

## **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

### **Die Chemie des Steinkohlentheers**

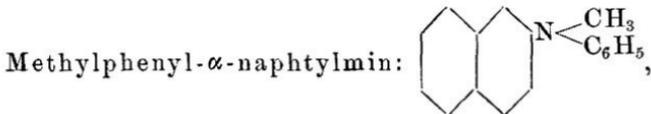
mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe

Die Rohmaterialien

**Schultz, Gustav**

**Braunschweig, 1900**

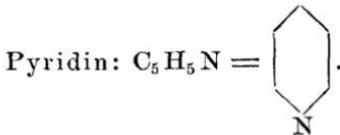
Pyridinbasen



entsteht durch Erhitzen von Phenyl- $\alpha$ -naphtylamin mit Methylalkohol und Salzsäure unter Druck. Grünlich gefärbtes Oel, dessen Lösung blaue Fluorescenz zeigt, dient zur Darstellung von Victoriablau.

## Pyridinbasen.

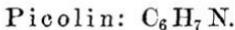
### a) Pyridine.



Das Pyridin entsteht bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen. Es ist daher im Thieröl und Steinkohlentheer vorhanden.

Es bildet eine bei  $117^{\circ}$  siedende, scharf riechende Flüssigkeit, welche bei  $0^{\circ}$  das spec. Gew. 0,98 besitzt und in Wasser und Alkohol löslich ist. Es dient in der Medicin gegen Asthma.

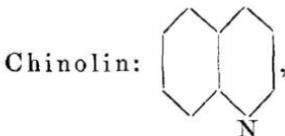
Das Nitrat und das Sulfat der Base sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Platindoppelsalz:  $(C_5H_5N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , bildet orangegelbe Prismen, die in heissem Wasser ziemlich löslich sind.



Das Picolin oder Methylpyridin kann der Theorie nach in drei isomeren Modificationen vorkommen.

Bekannt sind besonders die als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Picolin unterschiedenen Basen, von denen das erste bei  $133^{\circ}$ , das zweite bei  $142^{\circ}$  siedet.

### b) Chinoline.



wird durch Erhitzen von Anilin, Schwefelsäure und Glycerin mit Nitrobenzol dargestellt.

Darstellung. Man vermischt 24 g Nitrobenzol, 38 g Anilin und 120 g Glycerin in einem gegen 2 Liter fassenden, mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 100 g concentrirter Schwefelsäure und etwas festem

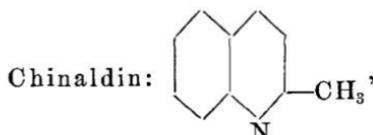
Eisenchlorid<sup>1)</sup>, schüttelt die warm gewordene Masse, bis sich das Anilinsulfat vollständig gelöst hat, und erhitzt sie auf dem Sandbade. Sobald die Reaction beginnt, wird der Kolben von dem Sandbade entfernt, und nachdem sie nachgelassen hat, ca. zwei Stunden erhitzt. Ist nur wenig unverändertes Nitrobenzol bemerkbar, so fugt man Wasser zu und treibt das Nitrobenzol über. Der Rückstand wird alkalisch gemacht, und das Gemenge von Anilin und Chinolin entweder mit Wasserdampf übergetrieben oder durch Aether extrahirt. Schliesslich wird das Anilin zum grössten Theil durch fractionirte Destillation von dem Chinolin getrennt. Die letzten Reste von Anilin werden durch Behandeln der Base in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumdichromat entfernt. Nach beendigter Oxydation wird alkalisch gemacht und das Chinolin mit Wasserdampf übergetrieben. Oder man führt das Anilin in Diazobenzolchlorid über, kocht letzteres mit Wasser, macht alkalisch und treibt das Chinolin über. Die Ausbeute an rohem Chinolin beträgt 70 bis 75 Proc. von dem Gewichte des Gemisches von Anilin und Nitrobenzol, d. h. 60 Proc. der theoretischen Menge. Spuren von Anilin im Chinolin lassen sich bequem mit Chloranil nachweisen. Das aus Anilin und Chloranil gebildete Diphenylamidodichlorchinon löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Dagegen wirkt das Chloranil auf Chinolin nicht ein.

Farblose, bei 238° siedende Flüssigkeit, welche bei 20° das spec. Gew. 1,094 besitzt.

Ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure verwandelt das Chinolin in ein bei 89° schmelzendes Nitrochinolin. Rauchende Schwefelsäure erzeugt Sulfosäuren.

Chinolin dient als Antisepticum in Mundwässern, ebenso das weinsaure Salz.

Salze. Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich. Das Chlorzinkdoppelsalz:  $(C_9H_7N \cdot HCl)_2 \cdot ZnCl_2$ , bildet in Wasser schwer lösliche, grosse Krystalle. — Platindoppelsalz:  $(C_9H_7N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ , orangegelbe Nadeln (Skraup); krystallisirt nach Baeyer mit 1 Mol.  $H_2O$ . — Chromat:  $(C_9H_7N)_2H_2Cr_2O_7$ , bildet gelbe Nadeln. — Das Pikrat bildet feine, hellgelbe, bei 203° schmelzende Nadeln. — Das weinsaure Salz (*chinolinum tartaricum*),  $3C_9H_7N + 4C_4H_6O_6$ , bildet grosse, flache Nadeln. — Das salicylsäure Salz:  $C_9H_7N + C_7H_6O_3$  (löslich in 80 Thln. Wasser), kommt als ein röthlichgrau gefarbt Pulver in den Handel und dient als Antifebrile und Antisepticum; auch das sulfoeyansaure Chinolin<sup>2)</sup> findet in der Medicin Verwendung.



entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Salzsäure und Acetaldehyd am aufsteigenden Kühler oder beim Schmelzen der aus Aldehyd

<sup>1)</sup> Kneuppel empfiehlt in seinem D. R.-P. Nr. 87 334 die Anwendung von Anilin (50), Arsensäure (76), Glycerin (150) und Schwefelsäure (150). — <sup>2)</sup> Vergl. D. R.-P. Nr. 80 768 und 86 251 (Edinger).

und salzsaurem Anilin entstehenden Base mit Chlorzink. Die erstere Methode ist für die Herstellung des Chinaldins im Laboratorium die bequemere; die letztere (D. R.-P. Nr. 28217) wird im Grossen angewendet.

**Darstellung.** 1. Aus Salzsäure, Anilin und Acetaldehyd. Man erhitzt in einem mit absteigendem Kühler versehenen Glaskolben, welcher sich im Wasserbade befindet, 300 g Anilin, 600 g rohe Salzsäure und 20 g Chlorzink und leitet innerhalb drei Stunden 250 g Acetaldehyd ein. Die Reaction wird schliesslich durch anderthalbstündiges directes Kochen des Gemisches auf dem Sandbade vollendet. Die Base wird mit Natronlauge abgeschieden, mit Wasserdampf übergetrieben und durch Fractioniren gereinigt. Die Ausbeute an rohem Chinaldin (bei 210 bis 256° siedend) beträgt 318 g.

2. Aus der aus Acetaldehyd und salzsaurem Anilin erhaltenen Base. 500 g der festen Base, welche bei der Einwirkung von 3 Mol. Acetaldehyd auf die wässrige Lösung von 2 Mol. salzsaurem Anilin entsteht, werden in 370 g Salzsäure gelöst und nach Zusatz einer Lösung von 250 g Chlorzink zur Trockne gedampft. Der dabei erhaltene Rückstand wird sodann in einem geschlossenen, mit Rührer versehenen eisernen Topf über freier Flamme verschmolzen. Zunächst entweicht Wasser, alsdann wird die Masse bei 130 bis 140° sehr zahflüssig, so dass nicht mehr gerührt werden kann. Nach weiterer Steigerung der Temperatur wird die Schmelze wieder dünnflüssig, wobei mit Wasser ein schlecht riechendes Oel übergeht. Bei 180 bis 200° tritt starkes Aufschäumen ein, so dass schnell gerührt werden muss, um ein Ueberschäumen zu verhüten. Die Temperatur der Schmelze wird schliesslich bis auf 280° gesteigert und kurze Zeit bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst, alkalisch gemacht und das abgeschiedene Oel mit Wasserdampf übergetrieben. Das Chinolin geht schwer (mit 100 Thln. Wasser) über. Das vom Wasser befreite Oel wird fractionirt, wobei die Hauptmenge (ca. 175 g) bei 238 bis 258° übergeht.

Farbloses, stark lichtbrechendes, bei 243° siedendes Oel, welches beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid Chinophtalon liefert.

**Salze.** Das Chinaldin ist eine einsäurige Base, welche gut krystallisirende Salze liefert. Von diesen sind Chlorhydrat, Nitrat, Acetat und Sulfat leicht, das Pikrat und Chromat schwer löslich. Sehr schon krystallisirt das Chlorzinkdoppelsalz. Das Pikrat:  $C_{10}H_9N + C_6H_5N_3O_7$ , bildet hellgelbe Krystalle, die schwer in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol löslich sind. Das saure Chromat:  $(C_{10}H_9N)_2 \cdot Cr_2O_7H_2$ , krystallisirt in zolllangen, gelbrothen Nadeln. Das Platindoppelsalz:  $(C_{10}H_9N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , krystallisirt ohne Krystallwasser in gelben Nadeln, die bei 226° schmelzen.

### Ammoniumbasen.

Von derartigen Verbindungen kommen einige Amidoderivate als Ausgangsmaterialien für Azofarbstoffe (Janusfarben) in Betracht. Diese Amidoderivate werden nach dem D. R.-P. Nr. 87997 und