universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Chemie des Steinkohlentheers

mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe

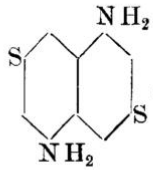
Die Rohmaterialien

Schultz, Gustav

Braunschweig, 1900

Alkohole

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

1.5-Naphtylendiamin-3-7-disulfosäure: 

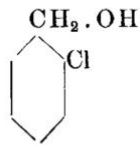
,

wird nach D. R.-P. Nr. 61174 durch Nitriren von 3.7-Naphtalindisulfosäure und Reduction der erhaltenen Dinitronaphtalindisulfosäure dargestellt.

Sie bildet farblose, in Wasser fast unlösliche Krystallblättchen. Die mit salpetriger Säure hergestellte Tetrazoverbindung ist in Wasser unlöslich. Sie combinirt sich mit Diazoverbindungen.

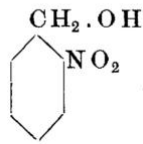
Wird viel als Ausgangsmaterial für Azofarbstoffe benutzt (Diamingoldgelb nach P.-A. C 3641, Naphtylenviolett nach D. R.-P. Nr. 62075).

Alkohole.

o-Chlorbenzylalkohol: 

,

wird nach dem Engl. P. Nr. 11259 vom Jahre 1898 als Nebenproduct bei der Herstellung von *o*-Nitrobenzylalkohol nach D. R.-P. Nr. 104306 gewonnen und bildet bei 72° schmelzende Krystalle. Er geht durch Oxydation in *o*-Chlorbenzaldehyd über.

o-Nitrobenzylalkohol: 

,

wird aus *o*-Nitrobenzylchlorid direct durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium am Rückflusskühler oder durch Ueberführung in Ester des Nitrobenzylalkohols (durch Kochen mit essigsaurem oder benzoësaurem Natrium) und Zerlegung dieser Ester mit Schwefelsäure oder Alkalien erhalten.

Darstellung. Nach Soderbaum und Widmann[1]) werden 10 g *o*-Nitrobenzylchlorid, 8 g entwässerter Pottasche und 150 ccm Wasser vier Stunden am Rückflusskuhler gekocht. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit von nadelformig auskrystallisirtem *o*-Nitrobenzylalkohol, welcher abfiltrirt und aus kochendem Benzol umkrystallisirt wird.

---

[1]) Ber. (1892) **25**, 3290.

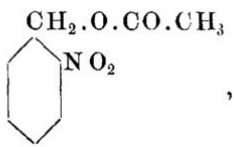
In der Technik verfährt man nach D. R.-P. Nr. 48722 (s. *o*-Nitrobenzaldehyd) und 104360. Nach ersterem geht man von reinem *o*-Nitrobenzylchlorid aus, führt dieses in Ester über und verseift letztere zum Alkohol. Das Patent Nr. 104360 geht von dem Chlorirungsproduct des *o*-Nitrotoluols aus, welches im Wesentlichen aus *o*-Nitrobenzylchlorid, *o*-Chlorbenzylchlorid, *o*-Chlortoluol und unverandertem *o*-Nitrotoluol besteht, fuhrt die Chloride durch die Ester hindurch in die Alkohole uber und trennt den *o*-Chlorbenzylalkohol, das *o*-Chlortoluol und das *o*-Nitrotoluol vom *o*-Nitrobenzylalkohol durch Destillation im Wasserdampfstrome.

Ueber die Verseifung der Ester berichten Paal und Bodewig[1]).

a) Aus dem Acetat. Man wendet am besten verdunnte Schwefelsaure an. Geht man von dem Rohproducte aus, welches durch acht- bis zehnstündiges Kochen von *o*-Nitrobenzylchlorid mit einer concentrirten Auflösung von essigsaurem Natron erhalten wird, so wird zu dessen Verseifung 1 Thl. dieses Rohproductes mit einer Mischung von $2^1/_2$ Thln. concentrirter Schwefelsaure und 5 Thln. Wasser wahrend drei bis vier Stunden am Rückflusskuhler gekocht. Nach dem Erkalten wird der Alkohol mit Aether ausgezogen.

b) Aus dem Benzoat wird der Alkohol durch Schutteln mit alkoholischem Kali dargestellt.

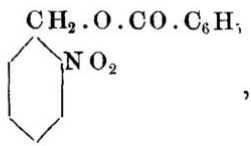
Der *o*-Nitrobenzylalkohol krystallisirt in schwach gelblich gefärbten, bei 71 bis 74° schmelzenden Nadeln.

o-Nitrobenzylacetat: 

,

wird durch acht- bis zehnstündiges Kochen von *o*-Nitrobenzylchlorid (1 Thl.) mit einer concentrirten, wässerigen Lösung von essigsaurem Natron ($1^1/_2$ bis 2 Thle. des wasserfreien Salzes) am Rückflusskühler dargestellt. Die Reaction ist beendigt, wenn sich im Kühler keine Tropfen des Chlorids mehr zeigen.

Der aus Petroleumäther oder verdünntem Alkohol umkrystallisirte Ester bildet weisse, flache, bei 36° schmelzende Nadeln.

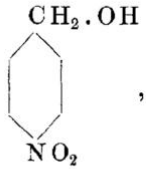
o-Nitrobenzylbenzoat: 

,

durch Kochen einer concentrirten, wässerigen Lösung von Natriumbenzoat ($1^1/_2$ bis 2 Thle.) mit *o*-Nitrobenzylchlorid (1 Thl.) erhalten, bildet weisse, bei 94° schmelzende Nadeln.

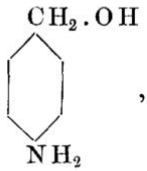
---

[1]) Ber. (1892) **25**, 2963.

p-Nitrobenzylalkohol: 

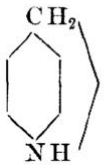
,

wird direct durch Kochen von *p*-Nitrobenzylchlorid mit Wasser und Kreide gewonnen, oder nach D. R.-P. Nr. 48722 und 104360 mit Durchgang durch die Ester. Er schmilzt bei 93° und liefert bei der Oxydation *p*-Nitrobenzaldehyd.

p-Amidobenzylalkohol: 

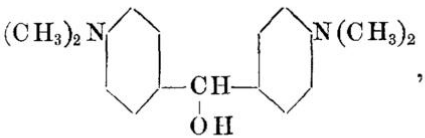
,

entsteht aus *p*-Nitrobenzylalkohol nach D. R.-P. Nr. 83544 (Kalle u. Co.) durch Reduction in alkalischen oder neutralen Lösungen. Er schmilzt bei 65°. Durch Säuren oder Erwärmung geht er in Anhydro-*p*-amidobenzylalkohol:



über, welcher nach D. R.-P. Nr. 95184 auch aus Anhydroformaldehydanilin und Salzsäure erhalten wird.

Tetramethyldi-*p*-amidobenzhydrol:



,

wurde zuerst von Michler und Dupertuis[1]) durch Reduction von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung dargestellt. Nach D. R.-P. Nr. 27032 der Badischen Anilin- u. Sodafabrik wird es besser aus demselben Ausgangsmaterial durch Reduction mit Zinkstaub in alkalischer amylalkoholischer Lösung dargestellt. Technisch wird es besser durch Oxydation von Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit Bleisuperoxyd

[1]) Ber. (1876) **9**, 1900.

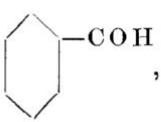
und Essigsäure oder Salzsäure dargestellt (vgl. auch D. R.-P. Nr. 79250).

Darstellung (nach D. R.-P. Nr. 27032). 100 kg Tetramethyldiamidobenzophenon werden in einem eisernen, mit Ruhrwerk und Rückflusskühler versehenen Kessel in 1000 kg Amylalkohol eingetragen, in welchem zuvor 60 kg festes Natronhydrat heiss gelöst sind. Die Mischung wird dann auf 120 bis 130° C. erhitzt, und unter anhaltendem Ruhren werden 80 kg Zinkstaub nach und nach zugesetzt. Nach etwa 48 stundigem Erhitzen auf die angegebene Temperatur ist die Reduction der Ketonbase grösstentheils vollendet. Man erkennt das Ende der Operation daran, dass eine Probe der Mischung beim Erkalten kein Keton mehr ausscheidet und die durch Uebersättigen mit Eisessig auftretende Blaufarbung nicht mehr an Intensität zunimmt. Man lässt dann absitzen, trennt die Losung von dem Niederschlag und treibt den Amylalkohol im Wasserdampfstrome ab. Zur ferneren Reinigung wird das nach dem Erkalten feste und harzartige Product zunachst mit Wasser gewaschen und dann in einem Gemisch von 100 kg Salzsaure von 1,18 spec. Gew. mit 250 Liter Wasser kalt gelost. Die saure und filtrirte Losung wird mit 1500 Liter Wasser verdünnt und durch allmahlichen Zusatz von Natronlauge fractionirt gefallt. Die Fractionen, welche sich ausscheiden, bis die anfänglich grune Lösung die rein blaue Farbe der neutralen Hydrosalze angenommen hat, bestehen grösstentheils aus unveranderter Ketonbase. Die restirende Losung wird dann durch uberschüssige Natronlauge vollends gefallt und die abgeschiedene Hydrolbase filtrirt, gewaschen, gepresst und entweder in feuchtem Zustande weiter verarbeitet oder bei einer 40° C. nicht ubersteigenden Temperatur getrocknet.

In derselben Weise verlauft die Darstellung des Tetraathyldiamidobenzhydrols aus dem Tetraathyldiamidobenzophenon.

Die Base ist leicht in Alkohol und Aether löslich und bildet kleine, bei 96° schmelzende Krystalle. Ihre Lösungen in Eisessig sind intensiv blau gefärbt. Beim Kochen der Salze des Tetramethyldiamidobenzhydrols mit primären, secundären oder tertiären Aminen entstehen Leukobasen von Farbstoffen.

Aldehyde.

Benzaldehyd, Bittermandelöl: 

,

wurde zuerst aus dem in den bitteren Mandeln, Pfirsichkernen etc. vorkommenden Amygdalin: $C_{20}H_{27}NO_{11}$, gewonnen, welches durch das auch in den bitteren Mandeln enthaltene Emulsin unter Aufnahme von Wasser in Blausäure, Zucker und Bittermandelöl zerfällt:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = CNH + 2C_6H_{12}O_6 + C_7H_6O.$$

Er entsteht ausserdem durch Oxydation des Benzylalkohols und daher auch beim Kochen von Benzylchlorid mit Wasser und salpetersauren