

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Chemie des Steinkohlentheers

mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe

Die Rohmaterialien

Schultz, Gustav

Braunschweig, 1900

Halogendervate

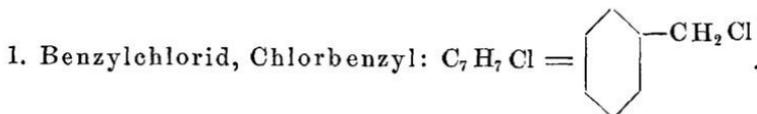
Eigenschaften. Das Phenanthren ist unloslich in Wasser, ziemlich in kaltem (in circa 50 Thln. bei 13 bis 14°), leicht in heissem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Benzol löslich. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 16° 2,62 Thle., bei 78° 10,8 Thle. Phenanthren. 100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° 33,02 Thle., bei 100° Phenanthren in allen Verhältnissen. Es krystallisirt in reinem Zustande in weissen, schwach blaulich fluorescirenden Blättchen. Es schmilzt bei 100° und siedet bei 340° (Thermometerfaden ganz im Dampf). Durch Sublimation ist es nur in kleinen Krystallen zu erhalten. Mit Pikrinsäure liefert das Phenanthren in Alkohol oder Benzol eine goldgelbe, bei 145° schmelzende Verbindung: $C_{14}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3.OH$, welche gegen Alkohol ziemlich beständig ist; dieselbe erfordert bei 50° 36 bis 38 Thle. 95 proc. Alkohols zu ihrer Lösung. Wird das Phenanthren mit Oxydationsmitteln behandelt, so geht es zunächst in Phenanthrenchinon, bei weiterer Oxydation in Diphensäure (Diorthodiphenyldicarbonsäure) über. Schwefelsäure verwandelt das Phenanthren in Sulfosäuren. Mit Salpetersäure werden Nitroproducte erzeugt.

Anwendung. Phenanthren wird in der Technik neuerdings in beschränktem Maasse zur Herstellung einiger Farbstoffe benutzt.

Halogenderivate.

Chlorderivate des Toluols.

Der Eintritt von Chlor oder Brom in das Toluol findet successiv statt und zwar je nach den Umständen in den aromatischen Rest oder die Seitenkette. In zerstreutem Tageslichte oder bei völligem Abschluss des Lichtes oder bei Gegenwart von Jod erfolgt stets die Bildung der einfach und mehrfach substituirtten Chlortoluole oder Bromtoluole, während in directem Sonnenlichte (oder weniger gut in der Wärme) (bei Abwesenheit von Jod) Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid (resp. Benzylbromid etc.) erhalten werden [Beilstein¹⁾, Schramm²⁾].



Darstellung. Chlor wird so lange in belichtetes oder siedendes Toluol eingeleitet, bis letzteres so viel zugenommen hat, als die Theorie verlangt (37,5 Proc.). Das Toluol befindet sich gewöhnlich in Glasballons, welche im Chlorcalciumbade erhitzt werden. Man condensirt die Dämpfe durch eine Kühlschlange und leitet die entweichende Salzsäure in Wasser. Das Reactionsproduct wird schliesslich mit schwach alkalischem Wasser gewaschen und durch Rectification von unverändertem Toluol und höher siedenden chlorreichen Producten getrennt.

¹⁾ Ann. (1866) 139, 331. — ²⁾ Ber. (1884) 17, 2922; (1885) 18, 350, 606, 1272.

Farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 1,11 spec. Gew. (= 15° B.), welche bei circa 179° siedet. Der Geruch ist stechend, die Dämpfe reizen die Schleimhäute auf das Empfindlichste. Beim Erwärmen mit der 20- bis 25fachen Menge Wasser auf 100 bis 110° oder bei etwa 24stündigem Kochen mit Wasser am Rückflusskühler entsteht Salzsäure und Benzylalkohol (76 Proc. der theoretischen Ausbeute) [Niederist¹⁾]. Schneller erfolgt diese Umwandlung nach Meunier²⁾ beim Kochen mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat und 8 bis 10 Thln. Wasser. Wird das Benzylchlorid hingegen mit Wasser in einer geschlossenen Röhre auf 190° erhitzt, so entstehen Chloride des Benzyltoluols und kohlenstoffreicherer aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche bei der Destillation wesentlich in Benzyltoluol und Anthracen übergehen [Limpricht³⁾, van Dorp⁴⁾, Weber und Zincke⁵⁾]. Oxydationsmittel führen das Benzylchlorid zunächst in Benzaldehyd, dann in Benzoësäure über. Rauchende Salpetersäure erzeugt die drei isomeren Nitrobenzylchloride. Wird das Benzylchlorid in der Kälte oder bei Anwesenheit von Jod mit Chlor behandelt, so werden Wasserstoffatome der Phenylgruppe substituirt, in der Wärme oder in directem Sonnenlichte bilden sich Benzalchlorid und Benzotrichlorid.

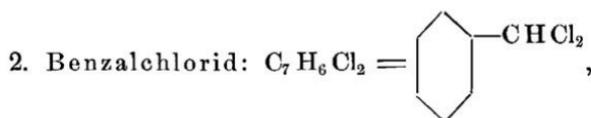
Das Benzylchlorid dient zur Darstellung von Bittermandelöl, Benzoësäure, Methyl- und Aethylbenzylanilin; es wird ferner zur Einführung der Benzylgruppe in Farbstoffe benutzt, um dadurch eine andere Nüance hervorzubringen.

Prüfung. Das technische Chlorbenzyl enthält gewöhnlich noch Wasser, Benzalchlorid, Benzotrichlorid, Chlortoluole und öfters auch unverändertes Toluol. Es muss möglichst bei 179° siedend und das richtige specifische Gewicht zeigen. Um zu untersuchen, ob es alles Chlor in der Seitenkette enthält, kocht man die abgewogene Substanz mit einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung von Silbernitrat etwa fünf Minuten am Rückflusskühler, filtrirt das gebildete Chlorsilber ab und wägt dasselbe. Dabei wird nur das in der Seitenkette vorhandene Chlor entfernt und in Chlorsilber verwandelt. Ein Gehalt des Benzylchlorids an Benzotrichlorid wird durch Dimethylanilin und Chlorzink nachgewiesen, womit Benzotrichlorid einen grünen Farbstoff erzeugt.

Im Folgenden sind die Resultate einiger Analysen technischer Benzylchloride mitgetheilt.

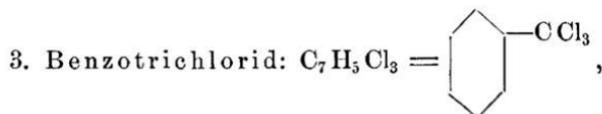
¹⁾ Ann. (1879) 196, 353. — ²⁾ Ber. (1882) 15, 2909. — ³⁾ Ber. (1866) 139, 307. — ⁴⁾ Ber. (1872) 5, 1070. — ⁵⁾ Ber. (1874) 7, 276.

Nr.	Specifisches Gewicht bei 15°	Es gingen von 100 ccm über bis						
		176°	177°	178°	179°	180°	181°	182°
1	1,1125	10	31	58	76	85	90	—
2	1,1085	12	31	58	76	83	87	89
3	1,1175	—	5	22	57	73	81	86
4	1,1085	8	38	74	88	90	—	—
5	1,1110	24	47	65	79	86	90	—
6	1,1110	10	29	59	80	90	—	—
7	1,1020	—	1	33	80	91	94	—



entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf siedendes Benzylchlorid. Es bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von 1,295 spec. Gew. bei 16°, welches bei 206 bis 207° siedet. Bei der Einwirkung von Chlor in der Siedehitze geht es in Benzotrìchlorid über. Die Chloratome sind leicht durch andere Atome oder Atomgruppen zu ersetzen. Wird der Körper mit Wasser, Alkalien oder concentrirter Schwefelsäure behandelt, so entsteht Benzaldehyd.

Zur Prüfung wird der Siedepunkt bestimmt und, wenn nöthig, eine Chlorbestimmung gemacht. Es dient zur Darstellung von Benzaldehyd und Benzoësäure.



entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes Toluol, bis dieses nicht mehr an Gewicht zunimmt, und Waschen mit Wasser und kohle-sauren Alkalien, Trocknen mit Pottasche und Destillation im Vacuum. Als Nebenproduct bildet sich bisweilen das bei 160° schmelzende Tolantetrachlorid: $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5$. Dasselbe stammt wahrscheinlich von der Einwirkung der Metalle der DestillirgefäÙe auf das Benzotrìchlorid her, denn Hanhart¹⁾ und Onufrowicz²⁾ erhielten bei Einwirkung von Kupfer auf Benzotrìchlorid: Tolantetrachlorid und Tolandichloride.

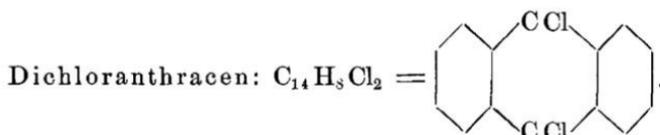
Wasserhelle, stark lichtbrechende, bei 213° siedende Flüssigkeit, welche bei 14° das spec. Gew. 1,38 besitzt. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether. Wird das

¹⁾ Ber. (1882) 15, 898. — ²⁾ Ber. (1884) 17, 833.

Benzotrichlorid mit Wasser bei 150° erhitzt, so entsteht Benzoë-säure; mit 3 Thln. Schwefelsäure von 4,6 Proc. Wassergehalt wird nach Jensen Benzoësäureanhydrid gebildet. Bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenol erhielt O. Döbner¹⁾ Benzaurin; ist Zinkoxyd zugegen, so entstehen dagegen Benzoësäurephenyläther: $C_6H_5 \cdot CO \cdot OC_6H_5$, und Benzoylphenol: $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ [Döbner und Stackmann]²⁾. Lässt man Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink auf Benzotrichlorid einwirken, so entsteht Malachitgrün.

Das technische Benzotrichlorid wird durch seinen Siedepunkt geprüft. Es enthält gewöhnlich noch Chlor in dem Benzolrest.

Eine Zeit lang diente es zur Darstellung von Malachitgrün. Heute wird es in beschränktem Maassstabe für Chinolinroth verwendet.



Darstellung³⁾. Das Anthracen, welches zur Bereitung von Dichloranthracen dient, muss möglichst frei von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen und Carbazolen sein und wird so gewonnen, dass man entweder die zuerst destillirenden Theile des Rohanthracens verwendet oder das Rohanthracen mit Kali und Kalk mengt und aus eisernen Retorten destillirt (vergl. dazu S. 34). Das erhaltene Destillationsproduct bildet theils ein feines Sublimat, theils eine zusammenhängende, krystallinische Masse von blassgelber Farbe. Es wird, um das eingeschlossene Wasser zu entfernen, zunächst zerkleinert und dann getrocknet. Den schwarzen, kohligen Rückstand in den Retorten lässt man ausbrennen und führt die erhaltene Pottasche wieder in Aetzkali über. Das Anthracen wird entweder direct oder in einer Lösung von Nitrobenzol mit Chlor behandelt. a) Directe Chlorirung. Ein Apparat, welcher für die Chlorirung nach der ersten Methode geeignet ist, wird von Perkin beschrieben. Derselbe besteht aus flachen, parallelepipedischen, aus 20-pfundigem Blei hergestellten Kästen von 10 Fuss Länge, 4½ Fuss Breite und 1½ Fuss Höhe. Je zwei der Kästen sind so mit einander verbunden, dass der Chlorstrom zuerst den einen Kasten von vorn nach hinten durchstreicht, dann in den zweiten gelangt und in diesem von hinten nach vorn geht. Die Kästen, welche zum Einfüllen und Entleeren mit Mannlochern versehen sind, liegen auf einer mit Eisenplatten bedeckten Dampfkammer, damit ihnen die zur Bildung des Dichloranthracens nothige Wärme zugeführt wird. Man beschickt jeden Kasten mit 200 kg 40- bis 50-proc. Anthracen, welches man in dünner Schicht ausbreitet, und lässt auf dasselbe während fünf bis

¹⁾ Ber. (1879) 12, 1462. — ²⁾ Ber. (1876) 9, 1918. — ³⁾ W. H. Perkin, *Journal of the society of arts* (1879) 27, 587; *Monit. scientif.* (1879) [3] 9, 991; *Chem. Ind.* (1879) 2, 347; Auerbach, *Das Anthracen*, 2. Aufl. (1880), S. 33.

sechs Stunden Chlorgas einwirken. Das Gemenge der Kohlenwasserstoffe schmilzt zu einer dünnflüssigen, schwarzen Masse, und es entwickeln sich grosse Mengen von Salzsäure. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Flüssigkeit Krystalle ab, welche sich bald so vermehren, dass das Product zu einer halbfesten Masse erstarrt. Nach beendigter Einwirkung öffnet man die oberen Mannlöcher, lässt die Salzsäure und unverbrauchtes Chlor durch einen aufgesetzten hölzernen Schornstein in den Kamin treten und entleert dann die Kästen. Das Product wird zunächst mit verdünnter Natronlauge von Salzsäure befreit und dann zwischen Leinentüchern ausgepresst. Hierbei fliesst ein dunkles, dickes Oel (Chloröl) ab, welches wesentlich aus gechlortem Phenanthren besteht, aber auch noch Dichloranthracen und Anthracen in Lösung enthält. Der beim Auspressen erhaltene Rückstand, welcher aus harten, wenig gefärbten, krystallinischen Kuchen besteht, wird zur weiteren Reinigung zerkleinert, mit leichtem Steinkohlentheeröl zusammengerieben und dann nochmals ausgepresst. Man wiederholt dieselbe Operation und treibt schliesslich das anhängende Oel mit Wasserdampf ab. Das Product wird getrocknet und enthält dann etwa 84 Proc. Dichloranthracen. Um das bei dem ersten Abpressen erhaltene Chloröl zu verwerthen, wird dasselbe mit Kalk gemischt und aus eisernen Retorten destillirt. Dabei wird ein festes, etwa noch 25 Proc. Anthracen enthaltendes Destillat gewonnen, aus dem beim Behandeln mit Petroleumäther das Anthracen zurückbleibt. b) Chlorirung des Anthracens in Nitrobenzol. Das Anthracen wird einfacher und glatter in Nitrobenzol (oder Benzol) mit Chlor behandelt. Diese Methode hat den Vortheil, dass man dabei Anthracen von beliebig hohem Gehalt anwenden kann. Je reiner aber ein Anthracen ist, desto besser kann man den Gang der Operation beobachten und desto mehr vermeidet man die Bildung der vielen lästigen, nach der ersten Methode auftretenden Nebenproducte. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass sowohl das Nitrobenzol als auch das Chlor trocken sind, da sich sonst Anthrachinon bildet, ferner darf nicht erwärmt werden, weil sonst Additionsproducte des Dichloranthracens entstehen. Leitet man aber Chlor in das kalte Gemisch von Nitrobenzol und Anthracen, so erwärmt sich ersteres nach und nach. Dabei löst das Anthracen sich auf und scheidet sich als Dichloranthracen wieder ab. Ist genügend Chlor eingeleitet, so lässt man einige Zeit stehen, setzt dann etwas Alkohol hinzu, wodurch noch Dichloranthracen ausgefällt wird, und filtrirt das ausgeschiedene Dichloranthracen ab. Es kann durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden.

Es ist leicht in Benzol (in 0,52 Thln. nach Perkin), schwer in Alkohol und Aether löslich und bildet gelbe, glänzende, bei 209° schmelzende Nadeln. Durch Kochen mit alkoholischem Kali bleibt es unverändert. Oxydationsmittel verwandeln es in Anthrachinon. Wird das Dichloranthracen bei niedriger Temperatur mit Schwefelsäure behandelt, so entsteht Dichloranthracendisulfosäure; beim Erwärmen werden Anthrachinondisulfosäure, Salzsäure und schweflige Säure gebildet. Für die Gewinnung der Anthrachinondisulfosäure, welche das Ausgangsmaterial für Isopurpurin und Flavopurpurin ist, wird das Dichloranthracen im Grossen dargestellt.