universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Chemie des Steinkohlentheers

mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe

Die Rohmaterialien

Schultz, Gustav

Braunschweig, 1900

Phenole

urn:nbn:at:at-ubi:2-3656

Aether und krystallisirt in langen, rothen, bei 180° schmelzenden Nadeln. Zinn und Salzsäure reducirt es zu Naphtylamin und Naphtylendiamin. Benzoylchlorid erzeugt eine in Wasser unlösliche, in heissem Alkohol oder Aether schwer lösliche Benzoylverbindung. Wird die Base mit salzsaurem oder essigsaurem α-Naphtylamin erhitzt, so entsteht Magdalaroth.

Mit Säuren liefert das Amidoazonaphtalin Salze, welche sich in Alkohol mit violetter Farbe auflösen.

Phenole.

Carbolsäure und homologe Verbindungen.

Carbolsäure, Phenol:

,

entdeckt 1834 von Runge im Steinkohlentheer und Carbolsäure genannt. Laurent stellte den Körper rein dar, analysirte ihn und nannte ihn Phenylhydrat oder Phenylsäure, Gerhardt gab ihm den Namen Phenol; er wurde auch als Phenylalkohol beschrieben.

Darstellung. 1. Aus Steinkohlentheer (siehe S. 32).

2. Aus Benzolsulfosäure. Man schmilzt 100 Thle. benzolsulfosaures Natrium mit 75 Thln. Aetznatron zuerst bei 300° und steigert dann die Temperatur auf 330°, bis die Schmelze dünnflussig wird. Die Ausbeute [1]) beträgt 80 bis 90 Proc. von dem angewendeten Benzol.

Lange, farblose, eigenthümlich campherartig riechende Prismen, welche bei 42° schmelzen; Siedep. 182°. Geringe Mengen von Wasser, Naphtalin, homologen Phenolen drücken den Schmelzpunkt bedeutend herab, so dass z. B. nur wenige Tropfen Wasser genügen, um eine grosse Menge Phenol zu verflüssigen. Es besitzt bei gewöhnlicher Temperatur das spec. Gew. 1,066 und ist in 15 Thln. Wasser löslich. Die Löslichkeit nimmt gegen 80° schnell zu, so dass bei 84° beide Flüssigkeiten in jedem Verhältniss mischbar sind. Von Alkohol und Aether wird es in jedem Verhältniss aufgenommen. Es ist leicht löslich in Olivenöl und Glycerin. Löst sich in Alkalien, Natronlauge, Kalilauge, Kalkwasser und bildet die entsprechenden Phenolate. Giebt auch durch Umsetzung des Phenolnatriums mit Quecksilberchlorid und Wismuthnitrat die in der Medicin angewendeten Präparate: Mercuriphenolat und Phenolwismuth.

---

[1]) Vergl. auch Degener, J. pr. Ch. (1878), N. F., 17, 394.

Salpetersäure verwandelt das Phenol zunächst in zwei isomere Mononitrophenole, und zwar soll bei niedriger Temperatur mehr Paranitrophenol, bei höherer mehr Orthonitrophenol gebildet werden. Bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure entstehen Dinitrophenole, schliesslich Trinitrophenol (Pikrinsäure). Durch Chlor und Brom erhält man bei gewöhnlicher Temperatur Mono-, Di- und Trisubstitutionsproducte, bei höherer Temperatur oder bei Gegenwart von Chlor- oder Bromüberträgern, z. B. Antimonchlorid etc., Tetra- und Pentaderivate. Von diesen Producten werden einige in der Medicin oder als Desinfectionsmittel benutzt, z. B. Chlorphenol[1]), Trichlorphenol (Omal) (Schmelzp. 68°; Siedep. 244°), Bromphenol und Tribromphenol (Bromol), letzteres auch als Wismuthsalz (Xeroform, D.R.-P. Nr. 78889 von Heyden Nachf.). Chlorsaures Kali und Salzsäure erzeugen anfangs Trichlorphenol, dann Tri- und Tetrachlorchinon. Durch Fünffachchlorphosphor oder Fünffachbromphosphor werden aus Phenol Monochlor- und Monobrombenzol neben Phosphorsäureäthern erzeugt. Schwefelsäure liefert mit Phenol bei gewöhnlicher Temperatur fast nur Orthophenolsulfosäure, bei höherer Temperatur Paraphenolsulfosäure, welche auch durch Erwärmen der Orthosäure entsteht.

Wird Phenol mit Schwefelsäure und Oxalsäure erhitzt, so werden Rosolsäuren gebildet. Bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium bei 100°, am besten bis 180° und noch bis gegen 300°, entsteht Salicylsäure. Aus Phenolkalium entsteht mit Kohlensäure nur bis 150° Salicylsäure, bei höherer Temperatur wird Paraoxybenzoësäure gebildet. Bei der Behandlung von Phenol in alkalischer Lösung mit Chloroform entsteht neben Rosolsäure und Orthoameisensäurephenyläther: $CH(O.C_6H_5)_3$, der mit den Wasserdämpfen flüchtige, bei 196° siedende Salicylaldehyd und der nicht flüchtige, bei 116° schmelzende *p*-Oxybenzaldehyd. Chlormethyl, Jodmethyl oder methylschwefelsaures Kali erzeugen mit Phenolkalium Anisol[2]) (Phenolmethyläther). Schwefelsaures Diazobenzol liefert mit Phenol direct Phenyläther: $C_6H_5.O.C_6H_5$, in alkalischer Lösung entsteht jedoch Oxyazobenzol: $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.OH$.

Physiologische Wirkung. Das concentrirte Phenol wirkt stark ätzend auf die Haut. Als Gegenmittel wird Alkohol empfohlen.

---

[1]) Bei der Einwirkung von Brom oder Chlor auf hoch erhitztes Phenol bildet sich nach D. R.-P. Nr. 76597 (E. Merck) die Orthoverbindung des Brom- resp. Chlorphenols. Das in der Medicin angewandte Chlorphenol enthält ausser Monochlorphenol (70 Proc.) und event. Dichlorphenol noch Alkohol, Eugenol und Menthol (30 Proc.). — [2]) Das aus Anisol, Jod und Jodsäure erhaltene, bei 47° schmelzende Jodanisol wird als Jodoformersatz empfohlen.

Eiweisslösung und Leimlösung werden durch Carbolsäure gefällt. Die Carbolsäure wirkt, innerlich eingenommen, giftig. Hunde werden selbst von einigen Tropfen getödtet, Pflanzen sterben selbst in verdünnten wässerigen Lösungen. Als Gegenmittel gegen Carbolsäurevergiftungen ist Zuckerkalk oder fettes Oel, Baumöl oder Mandelöl, empfohlen worden.

Im thierischen Organismus wird das Phenol grösstentheils als Phenolätherschwefelsäure: $C_6H_5 . O . SO_3H$, ausgeschieden, theilweise zu Brenzcatechin und Hydrochinon oxydirt, welche als Aetherschwefelsäuren ausgeschieden werden. Ein geringer Theil des dem Organismus zugeführten oder in ihm entstandenen Phenols wird auch in Verbindung mit Glycuronsäure als Phenylglycuronsäure abgeschieden.

Erkennung und Bestimmung.

Nach E. Pollacci zeigen die Reactionen auf Phenol in wässeriger Lösung folgende Empfindlichkeitsgrenzen:

Blaufärbung mit Ammoniak und Chlorkalk . .	$^1/_{3000}$
Violette Färbung mit Eisenchlorid.	$^1/_{2000}$
Gelbfärbung mit heisser Salpetersäure	$^1/_{6000}$
Gelbliche Färbung mit Bromwasser	$^1/_{15500}$
Braune Färbung mit Kaliumdichromat	$^1/_{3000}$

Degener bestimmt die Carbolsäure durch Titriren mit Bromwasser, dessen Gehalt mit Jodkalium ermittelt ist. Man setzt so lange Bromwasser zu, bis die Flüssigkeit gelblich gefärbt ist, und bestimmt den Ueberschuss des zugesetzten Broms mit Jodkalium oder mit einer Lösung von reinem Phenol.

Handelsproduct. Gewöhnlich bedient man sich der sog. weissen krystallisirten Carbolsäure, welche gegen 30° schmilzt und bei ca. 183 bis 186° siedet.

Anwendung. Die Carbolsäure dient zur Darstellung von Pikrinsäure, Korallin, Azofarbstoffen und Salicylsäure. Wegen ihrer stark antiseptischen Wirkung wird sie bei Wundbehandlung in 2- bis 3-proc. wässeriger Lösung oder in Oel oder Glycerin (1 : 25 bis 1 : 10) gelöst verwendet. Bei innerlichem Gebrauch ist die grösste Einzelgabe 0,1 g. Auch von porösen Körpern aufgesaugt oder in Verbindung mit Kalk (Carbolkalk) dient sie als Desinfectionsmittel.

Kresol, Oxytoluol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix}\right.$.

Im Steinkohlentheer kommen alle drei Isomere vor, und zwar enthält das rohe Kresol ca. 40 Proc. *m*-Kresol (fl. Siedep. 201°), 35 Proc.

o-Kresol (Schmelzp. 32°; Siedep. 188°) und 25 Proc. *p*-Kresol (Schmelp. 36°; Siedep. 199°).

Darstellung. Durch Fractioniren wird zunächst das rohe Kresol moglichst von der niedrigsiedenden Carbolsäure getrennt. Das Rohproduct wird dann in Natronlauge gelöst, durch Einleiten von Wasserdampf von etwa vorhandenem Naphtalin befreit und fractionirt mit Säure gefällt. Auf diese Weise wird zunächst Kresol abgeschieden, während die mehr saure Carbolsaure noch mit Natrium verbunden bleibt und erst zuletzt ausfällt. Man kann auch umgekehrt den vollstandig ausgefällten Phenolen die Carbolsaure durch Ausschutteln mit einer zur vollkommenen Lösung ungenugenden Menge Barytwasser, wobei die Kresole zuruckbleiben, entziehen. Schliesslich wird das gewonnene Product destillirt.

Das Parakresol und das Orthokresol können leicht (Ausbeute 70 bis 75 Proc.) durch Verkochen der Diazoverbindung der betreffenden Toluidine erhalten werden. Sie entstehen ferner durch Schmelzen von ortho- resp. paratoluolsulfosaurem Kali mit Kalihydrat.

Das Metakresol bildet sich (Ausbeute 34 Proc.) bei der Destillation von Thymol mit Phosphorsäureanhydrid oder nach D. R.-P. Nr. 81484 (Kalle u. Co.) durch Spaltung von einigen Naphtalinen, Naphtol- und Naphtylamindi- resp. -trisulfosäuren durch mehrstündiges Erhitzen derselben mit Natronlauge unter Druck auf 280° aus zunächst gebildeten Oxytoluylsauren.

Das Kresol ist in Wasser schwerer löslich als Carbolsäure; es wirkt stärker antiseptisch und ist weniger giftig als dieselbe. In Alkohol ist es leicht löslich. In rohem Zustande (rohe Carbolsäure) findet es ziemlich ausgedehnte Anwendung als Desinfectionsmittel, zum Imprägniren von Eisenbahnschwellen, Conserviren von Thieren für Museen etc.

Das Gemenge der drei reinen Kresole kommt als farblose, bei 185 bis 205° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,042 bis 1,049 bei 20° als Desinfectionsmittel bei Wundbehandlung unter dem Namen Trikresol oder Enterol in den Handel. Es besitzt den dreifachen Desinfectionswerth der Carbolsäure. Wasser löst 2,3 Proc. Trikresol. Es dient als Antisepticum bei Darmerkrankungen.

Als Kresolum purum liquefactum (Nördlinger) wird reines, mit Wasser verflüchtigtes *o*-Kresol in den Handel gebracht; es ist stärker antiseptisch als Carbolsäure. Von sonstigen als antiseptische Mittel in den Handel kommenden Kresolpräparaten sind zu erwähnen: Creolin (Artmann) und Sanatol sind Salze von Kresolsulfosäuren aus rohem Kresol, vermischt mit Theerkohlenwasserstoffen. Creolin (Pearson), Desinfectol, Sapocarbol II (Chem. Fabr. Eisenbüttel) oder Izol sind Gemenge von Harzseifen mit Rohkresol oder kresolhaltigen Theerölen. Saprol ist ein Gemenge von Rohkresol mit hochsiedenden Oelen mit 40 Proc. Kresolgehalt. Auflösungen von Kresolen (rohen oder reinen) mit meist 50 Proc. Kresol in Kaliseifenlösungen kommen als Lysol

(D. R.-P. Nr. 52129, Schülke u. Mayer), Kresol Raschig, Kresolsaponat, Phenolin, Sapocarbol 00, 0, I (Chem. Fabr. Eisenbüttel), Kresapol, Kresolseifenlösung, Liquor Cresoli saponatus etc. in den Handel und dienen zur Desinfection der Hände, von Krankenutensilien und Krankenräumen. Solveol (D. R.-P. Nr. 57842 von Heyden Nachf.) ist durch kresotinsaures Natrium löslich gemachtes Kresol (25 Proc.). Solutol (D. R.-P. Nr. 57842 von Heyden Nachf.) ist ein Gemenge von Kresol und Kresolnatrium mit 50 Proc. Kresol. Kresin (Schering) ist ein Gemenge von Kresolen mit einer Lösung von kresoxyessigsaurem Natrium.

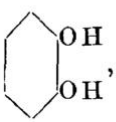
Der Valeriansäureäther des Kresols wird unter dem Namen Eosot gegen Tuberculose empfohlen.

Ausserdem werden Jodderivate [1]) der Kresole als Medicamente empfohlen, wie das aus Jodkalium und Kresol entstehende Traumatol (Jodkresol), röthlich violettes Pulver, an Stelle von Jodoform, ferner das durch Einwirkung von Jod und Alkalien auf *o*-Oxy-*p*-toluylsäure erhaltene Trijod-*m*-kresol mit 78,39 Proc. Jod, welches unter dem Namen Losophan gegen Hautkrankheiten empfohlen wird. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform und Aether löslich. Es schmilzt bei 121,5°.

Isobutyl-*o*-kresol: $C_6H_3(OH)(CH_3)(C_4H_9)$,

wird durch Einwirkung von Isobutylalkohol auf *o*-Kresol bei Gegenwart von Chlorzink erhalten. Wird dasselbe in alkalischer Lösung mit einer Auflösung von Jod in Jodkalium behandelt, so entsteht das Isobutyl-*o*-kresoljodid (D. R.-P. Nr. 56830 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.), welches unter dem Namen Europhen als Jodoformersatz in den Handel kommt. Europhen ist ein gelbes, amorphes, in Wasser unlösliches, in Aether, Chloroform und Olivenöl leicht lösliches Pulver mit 28,1 Proc. Jod.

Dioxybenzole.

Brenzcatechin: 

,

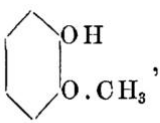
wurde 1839 von Reinsch durch trockene Destillation des Catechus zuerst erhalten. Es findet sich in kleiner Menge in einigen Pflanzen

[1]) Nach D. R.-P. Nr. 90847 (Kalle u. Co.) entsteht aus Metakresol bei niederer Temperatur und Gegenwart eines Verdünnungsmittels (Eisessig) das geruchlose Monochlormetakresol vom Schmelzp. 66°.

und entsteht, wenn man einige Harze (Catechu, Kino) der trockenen Destillation unterwirft oder mit Aetzkali schmilzt. Ausserdem wird es durch Destillation von Protocatechusäure oder Catechusäure, auch durch Schmelzen von *o*-Chlor-, *o*-Brom-, *o*-Jodphenol oder *o*-Phenolsulfosäure mit Aetzkali erhalten. Es entsteht in guter Ausbeute beim Erhitzen von Chlor-*p*-oxybenzoësäure mit concentrirter Kalilösung unter Druck.

Ferner wird es nach D. R.-P. Nr. 80817 (E. Merck) durch Erhitzen von Brenzcatechinmonosulfosäure mit Mineralsäure auf 180 bis 220° und nach D. R.-P. Nr. 81209 (Tobias) durch Erhitzen von Brenzcatechindisulfosäure mit Wasser über 140° im geschlossenen Gefässe dargestellt. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich und bildet Nadeln, die bei 104° schmelzen und bei 245° destilliren. Seine wässerige Lösung wird mit Eisenchlorid grün gefärbt. Durch Bleizuckerlösung wird es ausgefällt. (Methode zur quantitativen Bestimmung nach Degener.)

Ist als Entwickler in der Photographie zur Anwendung gekommen und dient als Ausgangsmaterial für Guajacol und analoge Präparate.

Guajacol: 

,

Brenzcatechinmonomethyläther, findet sich (40 bis 50 Proc.) neben dem homologen Kresol [$C_6H_5(CH_3)(OH)(O.CH_3)$] und anderen Phenolen, z. B. Kresolen resp. deren Aethern im Buchenholzkreosot, und kann aus der betreffenden Fraction in Form seines Kalisalzes abgeschieden werden [1]).

Rein wird das Guajacol erhalten durch Zersetzung der Diazoverbindung des *o*-Anisidins nach D. R.-P. Nr. 95339. Es wird ferner gebildet neben dem Dimethyläther (Veratrol) durch Methyliren von Brenzcatechin.

Guajacol entsteht auch durch Erhitzen von Brenzcatechindimethyläther (Veratrol) mit Aluminiumchlorid in einer Auflösung von Benzol (D. R.-P. Nr. 94882 von E. Merck) oder Alkalien in Alkohol unter Druck (D. R.-P. Nr. 78910 von E. Merck).

Darstellung. a) Aus Kreosot mit Hülfe der Kaliumverbindung. b) Aus Brenzcatechin durch Methyliren in alkoholischer Losung mit Chlormethyl. Das dabei gleichzeitig entstehende, in Alkalien unlösliche Veratrol (Brenzcatechindimethyläther) kann durch dreistündiges Erhitzen

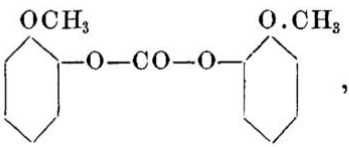
---

[1]) Vergl. auch D. R.-P. Nr. 87971 (Kumpf) und D. R.-P. Nr. 100418 (Byk).

mit der gleichen Menge Kali und Alkohol im Autoclaven bei 180 bis 200° (Druck 10 bis 12 Atm.) in Guajacol ubergeführt werden. Nach beendigter Reaction wird zunächst das unveränderte Veratrol und sodann nach dem Ansäuern das Guajacol mit Wasserdampf ubergetrieben (D. R.-P. Nr. 78910).
c) Aus *o*-Anisidin. (Nach D. R.-P. Nr. 95339.) 62 kg *o*-Anisidin werden in das Gemisch von 400 kg Eiswasser und 140 kg Schwefelsaure von 50 Proc. eingetragen und mit der Lösung von 34,5 kg Nitrit in 100 Liter Wasser diazotirt. Die Diazolosung lässt man nun zutropfen zu dem in einem Abtreiber befindlichen, auf 135 bis 145° erhitzten Gemisch von 300 Liter Wasser, 550 kg concentrirter Schwefelsäure und 400 kg entwässertem Glaubersalz. Man sorgt durch äussere Warmezufuhr, dass die Temperatur des Reactionsgemisches nicht unter 135° sinkt, wobei das Zersetzungsproduct der Diazolosung von dem Wasserdampf mitgerissen wird. Man erhält in der Vorlage das Guajacol theils abgeschieden, theils in Losung. Man versetzt das Destillat mit Salz, nimmt das nun abgeschiedene Product in einem passenden Losungsmittel, wie Aether, auf, trocknet dasselbe und destillirt nach dem Verjagen des Aethers das Guajacol. Dasselbe geht bei etwa 200° über und erstarrt ohne Weiteres zu derben Krystallen, welche bei 30° schmelzen.

Bei 33° schmelzende Krystalle. Siedep. 205°. Spec. Gew. des flüssigen Guajacols bei 15° 1,143. In 50 Thln. Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn etc. löslich. Wird in reinem Zustande durch concentrirte Schwefelsäure nur schwach gelb, während unreine Handelspräparate dadurch mehr oder weniger roth gefärbt werden. Bei Phthisis zuerst 1880 von Schüller empfohlen.

Da das Guajacol, resp. das Kreosot, reizend im Organismus wirkt, so sind an Stelle desselben einige Guajacolabkömmlinge, besonders Guajacolcarbonat, resp. Kreosotcarbonat (D. R.-P. Nr. 58129), empfohlen worden.

Guajacolcarbonat: 

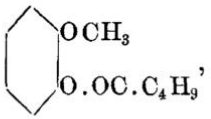
,

Guajacolum carbonicum, auch Duotal genannt, wird nach D. R.-P. Nr. 58129 (v. Heyden Nachf.) durch Einwirkung von Phosgen auf Guajacol erhalten.

Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Präparat bildet ein weisses, geruchloses, geschmackloses, bei 86 bis 90° schmelzendes, krystallinisches Pulver. Es wird an Stelle des die Schleimhäute reizenden Guajacols bei Tuberculose empfohlen.

Guajacolphosphorsäureester: $\left(C_6H_4<^{OCH_3}_{O}\right)_3 PO$,

bildet ein weisses, in Alkohol lösliches, bei 98° schmelzendes Pulver.

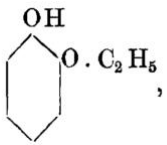
Guajacolbaldriansäureester: 

,

Geosot genannt, ist eine ölige, gelblich gefärbte, bei 245 bis 265° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,037, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich ist. Es wird gegen Tuberculose empfohlen.

Piperidinguajacolat: $C_7H_8O_2 . C_5H_{11}N$,

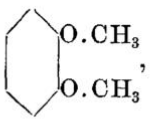
bildet prismatische Nadeln oder Tafeln, welche in circa 3 Thln. Wasser löslich sind. Es wird gegen Lungenphthise empfohlen.

Brenzcatechinmonoäthylester: 

,

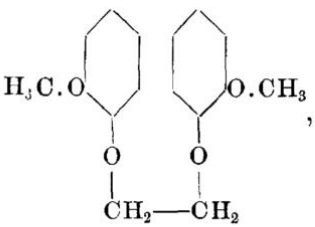
auch Ajacol, Guaethol oder Thanatol genannt, wird nach D. R.-P. Nr. 78882 durch Aethyliren von Brenzcatechin erhalten und bildet eine ölige Flüssigkeit, welche in der Kälte zu bei 26 bis 28° schmelzenden Krystallen erstarrt. Es siedet bei 215°.

Wird wie Guajacol verwendet.

Brenzcatechindimethyläther, Veratrol: 

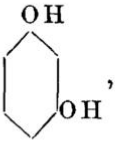
,

wird durch Behandeln von Natriumguajacol mit Jodmethyl dargestellt.

Guajacoläthylenäther: 

,

wird nach D. R.-P. Nr. 83148 (E. Merck) durch Einwirkung von Methylenchlorid oder Aethylenbromid auf Guajacolnatrium in alkoholischer Lösung im Autoclaven dargestellt und bildet schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösliche, bei 138 bis 139° schmelzende Nadeln.

Resorcin: 

,

zuerst 1864 von Hlasiwetz und Barth durch Schmelzen einiger Harze, wie Galbanum, Asa fötida etc., erhalten, wird heute durch Schmelzen von Benzoldisulfosäure mit Aetzalkalien in grosser Menge für Eosine und Azofarbstoffe dargestellt. Die Resorcinbildung findet nach Degener in der Kalischmelze am ausgiebigsten zwischen 235 bis 270° statt.

Darstellung[1]). Im Grossen wird das Resorcin aus Benzoldisulfosäure bereitet. Man erhitzt 60 kg benzoldisulfosaures Natrium in einem gusseisernen Gefasse mit 150 kg Natronhydrat unter beständigem Umrühren bei 270° während acht bis neun Stunden, lost die Schmelze nach dem Erkalten in 500 Liter Wasser, sauert mit Salzsaure oder Schwefelsäure an und filtrirt. Man lasst dann eventuell das Glaubersalz auskrystallisiren und behandelt die Mutterlauge nach dem Entfernen der schwefligen Saure in continuirlich wirkenden Extractionsapparaten von Kupfer systematisch mit Aether. Der Aetherverlust beträgt nur 1 Proc. Nach dem Abdestilliren der atherischen Lösung bleibt das Resorcin als beinahe farblose Flüssigkeit zuruck, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Zum Verjagen von zuruckgehaltenem Wasser und Aether wird auf 215° erhitzt und die zuruckbleibende Masse, welche ca. 92 bis 94 Proc. Resorcin enthalt, in den Handel gebracht. An Stelle des Aethers kann auch Amylalkohol angewendet werden. Durch Destillation, wobei zuerst Wasser, dann etwas Phenol, schliesslich das Resorcin ubergeht, Destillation mit überhitztem Wasserdampf, oder durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Benzol wird es gereinigt. Um es chemisch rein, z. B. für medicinische Zwecke, darzustellen, muss es nochmals einer Destillation resp. Sublimation oder noch besser einer Krystallisation aus Benzol unterworfen werden. Bei der Sublimation verfahrt man nach C. Keller[2]) folgendermaassen: Ein flacher, runder Blechteller von ca. 25 cm Durchmesser und mit 1,5 bis 2 cm hohem, senkrechtem Rande wird, mit kauflichem Resorcin gefullt, auf ein Eisenblech gestellt, welches einige Millimeter hoch mit Sand bedeckt ist. Mittelst eines Reifens von Blech wird ein Stuck nicht zu engmaschiger Musselingaze uber den Teller gespannt und mit einem zweiten passenden Blechstreifen uber das Ganze ein aus Filtrirpapier wie ein glattes Filter hergestellter Hut befestigt. Man erhitzt das Sandbad durch einen kraftigen Bunsen'schen Brenner circa eine halbe Stunde lang, lässt eben so lange erkalten und sammelt dann die Krystallmasse. Diese Operation wiederholt man so lange, als noch erhebliche Mengen Resorcin sublimiren. Man erhalt auf diese Weise das Resorcin sehr rein in prächtigen, seideglanzenden Krystallnadeln von sehr schwachem Benzoesäuregeruch.

Eigenschaften. Das Resorcin ist leicht in Wasser (100 Thle. H_2O lösen 86,4 Thle. Resorcin bei 0°, 147 Thle. bei 12,5° und

[1]) Jahresber. 1878, S. 1137, 1184. Dingl. pol. J. **263**, 156. — [2]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. **18**, 310 (Ref. d. Chem.-Ztg.).

228,6 Thle. bei 30°), leichter in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich und bildet farblose, rhombische Krystalle, welche bei 118° schmelzen und zu sublimiren beginnen und bei 276,5° sieden. Seine Reaction gegen Pflanzenfarben ist neutral, sein Geschmack süsslich mit kratzendem Nachgeschmack. An der Luft färbt es sich bald röthlich. Es ist mit den Wasserdämpfen flüchtig. Das Resorcin färbt sich in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid dunkelviolett; eine violette Färbung entsteht auch mit Chlorkalk; mit Ammoniak und Luft wird es zuerst rosenroth, dann bräunlich. Von essigsaurem Blei wird es nicht gefällt (Unterschied von Brenzcatechin). Beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure und anderen Oxydationsmitteln entwickelt es keinen Chinongeruch (Unterschied von Hydrochinon). Salpetersaures Silber wird von Resorcin bei Gegenwart von Ammoniak leicht reducirt. Brom führt es in Tribromresorcin über. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Resorcin in Sulfosäuren, von denen besonders die Disulfosäure näher untersucht ist. Salpetersäure führt Resorcin und Resorcinsulfosäuren in Trinitroresorcin (Styphninsäure) über, welche im D. R.-P. Nr. 76511 (J. Hauff) als rauchloses Pulver empfohlen wird.

Beim Schmelzen von Resorcin mit einem grossen Ueberschuss von Natronhydrat entstehen beträchtliche Mengen (60 bis 70 Proc.) Phloroglucin neben wenig (2 bis 3 Proc.) Brenzcatechin und Diresorcin (1,5 Proc.). Wird Resorcin mit Phtalsäureanhydrid bis auf ca. 200° erhitzt, so bildet sich Fluoresceïn. Diese Reaction ist zum Nachweis kleiner Mengen Resorcin sehr geeignet, da eine alkalische Lösung von Fluoresceïn noch in sehr starker Verdünnung eine gelbgrüne Fluorescenz zeigt. Wird Resorcin mit Chlorcalciumanilin auf 260 bis 280° erhitzt, so entsteht das bei 82° schmelzende *m*-Oxydiphenylamin.

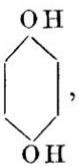
Salpetrige Säure liefert in wässeriger Lösung Dinitrosoresorcin (Solidgrün). Salzsäure und Aceton liefern mit Resorcin das in kleinen Prismen krystallisirende Acetonresorcin.

Handelsproduct. Das im Handel vorkommende Resorcin ist ziemlich rein. Je besser es ist, desto weniger ist es gefärbt und desto länger hält es sich in diesem Zustande. Es soll den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich in Aether ohne Rückstand lösen. Phenol oder anorganische Bestandtheile dürfen nur in Spuren vorhanden sein. Ausserdem ist eine Wasserbestimmung (durch Trocknen über Schwefelsäure) zu machen. Zuweilen findet man in ihm kleine Mengen von Thioresorcin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]SH\\[3]SH\end{matrix}\right.$ (Schmelzp. 27°, Siedep. 245°), welches von der Einwirkung des Wasserstoffs *in statu*

nascendi auf Benzoldisulfosäure herrührt. Das Thioresorcin findet sich in dem zwischen 240 bis 250° siedenden Antheil und wird aus der wässerigen Lösung desselben durch Bleizucker als gelbe Bleiverbindung gefällt. Es besitzt einen charakteristischen, mercaptanartigen Geruch (Nölting).

Zur Bestimmung des Resorcins empfiehlt Degener folgende titrimetrische Methode. Man lässt zu der mit einer genügenden Menge Jodkalium und Alkali versetzten, sehr verdünnten Resorcinlösung Chlorkalk in geringem Ueberschuss fliessen; dann fügt man vorsichtig verdünnte Salzsäure hinzu und lässt nun rasch unterschwefligsaures Natron bis zur Entfärbung dazu laufen. Mit Jodkalium wird der Ueberschuss des letzteren nach Zusatz von Stärkekleister zurücktitrirt. Aus der klaren Flüssigkeit setzt sich hierbei ein rosarother bis weisser, flockiger Niederschlag von Trijodresorcin ab. Sämmtliche Lösungen müssen stark verdünnt sein.

Anwendung. Die Hauptmenge des technisch dargestellten Resorcins dient zur Bereitung von Fluoresceïn, resp. der daraus dargestellten Farbstoffe. Seltener wird es zur Fabrikation von Azofarbstoffen verwendet. In neuerer Zeit hat man auch begonnen, das Resorcin in der Medicin an Stelle des giftigen Phenols oder der Salicylsäure (z. B. bei Hautkrankheiten und Magenkatarrhen) einzuführen. Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass nach Brieger die Giftigkeit der drei Isomeren in der Reihenfolge Brenzcatechin, Hydrochinon, Resorcin abnimmt. Brenzcatechin wirkt ungefähr so stark wie Phenol, es verhindert ebenso wie Hydrochinon in 1 procentiger Lösung die Eiweissfäulniss, Resorcin nicht; auf die Alkoholgährung wirken alle drei hemmend.

Hydrochinon: 

,

wird durch Reduction von Chinon: $C_6H_4O_2$, mit schwefliger Säure dargestellt. Es bildet sich auch nach D. R.-P. Nr. 81068 (E. Schering) durch Oxydation von Phenol mit Persulfat und Zersetzung des so erhaltenen Körpers $C_6H_4(OH)O.SO_3H$ (Oxyphenylschwefelsäure) durch Säure.

Darstellung. a) Chinon. 1 Thl. Anilin wird in 30 Thln. Wasser und 8 Thln. Schwefelsaure gelöst und das sorgfaltig abgekühlte Gemisch nach und nach mit $3^1/_2$ Thln. fein gepulvertem Kaliumdichromat unter gutem Umschutteln versetzt. Man lässt dann einige Stunden bei gewöhnlicher

Temperatur stehen; hierauf wird das Chinon durch mehrmaliges Ausschutteln mit Aether und Abdestilliren des Lösungsmittels erhalten. Die Ausbeute beträgt 40 bis 50 Proc. von dem angewandten Anilin (Nietzki). A. Seyda empfahl 1 Thl. Anilin in 8 Thln. Schwefelsaure und 10 Thln. Wasser zu losen und die erkaltete Lösung allmählich mit einer Lösung von $3^1/_2$ Thln. Kaliumdichromat in 20 Thln. Wasser zu versetzen. Man lässt hierauf 12 Stunden stehen und extrahirt dann zweimal das Chinon mit Aether. Die Ausbeute betragt 60 Proc. von dem Anilin.

b) Hydrochinon. Nach der Oxydation des Anilinsulfats wird schweflige Saure eingeleitet und darauf das gebildete Hydrochinon mit Aether extrahirt.

Das Hydrochinon ist ziemlich (in 17 Thln. bei 15°) in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol löslich und bildet farblose, bei 169° schmelzende Prismen. Durch Oxydationsmittel wird es in Chinon verwandelt. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure geht es in Chinizarin über.

Es dient in der Photographie als Entwickler, in der Medicin als antipyretisches und antifermatives Mittel.

Nitroderivate des Phenols und der Kresole.

Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol bildet sich ein Gemenge von etwa gleichen Theilen Ortho- und Paranitrophenol. Das letztere soll sich nach Goldstein um so reichlicher bilden, je niedriger die Temperatur ist, während bei höherer Temperatur reichlich *o*-Nitrophenol entsteht. Die dritte (Meta-) Modification des Nitrophenols entsteht beim Kochen der Diazoverbindung des Metanitranilins mit Wasser.

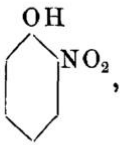
		Constitution				Schmelzpunkt	Nitroanisole	
		OH	NO_2	NO_2	NO_2	Grad	Schmelzp. Grad	Siedep. Grad
Mononitrophenole	Ortho- . .	1	2	—	—	45	9	276
	Meta- . .	1	3	—	—	96	38	258
	Para- . .	1	4	—	—	114	51	260
Dinitrophenole	α-	1	2	4	—	114	88	—
	β-	1	2	6	—	64	118	—
	γ-	1	3	6	—	104	96	uber 360
	δ-	1	3	4	—	134	70	—
	ε- . . .	1	3	2	—	144	118	—
Trinitrophenole	α-	1	2	4	6	123	65	—
	β-	1	3	4	6	96	—	—
	γ-	1	3	2	6	118	—	—

Beim Behandeln mit Salpetersäure liefern:

Paranitrophenol
Orthonitrophenol — α-Dinitrophenol, β-Dinitrophenol — α-Trinitrophenol (Pikrinsäure),

Metanitrophenol — γ-Dinitrophenol, δ-Dinitrophenol, ε-Dinitrophenol — β-Trinitrophenol, γ-Trinitrophenol — Styphninsäure.

Die nebenstehende Tabelle enthält die Schmelzpunkte der hier erwahnten Nitrophenole und die Schmelzpunkte und Siedepunkte ihrer Methyläther (Anisole).

o-Nitrophenol: 

,

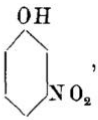
entsteht bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol neben der isomeren Paramodification und wird von derselben durch Destillation mit Wasserdampf getrennt, wobei das nicht flüchtige *p*-Nitrophenol zurückbleibt. Es bildet sich auch durch Kochen von *o*-Dinitrobenzol, *o*-Bromnitrobenzol oder *o*-Chlornitrobenzol mit verdünnten Alkalien und beim Erhitzen von *o*-Nitroparaphenolsulfosäure mit Wasserdampf bei 150° (D. R.-P. Nr. 43515 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.).

Darstellung von *o*- und *p*-Nitrophenol. Zur Anwendung kommen auf 1 Thl. Phenol 2 Thle. käufliche Salpetersäure vom spec. Gew. 1,38 und 4 Thle. Wasser. Das Phenol wird mit etwas Wasser verflüssigt und in die ca. 8° warme Mischung der Salpetersäure mit 3 Thln. Wasser einlaufen gelassen. Der 4. Theil Wasser wird in Form von Eisstücken nach Bedürfniss so hinzugefugt, dass die Temperatur nicht uber 35° steigt. Nach dem Eintragen des Phenols lässt man das Gemenge eine bis zwei Stunden stehen, hebert die uber dem schwarzen Oele stehende Flüssigkeit ab und wascht das Oel mehrmals tüchtig mit Wasser. Dann wird mit viel Wasser versetzt und das *o*-Nitrophenol mit indirectem Dampf abgetrieben. Das so gewonnene rohe Nitrophenol muss noch einmal mit Wasserdampf destillirt werden, da es immer noch etwas Phenol enthält, welches nach dem Nitrophenol übergeht und das letztere verflussigt.

Die Ausbeute beträgt 36 bis 44 Proc. *o*-Nitrophenol von dem angewandten Phenol. Im Rückstande bleibt das *p*-Nitrophenol.

Das *o*-Nitrophenol ist wenig in kaltem, besser in heissem Wasser, leicht in Alkohol oder Aether löslich und krystallisirt in langen, hellgelben Nadeln von eigenthümlichem, penetrantem Geruch, welche bei 45° schmelzen. Es siedet ohne Zersetzung bei 214°. Sein spec. Gew. ist 1,443 bis 1,451. Es bildet gut krystallisirende Salze, welche meistens eine scharlachrothe Farbe besitzen. Der Methyl-

äther (*o*-Nitroanisol): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]O.CH_3\\[2]NO_2\end{matrix}\right.$, welcher durch Erhitzen von *o*-Nitrophenolkalium mit Chlormethyl, Jodmethyl oder methylschwefelsaurem Kali dargestellt wird, schmilzt bei 9° und siedet bei 276°. Der in analoger Weise dargestellte Aethyläther (*o*-Nitrophenetol): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]O.C_2H_5\\[2]NO_2\end{matrix}\right.$, destillirt bei 268°.

m-Nitrophenol:  ,

wurde von Bantlin durch Kochen von schwefelsaurem *m*-Diazonitrobenzol mit Wasser erhalten. Man wendet bei der Darstellung eine verdünnte, stark saure Lösung an und extrahirt nach beendigter Reaction die vorher abgekuhlte Flüssigkeit mit Aether. Das *m*-Nitrophenol geht in die ätherische Lösung und krystallisirt nach dem Verjagen des Aethers in dicken, gelben, bei 96° schmelzenden Krystallen. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem Wasser leichter, in Alkohol oder Aether leicht loslich. Mit Wasserdampf ist es nicht fluchtig. Die Salze besitzen eine gelbe bis orangerothe Farbe. Der Methyläther (*m*-Nitroanisol): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]O.CH_3\\[3]NO_2\end{matrix}\right.$, siedet bei 258° und krystallisirt aus Alkohol in flachen, bei 38° schmelzenden Nadeln. Der Aethylather (*m*-Nitrophenetol): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]O.C_2H_5\\[3]NO_2\end{matrix}\right.$, schmilzt bei 34° und siedet bei 264°.

p-Nitrophenol: ,

wird, wie bereits oben angegeben wurde, neben *o*-Nitrophenol bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol erhalten. Es entsteht auch, in ganz analoger Weise wie die isomere Orthomodification, beim Kochen von *p*-Nitrochlorbenzol oder *p*-Nitrobrombenzol oder auch von *p*-Nitranilin mit Natronlauge.

Die Darstellung ist bereits oben bei dem *o*-Nitrophenol beschrieben worden. Um es aus dem schwarzen Ruckstande zu extrahiren, welcher nach dem Ablassen des *o*-Nitrophenols bleibt, kocht man diesen Rückstand wiederholt mit Wasser aus, filtrirt und lasst das *p*-Nitrophenol auskrystallisiren. Die Mutterlaugen werden eingedampft und liefern neue Mengen der Verbindung. Salkowski kocht das rohe *p*-Nitrophenol mit Wasser, filtrirt, wenn die Flüssigkeit lauwarm geworden ist, erhitzt dann zum Kochen und setzt so lange Sodalosung hinzu, als noch Aufbrausen erfolgt. Beim Eindampfen krystallisirt das saure Natronsalz des *p*-Nitrophenols aus.

Es ist ziemlich in Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in langen, fast farblosen, bei 114° schmelzenden Nadeln.

Unter Wasser schmilzt es bereits bei 48°. Es siedet fast unzersetzt. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig (Unterschied von *o*-Nitrophenol). Die Salze sind gelb gefärbt. Das neutrale Natronsalz ist in Natronlauge unlöslich. Der Methyläther (*p*-Nitroanisol): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]O.CH_3\\[4]NO_2\end{matrix}\right.$, schmilzt bei 51° und siedet bei 260°, der Aethyläther (*p*-Nitrophenetol): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]O.C_2H_5\\[4]NO_2\end{matrix}\right.$, schmilzt bei 58° und destillirt bei 283°.

Dinitrophenol:

.

Von den sechs der Theorie nach möglichen Isomeren (vergl. S. 150) kommt nur die α-Verbindung in Betracht.

Darstellung. Nach Reverdin und de la Harpe[1]) giebt man 200 Thle. Phenol in 400 Thle. auf 110° erhitzte Schwefelsäure von 66° B. und erhitzt dann noch fünf Stunden auf 130 bis 140°. Das Reactionsproduct wird dann mit 600 Thln. Wasser übergossen und dann allmahlich mit einer Mischung von 800 Thln. Salpetersäure von 36° B. und 575 Thln. Wasser (d. h. mit 1375 Thln. Salpetersaure von 1,197 spec. Gew.) versetzt, wobei man Sorge tragt, dass die Temperatur nicht uber 45 bis 50° steigt. Man lässt die Mischung bei gewohnlicher Temperatur 24 Stunden stehen. Danach wird drei Tage auf dem Wasserbade langsam steigend erhitzt, erkalten gelassen und filtrirt. Das Product, welches sich in Form eines Krystallkuchens absetzt, besteht fast ausschliesslich aus reinem Dinitrophenol. Zur vollständigen Reinigung wird es zweimal mit 2000 Thln. Wasser gekocht. Man erhalt auf diese Weise 100 Thle. Dinitrophenol. Die Mutterlaugen enthalten immer Pikrinsaure, welche ziemlich schwer vollstandig von Dinitrophenol zu befreien ist. Man kann diese Mutterlaugen auf dem Wasserbade bis zur Endreaction abdampfen, um alles Dinitrophenol in Pikrinsäure umzuwandeln.

Das α-Dinitrophenol ist in 197 Thln. Wasser von 18° und in 21 Thln. siedendem Wasser löslich. Aus Wasser krystallisirt es in schwach gelblichen, rechtwinkeligen Tafeln, welche bei 114° schmelzen. In heissem Alkohol und Aether ist es leicht löslich, von kaltem Alkohol wird es kaum gelöst. Durch heisse Salpetersäure wird es in Pikrinsäure (vergl. Nitrofarbstoffe) umgewandelt. Schwefelammonium reducirt es zu Nitroamidophenol, durch Zinn und Salzsäure wird es zu Diamidophenol verwandelt, welches als photographischer Entwickler (Amidol) Verwendung findet.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in gelben Nadeln, welche in Wasser und Alkohol wenig loslich sind. Das Natriumsalz: $C_6H_3(NO_2)_2O.Na + H_2O$,

[1]) Chem.-Ztg. 1892, S. 45.

und das Kaliumsalz: $C_6H_3(NO_2)_2O.K + H_2O$, krystallisiren in gelben Nadeln.

Dinitrokresol: $C_6H_2(NO_2)_2CH_3.OH$.

Unter den Namen Victoriagelb, Victoriaorange, Goldgelb, Safransurrogat, Anilinorange, Jaune anglais etc. kamen früher Farbstoffe in den Handel, welche im Wesentlichen aus dem Kaliumsalz oder Ammoniaksalz eines Dinitrokresols bestanden. Sie wurden entweder aus Toluidin oder aus Kresolsulfosäure und concentrirter Salpetersäure dargestellt und enthielten, je nachdem das angewendete Toluidin reicher an *o*- oder *p*-Toluidin, resp. das Kresol reicher an *o*- oder *p*-Kresol war, mehr oder weniger das Kalisalz des Dinitro-*o*-kresols (Schmelzp. 86°) (Victoriagelb) oder Dinitro-*p*-kresols (Schmelzp. 84°) (Safransurrogat).

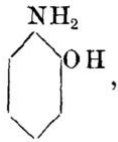
Darstellung. a) 500 g Kresol von dem spec. Gew. 1,04 und einem wesentlich bei 195° liegenden Siedepunkt werden etwa acht Stunden mit 1500 g Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wird das Product in Wasser gegossen und zunächst mit ca. 200 g Witherit in das Barytsalz, letzteres dann mit 400 g Soda in das Natronsalz der Kresolsulfosäure übergeführt. Von dem gut getrockneten Natronsalz wird je 1 kg in 3 kg Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. rasch eingetragen, damit die Reaction energisch verlaufe, weil sich sonst Mononitroverbindungen bilden. Man giesst in Wasser und neutralisirt mit Potasche, wobei das Kalisalz des Dinitrokresols auskrystallisirt. b) Salpetersaures *o*-Toluidin wird diazotirt und die Diazoverbindung in eine bis zum Kochen erhitzte Salpetersaure einfliessen gelassen. Unter heftiger Reaction entweichen Stickstoff und Untersalpetersäure, wahrend Dinitrokresol sich ausscheidet, welches umkrystallisirt lange, gelbe Nadeln bildet. Das durch Sattigen mit Kaliumcarbonat erhaltene Kalisalz bildet orangerothe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle.

Das Kalisalz (Krystalle) verpufft beim Erhitzen, das Ammoniaksalz verbrennt ohne Verpuffung. Beide Salze lösen sich in Wasser und Alkohol mit orangegelber Farbe.

Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung scheidet sich die freie Säure in hellgelben Nadeln aus. Alkalien bewirken in der Lösung keine Veränderung, mit Cyankalium entsteht eine Substanz, welche der Isopurpursäure ähnlich ist. Wolle oder Seide werden orange gefärbt, jedoch ist die Farbe so wenig haltbar, dass sie schon durch heisses Wasser der Faser entzogen wird. Daher fand der Farbstoff in der Zeugfärberei wenig Anwendung und wurde mehr zum Färben von Lebensmitteln, wie Likören, Butter, Käse, Nudeln etc., benutzt.

Neuerdings wird das Dinitro-*o*-kresolkalium unter dem Namen Antinonnin (D. R.-P. Nr. 66180, 72097, 72991 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.) als Mittel zur Vertilgung von schädlichen Thieren und Pilzen (Hausschwamm) mit oder ohne Zusatz von Seife verwendet.

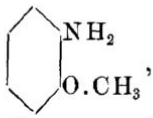
Amidophenole.

o-Amidophenol:  ,

wird durch Reduction von *o*-Nitrophenol dargestellt.

Darstellung. 50 g feingeriebenes *o*-Nitrophenol wird in 300 ccm Ammoniak eingetragen; es bildet sich das schwer lösliche Ammoniaksalz. Durch Einleiten von H_2S geht die Reaction sehr heftig vor sich. Die Flussigkeit erwarmt sich stark und das Ammonnitrophenolat lost sich vollstandig auf. Hierauf wird das Einleiten des H_2S noch eine Zeit lang fortgesetzt, dann das Ammonsulfid abdestillirt. Der Ruckstand wird in einer Schale vollständig abgedampft. Er besteht aus *o*-Amidophenol und Schwefel. Aus demselben zieht man mit heissem Wasser die Base aus; sie krystallisirt beim Erkalten der heissen, wasserigen Lösung zum grossten Theil aus. Die Mutterlauge versetzt man mit Salzsaure, verdampft und gewinnt so den Rest des Amidophenols als salzsaures Salz.

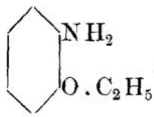
Schmelzp. 170°; durch Oxydation mit rothem Blutlaugensalz entsteht ein schwach basischer Körper: $C_{24}H_{10}N_3O_2$, welcher in granatrothen Nadeln sublimirt.

o-Anisidin:  ,

wird durch Reduction von *o*-Nitrophenolmethyläther oder durch Erhitzen von *o*-Amidophenol mit methylschwefelsaurem Kali dargestellt.

Darstellung. 1 Mol. *o*-Amidophenol, 2 Mol. methylschwefelsaures Kali und 2 Mol. Kalihydrat in nicht zu verdunnter wasseriger Losung werden acht bis zehn Stunden im Autoclaven auf 170° erhitzt. Beim nachherigen Abtreiben im Dampfstrome verfluchtigen sich aus dem Inhalt des Autoclaven 70 Proc. der theoretischen Menge des Anisidins.

Bei 226,5° (bei 734 mm) siedendes Oel. Die Acetylverbindung schmilzt bei 84°.

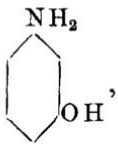
o-Phenetidin:  ,

wird durch Reduction von *o*-Nitrophenetol dargestellt.

Darstellung. Zur Reduction dient z. B. Zinkstaub und Schwefelsaure und kann man dabei in folgender Weise verfahren. 100 g Nitrophenetol werden mit 200 g Zinkstaub zu einem Brei angerührt und letzterer allmählich in kleinen Portionen in eine Mischung von 300 g concentrirter

Schwefelsaure und 700 g Wasser eingetragen. Die Reaction wird durch Zusatz einiger Tropfen Kupfervitriollösung und durch häufiges Schutteln beschleunigt. Der Zusatz von neuen Portionen Brei geschieht, sobald die Farbung der Flussigkeit aus Braun in Grun umschlägt. Nach drei Stunden ist die Reaction zu Ende. Man lässt unter öfterem Schütteln noch langere Zeit stehen. Die Flüssigkeit wird sodann durch ein Wollfilter filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und der überschüssige Zinkstaub gepresst. Das Filtrat wird mit Natronlauge ubersättigt, das Phenetidin mit Wasserdampf übergetrieben und destillirt. Ausbeute 50 g *o*-Phenetidin.

Bei 228 bis 229° siedendes Oel.

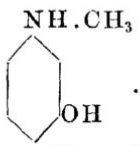
m-Amidophenol: 

,

entsteht beim Reduciren von *m*-Nitrophenol (Bantlin), beim Schmelzen von *m*-Sulfanilsäure mit Aetznatron (D. R.-P. Nr. 44792), beim Erhitzen von Resorcin mit Ammoniak (D. R.-P. Nr. 49060) und kann nach D. R.-P. Nr. 77131 auch in der Weise dargestellt werden, dass man *m*-Phenylendiamin in Phenylenoxaminsäure überführt, diese nach dem Diazotiren in *m*-Oxyphenylenoxaminsäure verwandelt und letztere unter Abspaltung von Oxalsäure zerlegt.

Darstellung aus Resorcin (nach D. R.-P. Nr. 49060). 10 kg Resorcin werden mit 6 kg Salmiak und 20 kg Ammoniak von ca. 10 Proc. etwa 12 Stunden auf ca. 200° im Autoclaven erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse angesäuert und etwa unverändertes Resorcin mit Aether oder anderen geeigneten Extractionsmitteln extrahirt. Die wasserige Flüssigkeit liefert alsdann nach dem Sattigen mit Soda und ungenügendem Eindampfen das gebildete *m*-Amidophenol in krystallisirtem Zustande.

Das *m*-Amidophenol krystallisirt aus Wasser, in welchem es in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, in harten, fast weissen Krystallen, welche nicht ganz scharf bei 120° C. schmelzen. Es ist schwer löslich in Benzol und Ligroïn, leicht löslich in Spiritus, Amylalkohol, Aether, bildet leicht übersättigte Lösungen und ist vollkommen luftbeständig (vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 2101 und D. R.-P. Nr. 44792).

Monomethyl-*m*-amidophenol: 

.

Die Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers sind im D. R.-P. Nr. 48151 der Badischen Anilin- und Sodafabrik beschrieben.

Darstellung. Als Ausgangsmaterial dient die monomethylirte Amidobenzolsulfosäure, sei dieselbe dargestellt durch Methylirung der metanil-

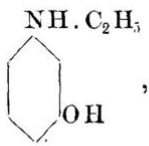
sauren Salze mit Halogenalkylen unter Druck oder durch directe Sulfurirung von Monomethylanilin mit rauchender Schwefelsäure.

Man trägt z. B. 10 kg Monomethylanilin ein in 20 kg rauchende Schwefelsäure von 33 Proc. Anhydridgehalt mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht uber 60° steigt, und giebt hierauf ebenfalls unter Abkühlung 30 kg Schwefelsaure von 75 Proc. Anhydridgehalt zu. Man lässt bei einer Temperatur von ca. 40° stehen, bis sich eine Probe in alkalischem Wasser klar löst, giesst dann in Wasser und verarbeitet in ublicher Weise auf die Natronsalze.

Das trockene Natronsalz wird sodann in folgender Weise in Monomethylmetaamidophenol umgewandelt.

10 kg des Natronsalzes werden mit 25 kg Kalihydrat während ungefahr 10 Stunden bei 200 bis 220° zweckmässig unter Luftabschluss verschmolzen, die Schmelze in Wasser gelost, mit Salzsaure angesauert und filtrirt.

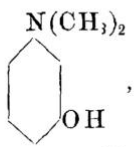
Nach dem Uebersattigen mit Soda wird das Monomethyl-*m*-amidophenol mit Aether oder Benzol ausgeschuttelt und hinterbleibt nach dem Abtreiben des Losungsmittels als ein zahflussiges Oel, welches sich in kaltem Wasser wenig, in Alkohol, Benzol und Aether sehr leicht, in Ligroïn kaum löst. Von Sauren, sowie von kaustischen Alkalien wird es leicht aufgenommen. Mit Essigsaureanhydrid reagirt es unter starker Erhitzung und liefert mit Phtalsäureanhydrid symmetrisches Dimethylrhodamin.

Monoäthyl-*m*-amidophenol: 

,

wird nach D. R.-P. Nr. 48151 in analoger Weise aus monoäthylirter *m*-Amidobenzolsulfosäure wie die Methylverbindung dargestellt.

Es krystallisirt aus einem Gemenge von Benzol und Ligroïn in farblosen, fadenförmigen, bei 62° schmelzenden Krystallen.

Dimethyl-*m*-amidophenol: 

,

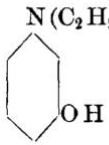
wird durch Verschmelzen von *m*-Dimethylanilinsulfosäure mit Aetzkali oder Aetznatron erhalten (D. R.-P. Nr. 44792). Es entsteht auch durch Erhitzen von Resorcin mit Dimethylamin (D. R.-P. Nr. 49060).

Darstellung. a) Aus Dimethylanilinsulfosaure, analog dem Monomethyl-*m*-amidophenol (s. S. 156).

b) Aus Resorcin. 55 kg Resorcin werden mit 40 kg salzsaurem Dimethylamin und 200 kg einer 10 proc. Dimethylaminlosung wahrend etwa 12 Stunden im Autoclaven auf ca. 200° C. erhitzt. Nach dem Erkalten säuert man das Reactionsproduct mit Salzsäure stark an, extrahirt unverandertes Resorcin mit Aether etc., übersättigt hierauf mit Soda und extrahirt mit Aether das abgeschiedene Dimethyl-*m*-amidophenol.

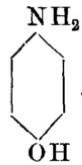
Dasselbe ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Sprit, Aether, Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Wird durch Krystallisation aus Benzol, Ligroïn gereinigt und so in Form von prächtigen Krystallbüscheln erhalten, welche scharf bei 87° schmelzen. Ist gleichzeitig sauer und basisch, und löst sich in Folge dessen sowohl in Lauge als auch in verdünnter Salzsäure auf. Aus alkalischer Lösung kann es durch Kohlensäure oder Essigsäure, aus saurer Lösung durch Soda oder Natriumacetat gefällt werden (vergl. D. R.-P. Nr. 44002 und 44792).

In analoger Weise wird das Diäthyl-*m*-amidophenol:



, dargestellt.

p-Amidophenol:



,

Schmelzp. 184°, wird durch Reduction von *p*-Nitrophenol mit Eisen, Eisenchlorür und Salzsäure und Versetzen der kochenden Lösung mit Soda zur Abscheidung des Eisens dargestellt. Beim Filtriren geht das Amidophenol in das Filtrat über.

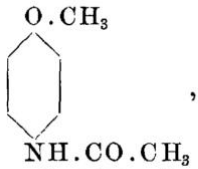
Taeuber empfiehlt in seinem D. R.-P. Nr. 82426 das *p*-Amidophenol durch Reduction von Dioxyazobenzol (*p*-Azophenol) herzustellen, welches durch Verschmelzen des aus Sulfanilsäure und Phenol erhaltenen Sulfanilsäureazophenols mit Kali entsteht.

Durch Einwirkung von Eisessig und Chlorzink auf *p*-Acetamidophenol und Phenol entsteht der bei 160° unter Zersetzung schmelzende Acetophenonacetylparamidophenoläther, welcher unter dem Namen Hypnoacetin als Hypnoticum und Antithermicum in den Handel kommt. Wird *p*-Amidophenol mit Chlorkohlensäureäthylester behandelt, so entsteht *p*-Oxyphenylurethan, woraus durch Acetyliren mit Natriumacetat und Eisessig das als Antineuralgicum in den Handel kommende Neurodin (D. R.-P. Nr. 69328 und 73285 von Merck) dargestellt wird. Dasselbe bildet bei 87° schmelzende Krystalle, welche in 1500 Thln. Wasser von 17° und 140 Thln. Wasser von 100° löslich sind.

Nitro-*p*-anisidin: $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\O.CH_3\\NH_2\end{cases}$.

Darstellung. (Nach D. R.-P. Nr. 72173.) 12,3 Gewthle. Benzyliden-*p*-anisidin werden in 50 Gewthln. concentrirter Schwefelsaure gelost und

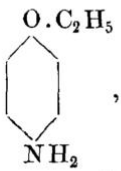
10,1 Gewthle. feingepulverter Kalisalpeter allmählich eingetragen. Die Temperatur hält man zweckmassig unter 15°. Nach kurzem Stehen mischt man mit dem gleichen Volumen Wasser und treibt den Benzaldehyd mit einem Dampfstrom uber; die rückständige Losung erstarrt beim Erkalten zu einem weissen Krystallbrei, der das schwer lösliche Sulfat der Nitrobase darstellt. Die aus diesem Salz in bekannter Weise isolirte freie Base stellt, aus Alkohol krystallisirt, rothe Nadeln vom Schmelzp. 60° dar.

Methacetin, *p*-Acetanisidin: 

,

durch Acetyliren von *p*-Anisidin dargestellt, bildet farblose, geruchlose und fast geschmacklose, bei 127° schmelzende Blättchen, welche in 526 Thln. Wasser von 15° und 12 Thln. kochendem Wasser löslich sind.

Dient als Antipyreticum und Antineuralgicum.

p-Phenetidin: 

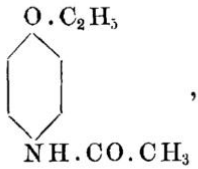
,

wird durch Reduction von *p*-Nitrophenetol dargestellt und bildet eine bei 244° siedende Flüssigkeit.

Das *p*-Phenetidin ist das Ausgangsmaterial für eine grössere Anzahl von Medikamenten. Ameisensäureäther liefert nach D. R.-P. Nr. 49075 (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.) das antiseptisch wirkende, bei 69° schmelzende Formphenetidid: $C_6H_4(OC_2H_5)NH.COH$, mit Eisessig wird das viel angewendete Phenacetin (s. u.) erhalten. Milchsäure bildet nach D. R.-P. Nr. 70250 und dessen Zusätzen Nr. 81539, 85212 und 90595 (Boehringer) das bei 118° schmelzende Lactophenin. Beim Erhitzen mit Citronensäure entsteht je nach den Bedingungen die bei 72° schmelzende Monophenetidincitronensäure (Apolysin) oder die bei 179° schmelzende Diphenitidincitronensäure, welche gleichzeitig antipyretisch und anregend wirken. Citronensaures *p*-Phenetidin wurde unter dem Namen Malarin[1]) in den Handel gebracht. Unter derselben Bezeichnung wird auch das durch Erhitzen von *p*-Phenetidin mit Acetophenon entstehende, bei 88° schmelzende Acetophenonphenetidid (D. R.-P. Nr. 87807, Valentiner und Schwarz) verkauft. Malakin ist das aus *p*-Phenetidin und

[1]) Vergl. E. Erdmann, Pharm. Ztg. 1898, Nr. 14 u. 26.

Salicylaldehyd entstehende, bei 92° schmelzende, gegen Gelenkrheumatismus empfohlene Salicyliden-*p*-phenetidin. Vanillin liefert mit *p*-Phenetidin das analoge, bei 97° schmelzende Vanillin-*p*-Phenetidid (D. R.-P. Nr. 91171 von Goldschmidt), welches als Antineuralgicum und Hypnoticum Verwendung findet.

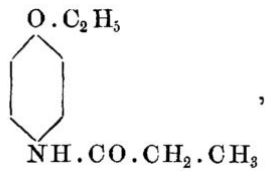
Phenacetin: 

,

wird durch Behandeln von *p*-Phenetidin mit Eisessig dargestellt und bildet farblose, glänzende, bei 135° schmelzende Krystalle. Es ist in 80 Thln. kochendem und 1500 Thln. kaltem Wasser, in 2 Thln. kochendem und 16 Thln. kaltem Alkohol löslich.

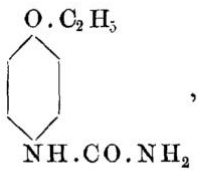
Verwendung findet es als Antipyreticum und Antineuralgicum bei Gelenkrheumatismus und Kopfschmerzen.

Wird eine Lösung von Phenacetin in Xylol mit Natrium und darauf mit Jodmethyl behandelt, so entsteht das bei 40° schmelzende Methylphenacetin (D. R.-P. Nr. 53753, 54990), welches hypnotisch wirken soll. Jodkalium liefert in einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Phenacetin das gegen Gelenkrheumatismus empfohlene Jodophenin, welches ein braunes, bei 131° schmelzendes Pulver bildet.

Propionyl-*p*-phenetidin: 

,

entsteht beim Erhitzen von *p*-Phenetidin mit Propionsäure und wird unter dem Namen Triphenin als Antipyreticum und Antineuralgicum in den Handel gebracht. Es bildet farblose, bei 120° schmelzende Krystalle, welche in 2000 Thln. Wasser löslich sind.

Dulcin: 

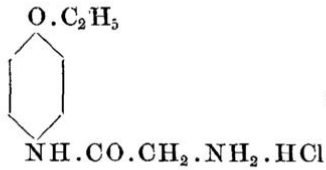
,

auch Sucrol genannt, ist *p*-Phenetolcarbamid und entsteht nach D. R.-P. Nr. 63485, 76596, 77920 und 79718 (Riedel) durch

Einwirkung von *p*-Phenetidin auf Harnstoff oder durch Einwirkung von 1 Mol. *p*-Phenetidin auf 2 Mol. Kohlenoxychlorid und Behandeln des gebildeten Phenetidinkohlenoxychlorids mit Ammoniak oder beim Erhitzen von symmetrischem Diparaphenetolcarbamid mit Harnstoff.

Farblose, bei 173 bis 174° schmelzende, in 800 Thln. Wasser von 15° und 55 Thln. Wasser von 100° lösliche Nadeln, deren Lösungen einen sehr süssen Geschmack besitzen.

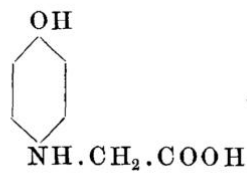
Wird als Ersatzmittel von Zucker und Saccharin empfohlen.

Phenocoll: 

,

wird durch Einwirkung von Amidoessigsäuremethyl- oder -äthyläther oder Glycocollamid auf Phenetidin oder durch Zersetzung des aus Chloracetylchlorid mit Phenetidin dargestellten Monochloracetparaphenetidins mit Ammoniak erhalten und bildet ein weisses, krystallinisches, in 16 Thln. Wasser lösliches Pulver. Es dient als Antipyreticum. (D. R.-P. Nr. 59121, Schering.)

Chlorkohlensäureäthylester liefert mit *p*-Phenetidin das *p*-Aethoxyphenylurethan, woraus durch Acetyliren das Acetyläthoxyphenylurethan erhalten wird (D. R.-P. Nr. 69328 und 73285 von E. Merck), welches farblose, bei 86 bis 88° schmelzende Blättchen bildet und unter dem Namen Thermodin als Antipyreticum und Antineuralgicum in den Handel kommt.

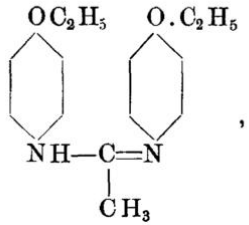
p-Oxyphenylglycin[1]): 

,

wird beim einstündigen Erhitzen einer Lösung von *p*-Amidophenol (50 g) mit Chloressigsäure (22 g) in $1^1/_2$ Liter Wasser neben salzsaurem *p*-Amidophenol erhalten. Beim Erkalten krystallisirt das Oxyphenylglycin in Blättchen aus (Ausbeute 23 g = 60 Proc. der Theorie).

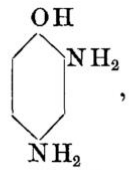
---

[1]) Vater, J. prakt. Chem. 29, 291.

Holocaïn: 

,

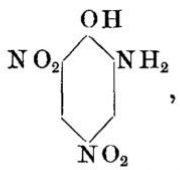
ist das salzsaure Salz des *p*-Diäthoxyäthenyldiphenylamidins. Die Base wird nach D. R.-P. Nr. 79868 (Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning) durch Einwirkung von Phenacetin auf *p*-Phenetidin dargestellt und bildet farblose, bei 121° schmelzende Krystalle. Wird als Anästheticum bei Augenoperationen verwendet.

Diamidophenol: 

,

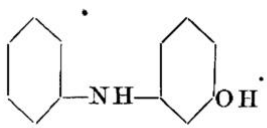
wird durch Reduction von α-Dinitrophenol mit Zinnchlorür und Salzsäure dargestellt. Das schwefelsaure Salz findet unter dem Namen Amidol als Entwickler in der Photographie Verwendung.

Die Diacetylverbindung ist von Traub und Pertsch im D. R.-P. Nr. 77272 als Antipyreticum empfohlen worden.

Pikraminsäure: 

,

entsteht durch Reduction von Pikrinsäure mit Schwefelammonium. Um sie darzustellen, verdampft man eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure mit überschüssigem Schwefelammonium. Der dabei erhaltene Rückstand wird mit heissem Wasser aufgenommen und die Lösung nach dem Filtriren mit Essigsäure versetzt. Sie ist leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in rothen, bei 165° schmelzenden Nadeln.

m-Oxydiphenylamin: 

.

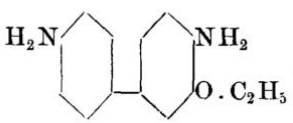
Darstellung. *m*-Oxydiphenylamin wird durch Erhitzen von Resorcin mit Anilin und salzsaurem Anilin dargestellt, wobei man auf 1 Thl. Resorcin circa 2 Thle. Anilin und fast ebenso viel Anilinsalz verwendet und die

Schmelze etwa sechs Stunden bei 180° halt. Dabei entweicht Anilin und Wasser. Nach beendigter Reaction wird die Schmelze in verdunnte Salzsäure gegossen, nach dem Erkalten die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt, in verdunnter Natronlauge gelost und aus der Losung das *m*-Oxydiphenylamin mit Salzsäure ausgefallt.

Das *m*-Oxydiphenylamin wird leicht von Holzgeist, Weingeist, Aether, Aceton oder Benzol, wenig von Ligroin gelöst. Es ist in viel heissem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten in kleinen, glänzenden Blättchen, welche bei 82° schmelzen. Bei 340° destillirt es unzersetzt. Bei der Destillation über erhitzten Zinkstaub geht es in Diphenylamin über. Daneben entsteht etwas Anilin. Wird das *m*-Oxydiphenylamin mit Anilin bei Gegenwart von Chlorzink oder Chlorcalcium erhitzt, so entsteht Diphenyl-*m*-phenylendiamin.

Beim Kochen von Metoxydiphenylamin mit Natronlauge und Schwefel entsteht Thioxydiphenylamin, welches sich auf Zusatz von Salmiak zum Reactionsproduct abscheidet. Es bildet ein gelbes, geruchloses und geschmackloses Pulver, welches bei 155° schmilzt, und kommt unter dem Namen Sulfaminol als Ersatz für Jodoform in den Handel.

Salze. Das *m*-Oxydiphenylamin verhält sich sowohl wie eine Saure als auch wie eine Base und liefert mit Basen und Sauren Salze. Beim Auflösen in warmer, nur massig verdunnter Schwefelsaure entsteht das beim Erkalten in glanzenden Nadeln krystallisirende Sulfat: $(C_{12}H_{11}NO)_2.H_2SO_4$, welches durch Wasser und Weingeist rasch zersetzt wird. — Das in Nadeln krystallisirende Chlorhydrat: $C_{12}H_{11}NO.HCl$, entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Losung des *m*-Oxydiphenylamins in Benzol. — Das *m*-Oxydiphenylamin ist in Kalilauge, Natronlauge und kochender Sodalösung loslich. Wird eine Auflosung der Base in wenig warmem Alkohol mit Ammoniak und dann mit Chlorbaryum versetzt, so scheidet sich das in glanzenden Blattchen krystallisirende Barytsalz: $(C_{12}H_{10}NO)_2Ba + 5H_2O$, aus.

Aethoxybenzidin: 

Darstellung. Nach dem D.-R.-P. Nr. 44209 von Leopold Cassella u. Co. wird die Base in folgender Weise dargestellt. Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Phenol-*p*-sulfosaure in sehr concentrirter Lösung entsteht das gut krystallisirende Natronsalz der Anilinazophenol-*p*-sulfosäure; dasselbe wird durch Bromäthyl in alkoholischer, alkalischer Lösung athylirt. Z. B. 30 kg anilinazoparaphenolsulfosaures Natron werden mit 150 kg Alkohol und 4 kg Natronhydrat gelost und 11 kg Bromathyl hinzugegeben; nach mehrstundigem Kochen ist die Reaction beendet. Der atherificirte Farbstoff unterscheidet sich von dem ursprünglich angewandten durch bedeutend geringere Loslichkeit besonders in alkalischen Flussigkeiten und kann daher leicht rein erhalten werden. Werden die Losungen der atherificirten Farbstoffe mit Reductionsmitteln (Zinnchlorur, Zinkstaub, Natronlauge u. s. w.) behandelt, so entsteht durch Umlagerung die Monosulfosaure der ätheri-

ficirten Oxydiphenylbase. 32,8 kg anilinazoparaphenetolsulfosaures Natron werden in wasseriger Losung mit einer Losung von 19 kg Zinnchlorür in 40 kg Salzsaure vermischt. Nach kurzem Stehen entfarbt sich die Flüssigkeit. Nach dem Entfernen des Zinns mittelst Schwefelwasserstoff oder Zink wird die gebildete Diamidoathoxydiphenylsulfosäure durch vorsichtiges Neutralisiren mit Soda oder essigsaurem Natron ausgefallt. Sie wird in farblosen Nadeln erhalten, die in Wasser schwer, in Saure sowohl wie in Alkalien sehr leicht loslich sind. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5-N=N-C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\SO_3H\end{cases} + 2H = NH_2-C_6H_4-C_6H_2\begin{cases}OC_2H_5\\SO_3H\\NH_2\end{cases}.$$

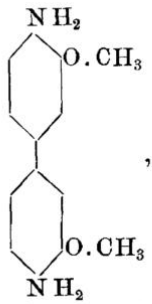
Sie geht beim Erhitzen mit Wasser quantitativ in das neutrale Sulfat des entsprechenden Diamins uber:

$$NH_2C_6H_4-C_6H_2\begin{cases}OC_2H_5\\NH_2\\SO_3H\end{cases} + H_2O = NH_2.C_6H_4-C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\NH_2\end{cases} + H_2SO_4.$$

Z. B. 30,8 kg Aethoxybenzidinmonosulfosaure werden mit 100 kg Wasser sechs Stunden auf circa 170° in geschlossenem Gefasse erhitzt. Der Autoclaveninhalt ist alsdann in einen Brei weisser Krystalle des schwefelsauren Diamidoäthoxydiphenyls verwandelt. Mit Soda lasst sich daraus die in kaltem Wasser unlosliche, freie Base abscheiden.

Die Base findet Anwendung zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen.

Dianisidin:



,

wird in analoger Weise aus *o*-Nitroanisol wie Benzidin aus Nitrobenzol dargestellt, indem das *o*-Nitroanisol zunächst mit Zinkstaub in Gegenwart von Alkali zu Hydrazoanisol reducirt und letzteres mit Säuren zu Dianisidin umgelagert wird.

Darstellung. Im Laboratorium kann man sich folgender Vorschrift bedienen.

Eine Mischung von 100 g *o*-Nitroanisol, 250 g denaturirtem Alkohol, 69 bis 70 g Natronlauge (40° B.) (= 50 ccm) wird in einem mit Ruhrwerk versehenen gusseisernen Topfe auf circa 70° erwarmt und unter stetem Ruhren alle 10 Minuten mit 3 bis 3½ g Zinkstaub versetzt. Sobald die Temperatur auf circa 45 bis 50° gesunken ist, wird die Mischung wieder auf circa 60° erwarmt und in Zeitraumen von etwa 10 Minuten mit dem Eintragen des Zinkstaubes fortgefahren.

In der Regel ist die Reaction nach zwei- bis dreimaligem Erwärmen eingeleitet, was an dem schleimig sich ausscheidenden Zinkoxyd zu beob-

achten ist. Dann halt sich auch die Temperatur auf circa 50°. Sollte die Temperatur gegen Ende der Operation unter 50° sinken, so kann man alle funf Minuten circa 5 g Zinkstaub eintragen, auf jeden Fall ist es vortheilhaft, die Reactionstemperatur nicht über 50 bis 55° steigen zu lassen.

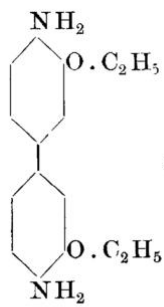
Nachdem circa 130 g Zinkstaub eingetragen sind, ist die Reaction vollendet; eine auf Papier gebrachte Probe läuft dann farblos aus. Eventuell werden noch 20 g Zinkstaub zugesetzt und darauf nach Hinzufugung von Wasser (circa 200 g) zunächst der Alkohol und schliesslich mit dem übergehenden Wasser das gebildete Anisidin abgetrieben.

Der Ruckstand, eine hellgraue, bei gut gelungener Operation mit hellgelbem, krystallinisch erstarrtem Hydrazoanisol durchsetzte Masse wird in einer circa 4 Liter haltenden Schale mit 2 Liter Wasser gut durchgeruhrt und nun mit circa 425 bis 450 ccm Salzsaure (= 490 bis 500 g) mit der Vorsicht versetzt, dass die Temperatur durch Einwerfen von Eis immer unter 10° bleibt und die Reaction auf blauem Lackmuspapier zum Schluss eine schwach zwiebelrothe Farbung zeigt. Danach wird abfiltrirt und mehrmals ausgewaschen. Der Ruckstand wird mit $^1/_2$ Liter Wasser angerührt und allmählich unter stetem Ruhren mit circa 100 ccm Salzsaure versetzt, wobei auch hier durch Einwerfen von Eisstuckchen die Temperatur unter 10° gehalten wird. Dabei verschwindet das Hydrazoanisol und geht unter Umlagerung und Aufnahme von Salzsäure in salzsaures Dianisidin uber. Die Reaction wird durch Prüfung mit Congopapier verfolgt. (Letzteres soll niemals einen grossen Ueberschuss von Salzsaure anzeigen, sondern nur schwach geblaut erscheinen.)

Die erhaltene Lösung wird hierauf auf circa 50° langsam erwarmt, filtrirt und das Filtrat mit einer concentrirten Losung von circa 100 g Glaubersalz versetzt. Nach mehrstundigem Stehen ist das schwefelsaure Dianisidin auskrystallisirt und wird abfiltrirt.

Die abgesaugte Paste beträgt circa 150 g und enthält 40 bis 46 g trockenes Sulfat, entsprechend einer Ausbeute von 40 bis 44 Proc. der Theorie.

Die Base bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, weisse, bei 137 bis 138° schmelzende Blättchen. Sie ist kaum löslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser und reichlich löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Ihre Acetylverbindung schmilzt bei 244°. Sie dient zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen.

Diphenitidin: 

,

wird analog dem Dianisidin aus *o*-Nitrophenetol dargestellt und bildet farblose, bei 117° schmelzende Blättchen. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 241°.

Oxychinoline.

In Betracht kommen für technische Zwecke das *o*-Oxychinolin und *p*-Oxychinolin, resp. deren Salze und Derivate. Das Ausgangsmaterial für das erstere bildet das synthetisch hergestellte Chinolin (s. S. 118), resp. die aus demselben hergestellte *o*-Sulfosäure.

Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chinolin entstehen zunächst Chinolin-*o*- und *m*-monosulfosäuren und zwar hängt das Mengenverhältniss derselben von der Temperatur und dem Anhydridgehalt der Schwefelsäure ab. Erhitzt man 1 Thl. Chinolin mit 4 Thln. rauchender Nordhäuser Schwefelsäure auf 100, 150 oder 200°, so beträgt die Ausbeute an *o*-Sulfosäure (α-Sulfosäure) etwa das Vierfache der an *m*-Sulfosäure (β-Sulfosäure), bei 270° wird jedoch mehr von der letzteren gebildet, ebenso, wenn man den Anhydridgehalt der Schwefelsäure steigert und bei 120° sulfurirt. Die *o*-Sulfosäure und deren Kalksalz sind schwerer löslich als die *m*-Säure, resp. deren Kalksalz. Zur Trennung benutzt man die Kalksalze. Beide Säuren gehen bei weiterer Sulfurirung mit rauchender Schwefelsäure in Chinolindisulfosäuren über, bei dem Erhitzen mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf circa 300° entsteht Chinolin-*p*-sulfosäure (D. R.-P. Nr. 40901). Chinolinmonosulfosäuren können auch durch Behandlung von Amidobenzolsulfosäuren mit Glycerin und Nitrobenzol dargestellt werden.

o-Oxychinolin:

.

Synonyma: α-Oxychinolin, α-Chinophenol.

Das *o*-Oxychinolin entsteht bei der Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf ein Gemenge von *o*-Amidophenol und *o*-Nitrophenol [1]), ferner beim Schmelzen von α-Chinolinsulfosäure mit Aetznatron [2]) und aus der α-Oxycinchoninsäure [3]) durch trockene Destillation.

Darstellung. 1. Skraup [4]) beschreibt in seinem Patente die Darstellung des *o*-Oxychinolins in folgender Weise. Man erhitzt z. B. 1,4 kg *o*-Nitrophenol, 2,1 kg *o*-Amidophenol, 6 kg Glycerin (spec. Gew. 1,26) und 5 kg Schwefelsäure (spec. Gew. 1,848) am Ruckflusskuhler auf 130 bis 140°.

---

[1]) Skraup, Monatshefte (1882) **3**, 536; Ber. (1882) **15**, 893, 2372; Bedall u. Fischer, Ber. (1882) **15**, 684. — [2]) Bedall u. O. Fischer, Ber. (1881) **14**, 443, 1366. — [3]) Weidel u. Cobenzl, Ber. (1881) **14**, 537 (Ref. aus Monatshefte 1880, S. 862). — [4]) D. R.-P. Nr. 14976 v. 16. Febr. 1881 ab.

Beim ersten Eintritt der Reaction wird zweckmässig das Erhitzen unterbrochen, dann wieder erhitzt etc. Nach ein bis zwei Stunden werden zunachst die fluchtigen Producte mit Wasserdampf übergetrieben, dann die Flussigkeit mit Aetznatron und schliesslich mit Soda alkalisch gemacht und wieder mit Wasserdampf destillirt. Dabei geht das *o*-Oxychinolin als ein beim Erkalten zu langen Nadeln erstarrendes Oel über. Das Oxychinolin lasst sich auch durch Aether extrahiren oder in der Weise abscheiden, dass man beim Abstumpfen der freien Säure mit Aetznatron resp. Soda fractionirt fällt; anfanglich werden dunkle Niederschläge erhalten, die von ihnen getrennte Flüssigkeit liefert dann bei fernerem Alkalizusatz eine nahezu weisse Ausscheidung des Oxychinolins. Auch durch Verwandlung des rohen Oxychinolins in ein gut krystallisirendes Salz, z. B. das Oxalat, und Umkrystallisiren desselben lässt sich eine Reindarstellung erzielen.

2. Nach Bedall und Fischer[1]) wird 1 Thl. gepulverte *o*-Chinolinsulfosaure allmahlich in 2 bis 3 Thle. Aetznatron, welchem man etwa ein Viertel seines Gewichtes an Wasser zufugt, eingetragen und uber freier Flamme unter haufigem Umruhren vorsichtig zum Schmelzen erhitzt. Die Masse färbt sich nach einiger Zeit grunlichgelb, später tritt der Geruch nach Chinolin auf. In diesem Momente muss das Schmelzen unterbrochen werden, da sonst tiefer gehende Zersetzung eintritt. Zur Isolirung des gebildeten Oxychinolins wird die Schmelze in Salzsaure gelost, die schwach saure Lösung mit kohlensaurem Natron versetzt und ein kräftiger Dampfstrom eingeleitet. Das Oxychinolin verflüchtigt sich dabei sehr leicht mit den Wasserdämpfen und verdichtet sich in der Vorlage zu schönen, farblosen Nadeln. Die Ausbeute betragt 50 Proc. der theoretischen.

Das α-Oxychinolin ist schwer in Wasser oder Aether, leicht in Alkohol oder Benzol löslich. Mit den Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Es sublimirt in glänzenden, bei 76° schmelzenden Nadeln, sein Siedepunkt liegt bei 266,6°. Benzoylchlorid liefert das bei 118 bis 120° schmelzende Benzoyl-*o*-oxychinolin, welches aus Alkohol gut krystallisirt. Das Acetyl-*o*-oxychinolin bildet ein bei circa 280° siedendes Oel, welches bei —20° nicht erstarrt.

Mit Eisenchlorid giebt das α-Oxychinolin eine intensiv grüne Färbung, welche mit Natriumcarbonat zuerst dunkler wird, dann einen schwarzgrünen Niederschlag liefert. Eisenvitriol giebt einen dunkel braunrothen, in Essigsäure löslichen Niederschlag.

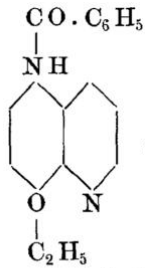
Zinn und Salzsäure reduciren es zu dem bei 121 bis 122° schmelzenden *o*-Oxychinolintetrahydrür, dessen Methylverbindung eine Zeit lang als Kaïrin, dessen Aethylverbindung als Kaïrin A in den Handel kam.

Salze. Das α-Oxychinolin ist sowohl Base, als auch Säure. Das Chlorhydrat: $C_9H_7NO.HCl + H_2O$, bildet glänzende, verfilzte, sehr leicht lösliche Nadeln. Das Platindoppelsalz: $(C_9H_7NO.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, scheidet sich in hellgelben, seideglanzenden Nadeln ab, welche leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser loslich sind. Das in kaltem Alkohol sehr schwer losliche Pikrat schmilzt bei 203 bis 204°. Charakteristisch ist das

[1]) Ber. (1881) **14**, 1366, 1642.

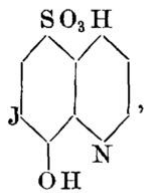
Kupfersalz, $(C_9H_6NO)_2Cu$, welches auf Zusatz von Kupferacetat zu der alkoholischen Oxychinolinlosung als gelbes Pulver niederfällt.

Das Sulfat findet unter dem Namen Chinosol als Antisepticum Verwendung. Es besitzt nach Kossmann die antiseptische Wirkung des Quecksilbersublimates. — Phenolsulfosaures Oxychinolin kommt als Diaphterin oder Oxychinaseptol in den Handel und dient gleichfals als Antisepticum. Es schmilzt bei 85°.

Analgen: 

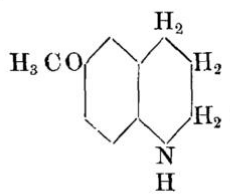
,

entsteht, wenn man *o*-Aethoxychinolin nitrirt, den Nitrokörper reducirt und die erhaltene Amidoverbindung mit Benzoylchlorid behandelt (D. R.-P. Nr. 60808 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.). Es bildet ein weisses, geschmackloses, bei 208° schmelzendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol ist. Es kommt auch unter den Namen Benzanalgen und Labordin in den Handel.

Loretin: 

,

wird nach D. R.-P. Nr. 72924 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning durch Jodiren der *o*-Oxychinolinanasulfosäure (aus *o*-Oxychinolin und Schwefelsäure) dargestellt. Es bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches an Stelle von Jodoform Verwendung findet.

Thallin: 

,

wird durch Reduction des aus *p*-Amidoanisol, *p*-Nitroanisol, Glycerin und Schwefelsäure dargestellten *p*-Chinanisols mit Zinn und Salz-

säure erhalten und kommt in Form des Sulfates als gelblichweisses, krystallinisches Pulver für antipyretische Zwecke in den Handel. (D. R.-P. Nr. 30426 und 42871.)

Naphtole.

Die beiden Naphtole, besonders das β-Naphtol, unterscheiden sich von dem Phenol und dessen Homologen sehr wesentlich dadurch, dass sie besonders leicht ihre Hydroxylgruppen unter Bildung von Wasser gegen andere einwerthige Reste austauschen. Bei einigen Reactionen sind sie in dieser Beziehung mehr den Alkoholen der Fettkörperreihe, als den Phenolen vergleichbar.

Wird z. B. β-Naphtol mit Ammoniak erhitzt, so entsteht β-Naphtylamin, bei der Destillation von β-Naphtol mit Salmiak wird salzsaures β-Naphtylamin, mit salzsaurem Anilin wird salzsaures Phenyl-β-naphtylamin gebildet:

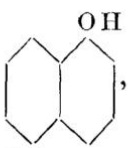
$$C_{10}H_7[\beta]OH + NH_3 = H_2O + C_{10}H_7[\beta]NH_2,$$
$$C_{10}H_7[\beta]OH + NH_4Cl = H_2O + C_{10}H_7[\beta]NH_2.HCl,$$
$$C_{10}H_7[\beta]OH + C_6H_5NH_2.HCl = H_2O + C_{10}H_7[\beta]NH.C_6H_5.HCl.$$

Aus Phenol kann unter denselben Bedingungen weder Anilin noch Diphenylamin erhalten werden.

Durch verdünnte Schwefelsäure oder concentrirte Salzsäure gehen die Naphtole in Naphtyläther über, während Phenol unter denselben Umständen nicht Phenyläther liefert. Concentrirte Essigsäure bildet mit den Naphtolen bei 200° die entsprechenden Essigäther, während sie das Phenol nicht verändert.

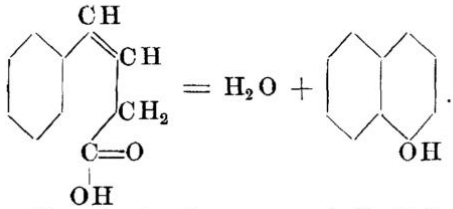
Beide Naphtole werden in der Technik angewendet und zwar das α-Naphtol wesentlich für Nitroderivate, das β-Naphtol für Azofarbstoffe.

Beide sind im Steinkohlentheer enthalten.

α-Naphtol: 

,

wurde zuerst von Griess aus α-Diazonaphtalin hergestellt. In der Technik wird es durch Schmelzen von α-Naphtalinsulfosäure mit Aetzkali oder Aetznatron oder reiner und frei von β-Naphtol durch Erhitzen von Salzen des α-Naphtylamins mit Wasser im Autoclaven auf hohe Temperaturen dargestellt. Wissenschaftlich interessant ist die von R. Fittig und H. Erdmann beobachtete Bildung des α-Naphtols beim Erhitzen der Phenylisocrotonsäure:



(Phenylisocrotonsäure) (α-Naphtol)

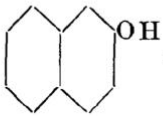
Darstellung. (Nach D. R.-P. Nr. 74879 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning.) a) 40 kg schwefelsaures α-Naphtylamin werden mit 200 kg Wasser angeschlammt und eine halbe bis vier Stunden im Autoclaven auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich das α-Naphtol als fester Kuchen am Boden des Gefasses abgeschieden. Zur Entfernung geringer Mengen höher siedender Nebenproducte wird das α-Naphtol der Destillation unterworfen. b) Statt des schwefelsauren α-Naphtylamins kann man auch salzsaures α-Naphtylamin anwenden. 40 kg salzsaures α-Naphtylamin werden mit 200 kg Wasser eine bis vier Stunden im Autoclaven auf 170 bis 220° erhitzt. Die Gewinnung des α-Naphtols geschieht nach Beispiel a). Es sei bemerkt, dass das Verhältniss zwischen Wasser und den Salzen des α-Naphtylamins innerhalb weiter Grenzen schwanken kann und dass ein Ueberschuss an Saure, sowie auch ein langeres Erhitzen auf hohere Temperatur die Reaction nicht beeinträchtigt.

Nach dem D. R.-P. Nr. 76595 derselben Firma können auch Phosphorsaure oder wasserige Lösungen saurer schwefelsaurer Salze von Chlorzink oder Chloraluminium verwendet werden.

Es ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich und bildet glänzende, bei 94° schmelzende, monokline Nadeln. Es siedet bei 278 bis 280°. Bei 4° besitzt es das spec. Gew. 1,224. Taucht man einen Fichtenspan in eine wässerige Lösung von α-Naphtol und dann in Salzsäure, so färbt er sich am Sonnenlichte nach kurzer Zeit grün und zuletzt rothbraun. Chlorkalk liefert mit Lösungen des α-Naphtols eine anfangs tief dunkelviolette Färbung, dann ebenso gefärbte Flocken, welche beim Erwärmen braun, auf Zusatz von Ammoniak aber wieder farblos werden. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eine weisse, milchige Trübung, die alsbald durch Roth in Violett übergeht, während sich gleichzeitig violette Flocken von α-Dinaphtol: $C_{20}H_{12}(OH)_2$ (Schmelzp. 300°), abscheiden. Beim Erwärmen wird der letztere Körper sofort gebildet.

Salpetrige Säure verwandelt das α-Naphtol in ein Gemenge von α-Nitroso-α-naphtol und β-Nitroso-α-naphtol. Mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure entsteht Dichlornaphtochinon. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt die Bildung von α-Naphtolsulfosäuren. Durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf α-Naphtol wird eine Oxynaphtalincarbonsäure: $C_{10}H_6(OH)CO_2H$, erhalten, welche bei 186° schmilzt.

Es wirkt ebenso antiseptisch wie β-Naphtol, ist jedoch giftiger als dieses. Für Azofarbstoffe findet es seltener Verwendung als das β-Naphtol, wird jedoch in grossen Mengen zur Darstellung von Dinitronaphtol und Naphtolgelb S benutzt.

β-Naphtol: 

,

bildet sich beim Schmelzen von β-Naphtalinsulfosäure mit Aetzkali oder Aetznatron und bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf β-Naphtylamin.

Darstellung. Man schmilzt in einem eisernen, mit Ruhrer versehenen Kessel, welcher in einem Luftbade erhitzt wird, 1 Thl. β-naphtalinsulfosaures Natrium mit 2 Thln. Aetznatron und einer zur Auflosung gerade hinreichenden Menge Wasser. Die Temperatur wird allmahlich bis auf 300° gesteigert. Der Process wird durch von Zeit zu Zeit gezogene Proben controlirt. Nach Beendigung der Reaction löst man die Schmelze in Wasser auf, versetzt mit Salzsäure und reinigt das abgeschiedene und getrocknete β-Naphtol durch Destillation im Vacuum.

Es ist schwer in Wasser (in 1000 Thln. kaltem und 75 Thln. siedendem), leicht in Aether, Alkohol, Oelen, Chloroform und Benzol löslich und krystallisirt in kleinen, stark glänzenden, fast geruchlosen Blättern oder rhombischen Tafeln, die bei 123° schmelzen und bei 285 bis 286° unter geringer Zersetzung destilliren. Bei 4° besitzt es das spec. Gew. 1,217.

Es sublimirt ziemlich leicht und kann auch mit überhitztem Wasserdampf destillirt werden.

Schwefelsäure führt es in Sulfosäuren (s. d.) über.

Wird β-Naphtol mit Ammoniak resp. Salmiak in geschlossenen Gefässen erhitzt, so entsteht β-Naphtylamin. In analoger Weise wirken Anilin und *m*-Phenylendiamin.

Taucht man einen Fichtenspan in eine wässerige Lösung von β-Naphtol und dann in Salzsäure, so tritt im Sonnenlichte sowohl als auch im zerstreuten Tageslichte eine ähnliche Farbenreaction wie bei α-Naphtol ein; nur findet hier die Färbung rascher statt als bei jenem. Setzt man zu einer wässerigen Lösung Chlorkalk, so wird sie schwach gelb gefärbt und durch einen Ueberschuss von Chlorkalk wieder entfärbt. Fügt man Ammoniak hinzu, so scheiden sich beim Erwärmen gelbe Flocken aus. Setzt man zu einer wässerigen Lösung Eisenchlorid, so tritt zuerst eine schwach grüne Färbung ein, dann trübt sich die Flüssigkeit und scheidet nach einiger Zeit weisse Flocken ab, die auch nach längerem Stehen ihre Farbe nicht ändern. Beim Erhitzen färben sich die Flocken

braun. In ätherischer Lösung wird das β-Naphtol zu β-Dinaphtol: $\begin{matrix} C_{10}H_6(OH) \\ | \\ C_{10}H_6(OH) \end{matrix}$, oxydirt, welches in weissen, glänzenden, bei 218° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Ein isomerer Körper entsteht nach Rousseau und Kauffmann neben einer Reihe anderer Producte bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Lösung von β-Naphtol. Mit Benzaldehyd und Schwefelsäure liefert β-Naphtol complicirt zusammengesetzte Condensationsproducte.

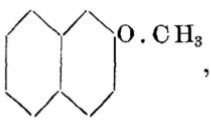
Salpetrige Säure erzeugt mit β-Naphtol nur ein Nitroso-β-naphtol, während aus dem α-Naphtol zwei isomere Nitroso-α-naphtole entstehen.

Das technische β-Naphtol, welches jetzt in sehr grossen Mengen zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet wird, bildet eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Masse von strahligem Bruche. Es muss möglichst farblos sein und annähernd den richtigen Schmelzpunkt (etwa 120°) zeigen. An der Luft darf es sich nicht bräunen. In verdünnter Natronlauge oder Kalilauge muss es sich bis auf einen geringen Rückstand zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit lösen. Gehalt von Wasser wird durch Erhitzen bis zur Destillation festgestellt.

Ausser zu Zwecken der Farbenfabrikation findet das β-Naphtol Verwendung in der Medicin als Antisepticum gegen Hautkrankheiten in Form von Salben oder in alkoholischer Lösung. Gegen eiternde Wunden wird eine verdünnte wässerige Lösung von β-Naphtolnatrium (Mikrocidin), gegen Darmkatarrhe basisches β-Naphtolwismuth: $[(C_{10}H_7O_3)Bi]_2 + Bi_2O_3$, verwendet. Ferner ist gegen Hautausschläge das Quecksilbersalz: $(C_{10}H_7O)_2Hg$, empfohlen worden.

Zum Ersatz für β-Naphtol ist auch das weniger reizend wirkende β-Naphtolcarbonat: $(C_{10}H_7O)_2CO$, aus β-Naphtol und Phosgen, welches bei 176° schmelzende Blättchen bildet, in Vorschlag gebracht worden.

Als Lactol wird gegen Darmkatarrhe der aus β-Naphtolnatrium, milchsaurem Natrium und Phosphoroxychlorid entstehende β-Naphtolmilchsäureester: $C_{10}H_7O.OC.CH(OH)CH_3$, in den Handel gebracht. Als Antisepticum wird ferner das Dijod-β-naphtol empfohlen, welches ein grünlichgelbes, schwach nach Jod riechendes Pulver bildet.

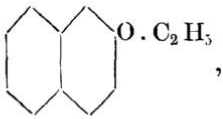
β-Naphtolmethyläther: 

,

wird durch Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure auf eine Auflösung von β-Naphtol in Methylalkohol dargestellt.

Darstellung[1]). Man erhitzt 25 Thle. β-Naphtol, 25 Thle. absoluten Methylalkohol und 10 Thle. Schwefelsäure unter geringem Druck mehrere Stunden auf 125°.

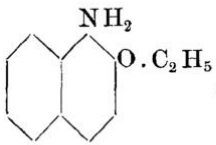
Bildet, aus Aether krystallisirt, bei 72° schmelzende Blättchen. Siedep. 274°. Riecht nach Neroliöl und kommt unter den Namen Nerolin, Jara-Jara etc. für Parfümeriezwecke in den Handel.

β-Naphtoläthyläther[2]): 

,

wird in analoger Weise wie der Methyläther dargestellt und bildet eine krystallinische, verdünnt nach Akazien, concentrirt unangenehm riechende Masse, welche bei 37° schmilzt und bei 274 bis 275° siedet.

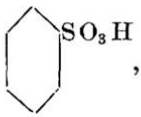
Durch Nitriren in Eisessig liefert er den Mononitro-β-naphtoläthyläther, woraus durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure der

Amido-β-naphtoläther: 

,

dargestellt wird, welcher zur Farbenfabrikation (als Entwickler) Verwendung findet.

Sulfosäuren.

Benzolmonosulfosäure[3]): 

,

wird bei hohen Preisen von Carbolsäure behufs Gewinnung von letzterer bisweilen technisch dargestellt. Sonst dient sie als Zwischenproduct zur Darstellung von Benzoldisulfosäuren (für Resorcin).

Darstellung. a) 1 Thl. Benzol wird mit 5 Thln. gewohnlicher Schwefelsäure ca. zwei Tage im Autoclaven auf 100° erhitzt.

b) 2 Thle. Benzol werden mit 3 Thln. rauchender Schwefelsäure unter gelindem Erwarmen geschuttelt, bis das Benzol nicht mehr gelost wird. Man hebt das ungeloste Benzol ab, erwarmt die schwefelsaure Lösung mit Wasser und neutralisirt dieselbe in gewohnlicher Weise mit Kalk oder Kreide.

---

[1]) Vergl. Henriques, Ann. **244**, 72. — [2]) Vergl. L. Paul, Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, Heft 20. — [3]) Thiophensulfosaures Natrium: $C_4H_3S . SO_3Na$, aus Thiophen und rauchender Schwefelsäure und Ueberfuhrung in das Natriumsalz, weisses, krystallinisches, in Wasser lösliches Pulver, wird bei Prurigo in Salbenform mit Lanolin oder Vaselin empfohlen.