Zeitschriften- und Patentschau mit ihren vielen Hunderten von Referaten und Abbildungen sowie die **Umschau** und die **Berichte über Auslandspatente** gestalten die Zeitschrift zu einem

**Zentralblatt für das Grenzgebiet von
Chemie und Ingenieurwissenschaft.**

Mitteilungen aus der Industrie, Patentanmeldungslisten, Sprechsaal sowie Bücher- und Kataloge-Schau dienen ferner den Zwecken der Zeitschrift.

Alle chemischen und verwandten Fabrikbetriebe, insbesondere deren Betriebsleiter, ferner alle Fabriken und Konstrukteure der genannten Maschinen und Apparate und die Erbauer chemischer Fabrikanlagen, endlich aber auch alle, deren Tätigkeit — in Technik oder Wissenschaft — ein aufmerksames Verfolgen dieses so wichtigen Gebietes erfordert, werden die Zeitschrift mit Nutzen lesen.

Die Zeitschrift erscheint am 10. und 25. eines jeden Monats in Großquartformat und kostet vierteljährlich M. 7.—; fürs Ausland besondere Berechnung.

Probehefte versendet der Verlag unentgeltlich und postfrei!