

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Chemie des Steinkohlentheers

mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe

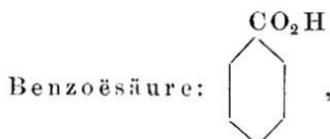
Die Rohmaterialien

Schultz, Gustav

Braunschweig, 1900

Säuren

S ä u r e n .



wurde 1608 von Blaise de Vigenère im Benzoëharz entdeckt und als Benzoëblumen in seinem *Traité du feu et du sel* erwähnt. Ihre Darstellung aus Benzoëharz beschrieb 1755 Scheele. Derselbe lehrte sie auch 1785 aus Harn gewinnen. Letzteres Verfahren war schon einige Jahre früher (1776) von Rouelle angewendet worden. Ihre Zusammensetzung wurde 1832 durch Liebig und Wöhler¹⁾ festgestellt. Diese nahmen in ihr und ihren Abkömmlingen das Radical Benzoyl: C_7H_5O , an. Mitscherlich²⁾ betrachtete sie 1834 als ein Kohlensäurederivat des Benzols. Seit dieser Zeit ist die Benzoësäure wie keine andere organische Säure ein Gegenstand zahlreicher Untersuchungen³⁾ gewesen, welche für die theoretische Chemie grosse Wichtigkeit besitzen. Die Benzoësäure findet sich in verschiedenen Harzen und Balsamen, namentlich in der Benzoë, ferner in ätherischen Oelen und ist auch sonst im Pflanzenreiche häufig anzutreffen, so z. B. in verschiedenen Wiesengräsern, im Waldmeister, in den Preiselbeeren etc. Aus den Gräsern geht sie in die Thierkörper der Pflanzenfresser über und wird in den Nieren in Hippursäure, welche im Harn austritt, umgewandelt. Künstlich kann die Benzoësäure auf verschiedenen Wegen gewonnen werden, z. B. durch Oxydation des Toluols und derjenigen dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate, welche neben dem Phenylrest nur eine Seitenkette besitzen. Sie entsteht demnach aus Benzylchlorid, Aethylbenzol, Zimmtsäure etc. Synthetisch kann sie aus Benzol erhalten werden, wenn man dasselbe in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Kohlensäure behandelt.

Darstellung. Die Benzoesäure wurde früher aus Benzoeharz oder aus der Hippursäure (Benzoylglycocoll) des Harns der Pferde oder Rinder dargestellt. Heute wird der grösste Theil der Benzoesäure künstlich aus Toluol und zwar entweder aus Benzylchlorid oder Benzalchlorid oder aus Abfällen von der Darstellung dieser Chloride oder des daraus hergestellten Benzaldehyds gewonnen. Sie entsteht ferner durch Zersetzen von Benzotrìchlorid mit Wasser bei höherer Temperatur⁴⁾.

¹⁾ Ann. (1832) 3, 249. — ²⁾ Ann. (1834) 9, 39. — ³⁾ Vergl. die Beschreibung der Benzoësäure und ihrer Abkömmlinge in Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie (1880) 3, 381—694; Chemie der Benzolderivate (1880) 2, 131—144. — ⁴⁾ Vergl. D. R.-P. Nr. 82927 und 85493.

Die Benzoëssäure ist ziemlich schwer (in circa 500 Thln. bei 10°) in kaltem, leichter in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich.

100 Thle. Wasser von	25° lösen	0,3 Thle. Benzoëssäure,
	100°	5,0
100 „ Alkohol	15°	46,68
	78°	93,36
100 „ Aether	15°	31,35

Sie bildet lange, biegsame, undurchsichtige Nadeln, welche bei 120° schmelzen und bei 250° destilliren, aber schon weit unter ihrem Siedepunkte sublimiren.

Die reine Benzoëssäure schmilzt nicht unter kochendem Wasser; kleine Verunreinigungen ertheilen ihr jedoch die Eigenschaft, unter Wasser zu schmelzen, machen sie ausserdem in Wasser leichter löslich und veranlassen die Bildung kleinerer Krystalle. So wird die aus rohem Benzotrichlorid dargestellte, mit Chlorbenzoëssäuren verunreinigte Säure nicht in den schönen, spiessigen Krystallen der Harnbenzoëssäure, sondern meistens als eine leichte, blätterige Krystallmasse erhalten.

Mit Wasserdampf ist sie ziemlich leicht flüchtig (1 g destillirt mit 2 Liter Wasser). Diese Methode ist sehr geeignet, sie von anderen mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Substanzen zu befreien und in reinem Zustande zu erhalten. In einigen Fällen empfiehlt es sich auch, die verunreinigte Benzoëssäure durch Kochen mit übermangansaurem Kalium zu reinigen.

Die Dämpfe der sublimirenden oder mit Wasser destillirenden Säure reizen zum Husten.

Wird die Benzoëssäure mit gelöschtem Kalk oder Natronkalk destillirt, so liefert sie Benzol und Kohlensäure. Oxydationsmittel greifen die Benzoëssäure nur schwierig an. Aus Benzoëssäure und Phosphorsuperchlorid entstehen Benzoylchlorid, Salzsäure und Phosphorylchlorid:



Wird Benzoëssäure mit Schwefelcyankalium oder besser mit Rhodanblei destillirt, so wird Benzonitril erhalten. Beim Erhitzen von Benzoëssäure, Benzol und Phosphorsäureanhydrid während einiger Stunden auf 180 bis 200° entsteht nach Kollarits und Merz Benzophenon: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, mit Dimethylanilin erhielt O. Fischer unter denselben Bedingungen Benzoyldimethylanilin: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Chlor, Chlorgemische oder Brom wirken substituierend auf Benzoëssäure ein und erzeugen gechlorte und gebromte Benzoë-

säuren. Jod und Jodsäure bilden Jodbenzoësäure. Durch Chromhyperfluorid wird sie in die bei 232° schmelzende Difluorbenzoësäure umgewandelt. Starke Salpetersäure, ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure oder Salpeter und Schwefelsäure führen die Benzoësäure in Nitrobenzoësäuren über.

Wird Benzoësäure mit Schwefelsäureanhydrid oder rauchender Schwefelsäure behandelt, so entsteht Sulfobenzoësäure. Bei allen diesen Reactionen findet der Eintritt des Chlors, Broms, Jods und der Sulfogruppe zunächst vorwiegend an der Metastelle statt. Bei der Einwirkung der Salpetersäure entsteht ebenfalls hauptsächlich Metanitrobenzoësäure, daneben aber auch Orthonitrobenzoësäure (22 bis 25 Proc.) und wenig (2 Proc.) Paranitrobenzoësäure.

Verwendung. Der grösste Theil der Benzoësäure dient zur Darstellung von Anilinblau, Azo- und Anthracenfarbstoffen. Sie wird ferner zu medicinischen Zwecken verwendet, und zwar kommt hierbei fast ausschliesslich die aus Harz gewonnene Benzoësäure in Anwendung, welcher wegen eines beigemengten flüchtigen Oeles der Vorrang eingeräumt wird; Pietro Toninetti empfahl sie zur Corservirung anatomischer Präparate und zwar in einer Lösung von gleichen Theilen Aether und der 20fachen Menge Spiritus. Auch soll sie zu Tabaksaucen und als Mordant in der Zeugdruckerei benutzt werden.

Handelsproduct und Prüfung. Die im Handel vorkommende Benzoësäure enthält häufig, wenn sie aus Benzylchlorid oder Benzalchlorid dargestellt ist, Chlorbenzoësäure. Auf Chlor prüft man durch Glühen der Säure mit einem Stückchen Natrium. Grössere Mengen von Chlorbenzoësäure sollen bei der Anilinblaudarstellung schädlich wirken. Die zu untersuchende Säure muss ferner den richtigen Schmelzpunkt besitzen und sich in kochendem Wasser leicht und ohne Rückstand lösen. Zur Bestimmung wird sie in Normalnatronlauge gelöst und mit Normalsäure aus- titriert.

Salze. Die Benzoësäure ist eine ziemlich starke einbasische Säure, welche leicht in wässriger Lösung die Carbonate zersetzt und Salze liefert, die in Wasser und Alkohol meistens löslich sind. Das Ammoniaksalz: $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot NH_4$, krystallisirt in rhombischen, zerfliesslichen Krystallen. Das in Wasser sehr leicht lösliche Kalisalz: $C_6H_5 \cdot CO_2K + 3H_2O$, bildet verwitternde Blattchen; das benzoësäure Natrium: $C_6H_5 \cdot CO_2Na + H_2O$, krystallisirt aus Wasser in verwitternden Nadeln, welche in 13 Thln. Alkohol von 90 Proc. löslich sind. Es wird als Mittel gegen Tuberculose (Inhalation) und Diphtheritis vorgeschlagen. Das Kalksalz: $(C_6H_5 \cdot CO_2)_2Ca + 3H_2O$, ist in 29 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in rhombischen, verwitternden Nadeln. Bei der trockenen Destillation geht es in Benzophenon: $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$, über, mit ameisensaurem Kalk ge-

menget und destillirt liefert es Benzaldehyd, mit essigsäurem Kalk Acetophenon: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$, welches unter dem Namen Hypnon als Schlafmittel Verwendung findet. Das benzoesaure Eisen ist ein voluminöser, fleischfarbener, in Wasser unloslicher Niederschlag, welcher auf Zusatz von Eisenchlorid zu einem löslichen benzoesauren Salz abgeschieden wird. Es dient in der Analyse zur Erkennung der Benzoësaure. Die Lösung der freien Benzoësaure wird durch Eisenchlorid nur unvollständig gefällt. Das benzoësaure Blei wird nicht aus den Lösungen der freien Säure, wohl aber aus den der benzoësauren Alkalien auf Zusatz von essigsäurem Blei als weisser, flockiger, in einem Ueberschuss der Bleilösung löslicher Niederschlag ausgeschieden.

Ausserdem finden noch die Benzoate von Lithium, Magnesium (gegen Tuberculose) und Quecksilber in der Medicin Verwendung.

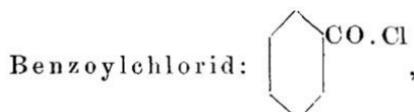
Benzoësäuremethylläther: $C_6H_5 \cdot CO \cdot OCH_3$

entsteht bei dem Einleiten von Salzsäure in eine methylalkoholische Lösung von Benzoësaure oder auch durch Destillation von Methylalkohol (1 Thl.) mit Benzoësaure (2 Thln.) und Schwefelsäure (3 Thln.). Er bildet eine angenehm balsamisch riechende Flüssigkeit, welche bei $198,5^{\circ}$ siedet.

Benzoësäureäthyläther: $C_6H_5 \cdot CO \cdot OC_2H_5$,

wird am besten durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid oder Benzoësaure und Schwefelsäure auf Aethylalkohol erhalten und ist eine in Wasser unlösliche, mit Alkohol oder Aether mischbare, angenehm riechende Flüssigkeit von 1,05 spec. Gew. bei 16° , welche nach Linnemann bei $211,16^{\circ}$ siedet. Mit den Wasserdämpfen ist es so reichlich flüchtig, dass 1 Vol. des Aethers mit 5,8 Vol. Wasser destillirt.

Für medicinische Zwecke werden ausserdem die Benzoësäureäther von *p*-Kresol (Schmelzp. 71°), Eugenol (Schmelzp. $70,5^{\circ}$) und β -Naphthol (Benzosol) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf diese Phenole hergestellt.



wird bei der Einwirkung von Phosphorchlorid oder Schwefelchlorid auf Benzoësaure erhalten und bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem, stechendem Geruch, welche bei $198,5^{\circ}$ siedet. Es sinkt, in Wasser gegossen, anfangs unter und zersetzt sich dann langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen in Salzsäure und Benzoësaure. Mit Alkohol, selbst verdünntem, bildet es den durch seinen Geruch leicht kenntlichen Benzoësäureäthyläther und

ist daher sehr geeignet, um kleine Mengen Alkohol nachzuweisen. Wird Benzoylchlorid mit benzoësaurem Natrium erwärmt, so liefert es Benzoësäureanhydrid. Ammoniak verwandelt es in Benzamid, Anilin in Benzanilid.

Das Benzoylchlorid ist neben dem unten erwähnten Benzoësäureanhydrid das geeignetste Mittel, um die Benzoylgruppe an Stelle von Wasserstoffatomen einzuführen und so Benzoësäureäther, Benzamide und überhaupt Benzoylverbindungen zu erzeugen.

Von Phosphorsuperchlorid wird Benzoylchlorid in Benzotrichlorid umgewandelt. Bei mehrstündigem Erhitzen von Benzoylchlorid mit Dimethylanilin am Rückflusskühler oder im geschlossenen Rohre auf 150 bis 180° wird Dimethylamidodibenzoylbenzol:

$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} N \cdot (CH_3)_2 \\ (C_6H_5 \cdot CO) \\ (C_6H_5 \cdot CO) \end{array} \right.$, hervorgebracht. Versetzt man jedoch ein Ge-

menge von Benzoylchlorid (1 Thl.) und Dimethylanilin (2 Thle.) mit Chlorzink ($\frac{1}{2}$ Thl.) und erhitzt dasselbe auf dem Wasserbade, so entsteht Monobenzoyldimethylanilin: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} N \cdot (CH_3)_2 \\ (C_6H_5 \cdot CO) \end{array} \right.$, Malachitgrün und Tetramethyldiamidotriphenylmethan.

Benzoësäureanhydrid: $(C_6H_5 \cdot CO)_2O$,

wurde 1852 von Gerhardt zuerst dargestellt.

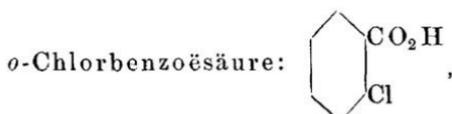
Es entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf benzoësaures Natrium (auch in Gegenwart von Phosgen, D. R.-P. Nr. 29669), wasserfreie Oxalsäure (Anschütz), salpetersaures Blei oder oxalsaures Kalium oder beim Erhitzen von Phosphoroxychlorid (1 Thl.) mit benzoësaurem Natrium (6 Thln.) auf 150°, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist.

Es bildet schiefe, rhombische, bei 42° schmelzende Prismen, welche bei 360° (Thermometer ganz im Dampf) destilliren. In Aether und Alkohol ist es leicht löslich, von Wasser wird es allmählich in Benzoësäure verwandelt. Gegen Alkohole, Phenole, Ammoniak und substituirte Ammoniake verhält es sich wie Benzoylchlorid.

Benzanilid: $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$,

bildet sich beim Erhitzen von Anilin mit Benzoësäure, Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid und krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 163° schmelzen.

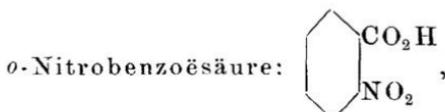
Es wird als Antipyreticum bei Kinderkrankheiten angewendet.



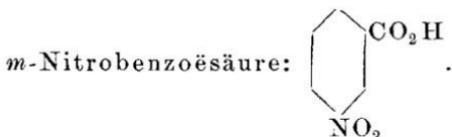
wird durch Oxydation von *o*-Chlortoluol mit Kaliumpermanganat (Graebe) oder aus Anthranilsäure nach dem Verfahren von Sandmeyer dargestellt. Schmelzp. 137°. Liefert beim Nitriren die bei 165° schmelzende *m*-Nitro-*o*-chlorbenzoësäure.

Nitrobenzoësäuren.

Die drei der Theorie nach möglichen Modificationen der Mononitrobenzoësäure sind bekannt. Sie entstehen gleichzeitig, wenn Benzoësäure mit Salpetersäure, resp. Salpeter und Schwefelsäure behandelt wird, aber in sehr verschiedenen Mengenverhältnissen. Als Hauptproduct wird nämlich bei der Nitrirung der Benzoësäure die *m*-Nitrobenzoësäure gebildet; ca. 25 Proc. der Reactionsproducte sind *o*-Nitrobenzoësäure, während die *p*-Nitrobenzoësäure nur in sehr kleiner Menge (ca. 2 Proc.) entsteht. Die *o*-Nitrobenzoësäure und die *p*-Nitrobenzoësäure werden geeigneter durch Oxydation der entsprechenden Nitrotoluole dargestellt.



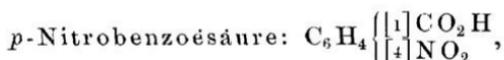
wird durch Oxydation von *o*-Nitrotoluol mit mässig verdünnter Salpetersäure (z. B. 250 g *o*-Nitrotoluol mit 1 Liter starker Salpetersäure und 400 g Wasser) oder Kaliumpermanganat dargestellt. Sie schmilzt bei 147° und ist bei 16,5° in 163 Thln. Wasser löslich. Die wässrige Lösung schmeckt intensiv süß.



Darstellung. Ein Gemenge von 1 Thl. nach dem Schmelzen und Erstarren fein geriebener Benzoësäure und 2 Thln. fein geriebenem Salpeter wird in 3 bis 4 Thle. concentrirte Schwefelsäure eingetragen und dann so lange erwärmt, bis das Gemisch der Nitrobenzoësäuren als ölige Schicht oben schwimmt. Man lässt dann erkalten, hebt den festen Kuchen, der aus den Nitrobenzoësäuren besteht, ab, wäscht ihn mit Wasser und neutralisirt ihn in der 20fachen Menge siedenden Wassers mit Barythydrat. Aus dem Filtrat krystallisirt der grosste Theil der *m*-Säure als Barytsalz aus. Die

Mutterlauge wird zur Trockne gedampft und der Rückstand mit wenig Wasser ausgezogen. Dabei geht das leicht lösliche *o*-nitrobenzoesäure Baryum in Lösung, während der Rückstand die Barytsalze der *m*-Nitrobenzoesäure und *p*-Nitrobenzoesäure enthält. Lost man diesen Rückstand in der 20fachen Menge Wasser auf und lässt die erhaltene Lösung erkalten, so krystallisiert *m*-nitrobenzoesaurer Baryt aus, während die Mutterlauge das Salz der *p*-Nitrobenzoesäure enthält. Die freien Säuren werden durch Salzsäure aus dem Barytsalze abgeschieden.

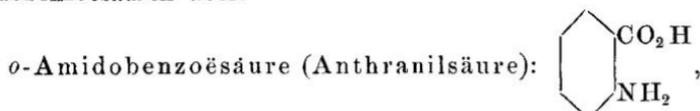
Die Säure schmilzt bei 140 bis 144° und löst sich in 425 Thln. Wasser bei 16,5°.



schmilzt bei 240°. Sie löst sich bei 17° in 1200 Thln. Wasser, bei 100° in 140 Thln.

Amidobenzoësäuren.

Die Mononitrobenzoësäuren gehen bei der Reduction in Monoamidobenzoësäuren über.



wird technisch aus Phtalimid nach D. R.-P. Nr. 55988 (Badische Anilin- u. Sodafabrik) durch Behandeln mit unterchlorigsauren oder unterbromigsauren Salzen und Alkalien (resp. Chlorkalk), oder nach D. R.-P. Nr. 94629 durch Oxydation von Acet-*o*-toluidin mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von Magnesiumsulfat dargestellt. Nach dem letzteren Verfahren entsteht zunächst Acetanthraniisäure.

Darstellung. 1. Nach D. R.-P. Nr. 55988.

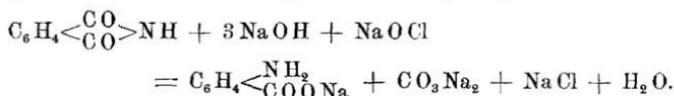
Die Untersuchungen von A. W. Hofmann, betreffend die Einwirkung von Brom und Alkalien auf Amide¹⁾, ergaben, dass hierbei die Saureamide unter Austritt von Kohlensäure in die Amine übergehen. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp fanden später, dass auch durch unterbromigsaures Kali aus diesen Saureamiden die Amine gebildet werden²⁾. Sie constatirten ferner eine ganz ähnliche Umsetzung der Saureamide. So führten sie Succinimid durch Einwirkung von unterbromigsaurem Kali in β -Amidopropionsäure über³⁾. Ein analoger Vorgang liegt dem folgenden, von Phtalimid ausgehenden Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäure zu Grunde.

Anthranilsäure bildet sich, wenn man 1 Mol. Phtalimid bei Gegenwart von fixen Alkalien oder von Erdalkalien $[KOH, NaOH, Ca(OH)_2, Ba(OH)_2, Sr(OH)_2]$ und Wasser mit 1 Mol. eines unterchlorigsauren oder unterbromig-

¹⁾ Ber. (1881) 14, 2725, (1882) 15, 407, 752, 762. — ²⁾ Recueil des Tra-
vaux chimiques des Pays-Bas 5, 252; 6, 373; 8, 173. — ³⁾ Verslagen en
Mededeelingen der Koninkl. Akademie von Wetensch., Afd. Natuurkunde 3
[7], 216.

sauren Salzes (es werden die Kalium-, Natrium-, Calcium-, Baryum-, Strontium- und Magnesiumsalze benutzt) zusammenbringt und die Mischung erwärmt. Anthranilsäure wird auch gebildet, wenn man in der alkalischen Phtalimidlösung selbst durch Einleiten von Chlor oder Zusatz von Brom ein Hypochlorit oder Hypobromit sich bilden lässt und dann erwärmt. Man kann auch nach dem ursprünglich von A. W. Hofmann für Amide der Monocarbonsäuren angegebenen Verfahren Phtalimid (1 Mol.) mit Brom (1 Mol.) übergießen, dann überschüssiges Alkali langsam zufügen und schliesslich erwärmen.

Alle diese Modificationen lassen sich, im Grunde genommen, auf eine Reaction zurückführen, welche bei Anwendung von Natronhydrat und unterchlorigsaurem Natron durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Statt der Verbindungen des Natriums können die entsprechenden Verbindungen von Kalium oder der Erdalkalien, und statt des Hypochlorits ein Hypobromit genommen werden. Nur ist, um gute Ausbeute zu erzielen, stets darauf zu achten, dass man im Verhältniss zu Phtalimid das unterchlorig- oder unterbromigsaure Salz genau nach den durch die Gleichung bedingten Mengenverhältnissen anwendet, und dass mindestens so viel Alkali oder Erdalkali genommen wird, als die Gleichung angiebt.

Auch kann man von der Phtalaminsäure ausgehen, die sehr leicht¹⁾ aus dem Phtalimid entsteht, und diese in derselben Weise, wie das Imid, in Anthranilsäure umwandeln.

Gute Ausbeuten wurden bei Einhaltung der folgenden Bedingungen erhalten: 1 Gewthl. fein vertheiltes Phtalimid wird gleichzeitig mit 2 Gewthln. festem Natronhydrat und 7 Gewthln. Wasser unter Kühlung aufgelöst, dann giebt man unter beständigem Rühren 10 Gewthle. einer auf 5,06 Proc. NaOCl-Gehalt eingestellten Hypochloritlösung bei und erwärmt die Mischung einige Minuten auf etwa 80° C., bei welcher Temperatur sich die Umsetzung rasch vollzieht. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit neutralisirt man mit Salzsäure oder Schwefelsäure und giebt einen genügenden Ueberschuss von Essigsäure hinzu, wodurch sich ein grosser Theil der entstandenen Anthranilsäure krystallinisch abscheidet. Man filtrirt und wäscht die Anthranilsäure mit kaltem Wasser aus. Die vereinigten Laugen versetzt man zweckmassig mit Kupferacetat, wodurch sich aus denselben schwer lösliches, anthranilsaures Kupfer abscheidet, das nach bekannten Methoden in Anthranilsäure übergeführt wird.

2. Nach D. R.-P. Nr. 94629.

5 kg Acet-*o*-toluidid und 10,33 kg krystallisirtes Magnesiumsulfat werden mit 600 Liter Wasser in einem mit Rührer, Thermometer und Wasserbad versehenen emaillirten Kessel auf 75 bis 80° erhitzt, bis klare Lösung entstanden ist, und dann unter Rühren 14,6 kg krystallisirtes Kaliumpermanganat mit einem Male zugeben. Die Temperatur steigt dabei auf 85° und wird bis zum volligen Verschwinden des Permanganats, d. i. z. B. etwa anderthalb Stunden, auf dieser Höhe gehalten. Die heisse Lösung wird filtrirt und das eingeeugte Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert.

¹⁾ Vergl. Aschan, Ber. (1886) 19, 1401

Die als farbloser Niederschlag abgeschiedene Acetantranilsäure wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, gepresst und bei 70° getrocknet.

Antranilsäure krystallisirt in farblosen, bei 145° schmelzenden Nadeln. Beim Behandeln mit Monochloressigsäure liefert sie die Phenylglycincarbonsäure, welche zur Darstellung von künstlichem Indigo dient.

Ihr Methyläther ist im Orangenblüthenöl [Neroliöl¹⁾] und im Jasminblüthenöl²⁾ enthalten und ein Theil des riechenden Bestandtheiles dieser Oele. Er lässt sich darstellen, wenn man eine Lösung von Antranilsäure in Methylalkohol mit Salzsäuregas sättigt, eine Stunde lang am Rückflusskühler kocht, das entstandene Estersalz mit Soda zersetzt und den freien Ester mit Wasserdampf abtreibt.

Der Ester schmilzt bei 24,5° und siedet (bei 11 mm Druck) bei 127°. Das salzsaure Salz schmilzt bei 178°.

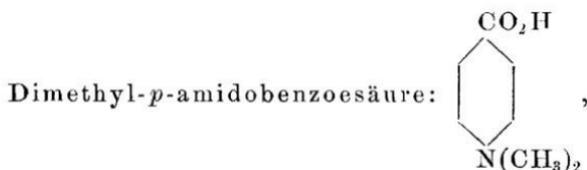
Der Aethyläther hat als Riechstoff keine Bedeutung.



ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, Alkohol oder Aether löslich und krystallisirt in kleinen, bei 173 bis 174° schmelzenden Nadeln.



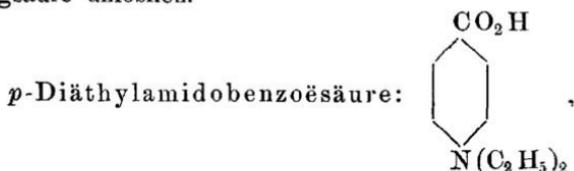
krystallisirt in Nadeln, die bei 186 bis 187° schmelzen.



entsteht, wenn man *p*-Amidobenzoësäure in Alkohol mit Kalihydrat und Jodmethyl behandelt, oder einfacher durch Einwirkung von Phosgen in der Kälte auf Dimethylanilin und Zersetzung des dabei erhaltenen krystallinischen Chlorids: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1] COCl \\ [4] N(CH_3)_2 \end{array} \right.$, durch

¹⁾ E. und H. Erdmann, Ber. (1899) 32, 1213; Walbaum, Journ. pr. Chem. (1899) 59, 350. — ²⁾ A. Hesse, Ber. (1899) 32, 2616.

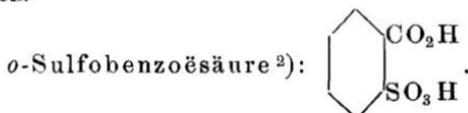
Wasser. Sie krystallisirt aus Alkohol in kurzen, bei 235° schmelzenden Nadeln. Sie ist in Alkalien und Mineralsäuren löslich, in Essigsäure unlöslich.



wird am einfachsten durch Zersetzung ihres Chlorids, welches aus Phosgen und Diäthylanilin entsteht, gebildet. Sie schmilzt bei 188°. Aus Alkohol krystallisirt sie in Blättchen.

Sulfobenzoësäure¹⁾.

Durch Sulfuration von Benzoësäure entsteht als Hauptproduct *m*-Sulfobenzoësäure, in kleinerer Menge wird gleichzeitig *p*-Sulfobenzoësäure gebildet. Um *o*- und *p*-Sulfobenzoësäure darzustellen, geht man von den entsprechenden Sulfosäuren des Toluols aus, welche sich als Hauptproduct bei der Sulfurirung des Toluols bilden.



Diese Verbindung wird durch Erhitzen von *o*-Benzoylsulfamidid (s. u.) mit concentrirter Salzsäure auf 150° oder durch Behandeln der Diazoverbindung der Anthranilsäure mit alkoholischer schwefeliger Säure erhalten. Sie krystallisirt aus Wasser in grossen, monoklinen, bei 240° unter Zersetzung schmelzenden Tafeln. Durch Schmelzen ihres Kaliumsalzes mit Aetzkali oder Aetznatron entsteht Salicylsäure.

Das Barytsalz: $(C_7H_5SO_3)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet Nadeln, welche in Wasser löslich sind.

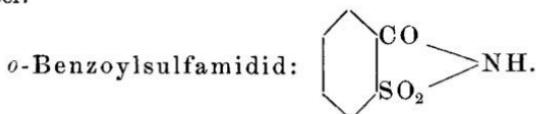


Das Kaliumsalz dieser Säure wird durch Oxydation von *o*-Toluolsulfamid: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1] CH_3 \\ [2] SO_2.NH_2 \end{array} \right.$, mit Kaliumpermanganat erhalten. Ihre Salze sind beständig; die freie Säure kann nicht dargestellt

¹⁾ Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie III, 663. — ²⁾ Remsen, Ann. (1875) 178, 293; Fahlberg u. Remsen, Ber. (1879) 12, 471; Böttinger, Ber. (1875) 8, 376; Wiesinger, Ber. (1879) 12, 1349.

werden, da auf Zusatz von Salzsäure zu den Salzen der *o*-Sulfamidbenzoësäure sofort unter Abspaltung von Wasser das innere Anhydrid der Säure, das unten beschriebene *o*-Benzoylsulfamidid, ausgeschieden wird.

Die Salze bilden in Wasser leicht lösliche, süss schmeckende Nadeln. Das Barytsalz enthält $4\frac{1}{2}$ Mol., das Magnesiumsalz $6\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

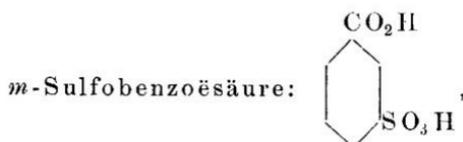


Das von Fahlberg¹⁾ entdeckte *o*-Benzoylsulfamidid, das innere Anhydrid der *o*-Sulfamidbenzoësäure, besitzt eine ausserordentliche Süßigkeit; es ist 500mal süßer als Rohrzucker. Fahlberg hat daher den Körper unter dem Namen Saccharin als Surrogat für die Zuckerarten eingeführt. Es führt ausserdem noch folgende Bezeichnungen im Handel: Benzoësauresulfimid, Zuckerin, Süßstoff etc.

Darstellung. Man verwandelt *o*-Toluolsulfosaure mittelst Phosphorchlorid in *o*-Toluolsulfochlorid und letzteres mit Ammoniak in *o*-Toluolsulfamid. Bei der Oxydation des letzteren mit Kaliumpermanganat entsteht *o*-Sulfaminbenzoësäure, welche unter Abspaltung von Wasser in ihr Anhydrid, das Benzoësauresulfimid, übergeht.

Das Benzoësauresulfimid ist ein weisses, bei 224° schmelzendes Pulver, welches in etwa 400 Thln. Wasser löslich ist. Das Natriumsalz kommt als Saccharin, leicht löslich, in den Handel. Mit Krystallwasser krystallisirt heisst es Crystallose.

Es wird an Stelle von Rohrzucker zum Süßen von Nahrungs- und Genussmitteln verwendet.



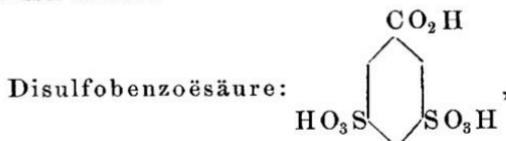
wird durch Sulfuriren von Benzoësäure dargestellt.

Darstellung²⁾. 500 g Benzoësäure werden mit 1 kg rauchender Schwefelsäure von circa 20 Proc. Anhydridgehalt übergossen und vorsichtig auf dem Drahtnetze erwärmt. Schon bei 40 bis 50° löst sich die Benzoësäure auf, und bei gesteigerter Temperatur färbt sich der Inhalt des Kolbens intensiv dunkel unter massiger Entwicklung von schwefliger Säure. Die Reaktionsmasse wird so lange auf 210° erhalten, bis eine Probe in Wasser vollständig in Lösung geht, was nach fünfständigem Erhitzen der Fall ist. Die erkaltete Schmelze gießt man sodann in 2 Liter kaltes Wasser oder Eis,

¹⁾ Fahlberg und Remsen, Ber. (1879) 12, 471. — ²⁾ Offermann, Ann. (1894) 280, 5.

filtrirt, wenn nothig, und giesst das Filtrat in 5 Liter kochende concentrirte Kochsalzlösung unter Zusatz von 150 g festem Kochsalz. Die beim Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse von saurem *m*-benzoësulfosaurem Natron wird mit einer kalten gesättigten Kochsalzlösung ausgewaschen und schliesslich durch Pressen von den letzten Antheilen an Mutterlauge befreit.

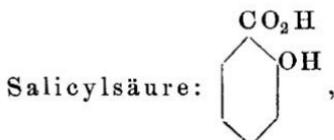
Zur weiteren Reinigung wird das Salz nochmals aus kochender gesättigter Kochsalzlösung umkrystallisirt und so das saure *m*-benzoësulfosaure Natron in weissen Nadeln erhalten. Die nach dem Abpressen erhaltenen Kuchen werden bei 100° getrocknet; die Ausbeute an reinem Salz beträgt etwas über 90 Proc.



wird durch Erhitzen von Benzoësäure mit englischer Schwefelsäure auf ca. 200° dargestellt.

Oxybenzoësäuren.

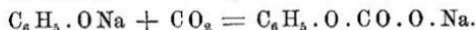
Von den drei bekannten Monoxybenzoësäuren: Salicylsäure (*o*-Oxybenzoësäure), *m*-Oxybenzoësäure und *p*-Oxybenzoësäure wird vorwiegend nur die erstere im Grossen dargestellt.



findet sich in den Blüten von *Spiraea ulmaria* und als Methyläther in dem flüchtigen Oele (Wintergrünöl) von *Gaultheria procumbens*, *punctata* und *leucocarpa*. Künstlich wird sie im Grossen nach Schmitt (D. R.-P. Nr. 29 939) durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium bei ca. 150° dargestellt. Sie wird nach D. R.-P. Nr. 73 279 auch durch Erhitzen von Phenol mit Potasche und Kohlensäure im Autoclaven bei 130 bis 160° erhalten (Marasse).

Darstellung. 1. Nach D. R.-P. Nr. 29 939.

a) Die trockenen Phenolate der Alkalien und Erdalkalien werden bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung der trockenen Kohlensäure so lange ausgesetzt, als Absorption stattfindet. Es bilden sich hierbei quantitativ die Alkali- bzw. die Erdalkalisalze des sauren kohlensauren Esters, speciell aus dem Phenolnatrium Phenylnatriumcarbonat:



Werden diese Salze auf 120 bis 140° in einem luftdicht geschlossenen Digestor einige Stunden erhitzt, so geht die moleculare Umlagerung in das einfach salicylsäure Salz ohne Abspaltung von Phenol quantitativ vor sich,

und speciell lagert sich das Phenylnatriumcarbonat in salicylsaures Natrium um nach folgender Gleichung:



Beim Oeffnen des Gefässes ist kein Ueberdruck vorhanden. Das absolut trockene, staubformige, salicylsaure Salz wird in Wasser gelöst, die Salicylsäure durch eine Mineralsäure gefällt und auf gewöhnliche Weise durch Umkrystallisiren gereinigt.

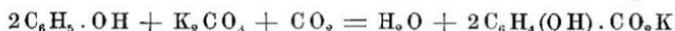
b) Die Phenolate der Alkalien und Erdalkalien werden scharf getrocknet in einen Autoclaven gefüllt; hierauf wird durch eine Druckpumpe so lange trockene Kohlensäure eingepumpt, als es zur Bildung der phenylkohlen-sauren Salze nöthig ist. Während des Einpumpens der Kohlensäure muss der Autoclav gut gekühlt werden¹⁾. Derselbe wird geschlossen, während die Kohlensäure noch nicht vollständig absorhirt und noch Ueberdruck vorhanden ist. Hierauf überlasst man die Masse einige Stunden sich selbst, um die vollständige Umwandlung der Phenolate in die phenylkohlen-sauren Salze zu ermöglichen. Der Autoclav wird dann einige Stunden in einem Luftbade auf 120 bis 140° erhitzt, um die Umsetzung in normalsalicylsäure Salze zu bewirken.

c) Die trockenen Phenolate werden in einen Autoclaven gefüllt und so viel feste Kohlensäure eingeschuttet, als zur Bildung der phenylkohlen-sauren Salze nöthig ist; hierauf wird der Apparat schnell geschlossen und weiter wie bei b) verfahren.

In gleicher Weise wird bei der Darstellung der homologen Säuren operirt.

2. Nach D. R.-P. Nr. 73279 und dessen Zusatz Nr. 78708, resp. 76441.

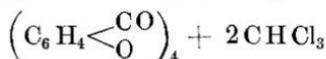
Phenol wird, damit das Product nicht zusammenbackt und dadurch die Reaction gehemmt wird, mit einem Ueberschuss von Potasche (1 Thl. Phenol und 3 Thle. Potasche und mehr, resp. an deren Stelle zum Theil Kieselguhr) zusammengerieben und im Autoclaven bei 130 bis 160° mit Kohlensäure behandelt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung.



Die Salicylsäure ist schwer in kaltem (in ca. 500 Thln.), leicht in kochendem (in ca. 15 Thln.) Wasser löslich, ziemlich (in 60 Thln.) in Glycerin, leicht in Alkohol (in 3 Thln.) und Aether und krystallisirt in langen Nadeln oder vierseitigen Prismen, welche bei 156° schmelzen. In Chloroform ist sie zum Unterschiede von *m*-Oxybenzoësäure und *p*-Oxybenzoësäure leicht löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt sie in Nadeln, beim raschen Erhitzen für sich, oder mit Wasser bei 220 bis 230° mit Jodwasserstoffsäure, Salzsäure oder schwefliger Säure (schon bei 140 bis 150°), oder bei der Destillation mit Kalk zerfällt sie in Phenol und Kohlensäure. Von Chromsäure wird sie zu Kohlensäure, Ameisensäure und Wasser verbrannt. Salicylsäure verhindert im Gegensatz zu den beiden iso-

¹⁾ Nach D. R.-P. Nr. 38742 (Zusatz zu Nr. 29939) ist die Abkühlung nicht nöthig; man leitet die Kohlensäure bei 120 bis 145° unter Druck ein, wobei sich sofort salicylsaures Natrium bildet.

meren Säuren: Meta- und Paraoxybenzoësäure, die Fällung des Kupfers durch Alkalien. In verdünnter wässriger Lösung liefert die Salicylsäure (und die Paraoxybenzoësäure) mit Bromwasser fast reines Tribromphenolbrom: $C_6H_2Br_3 \cdot OBr$, während bei der Metaoxybenzoësäure erst nach längerem Stehen eine geringe Ausscheidung eintritt, die weder Tribromphenolbrom noch Tribromphenol zu sein scheint. Wird Salicylsäure in einem indifferenten Lösungsmittel (Toluol) mit Phosphoroxychlorid behandelt, so entsteht nach R. Anschütz ¹⁾ (D. R.-P. Nr. 68960) ein Gemenge von Salicylid (Schmelzp. 260 bis 261°) mit Polysalicylid (Schmelzp. 322 bis 335°). Das erstere ist in Chloroform löslich und liefert mit demselben eine Doppelverbindung (Salicylidchloroform):

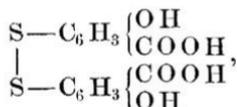


(D. R.-P. Nr. 69708), woraus sich beim Erhitzen reines Chloroform (Chloroform Anschütz, D. R.-P. Nr. 70614) abdestilliren lässt.

In wässriger Lösung wird Salicylsäure durch Eisenchlorid violett gefärbt. Ebenso verhalten sich Phenol, Gallussäure und Gerbsäure, welche nach Hager durch folgende Reactionen unterschieden werden können:

	Phenol	Salicylsäure	Gallussäure	Gerbsäure
Fe ₂ Cl ₆ bei Gegenwart von Alkohol, Glycerin oder Essigsäure	keine Reaction	violette Färbung	—	—
Man versetzt zuerst mit phosphorsaurem Natrium, dann mit Eisenchlorid	keine Färbung		violette Färbung	
Eine stark ammoniakalische Lösung	bleibt farblos		farbt sich dunkelgelbroh	
und wird bei Zusatz von Bromwasser	blau		nicht verändert	

Chlorschwefel (1 Mol.) führt nach D. R.-P. Nr. 46413 (H. Baum) bei 150° die Salicylsäure (1 Mol.) in ein Gemenge von zwei Dithiosalicylsäuren:

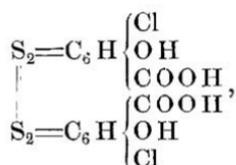


¹⁾ Ber. (1892) 25, 3511; Ann. (1893) 273, 94.

über, deren Natriumsalze sich in wässriger Lösung durch Kochsalz trennen lassen.

Das Salz der Säure I (Dithion I) wird dabei abgeschieden, während das Salz der Säure II (Dithion II) in Lösung bleibt. Beide Verbindungen (auch im Gemisch Dithion genannt) dienen in der Veterinärpraxis bei Maul- und Klauenseuche; Salz II wird auch gegen Gelenkrheumatismus angewendet. Auch die entsprechenden Lithium- und Wismuthsalze (Thioform) finden Verwendung.

Werden 27,6 Thle. Salicylsäure mit 55 Thln. Chlorschwefel langsam unter Rühren auf 120° und schliesslich auf 140° erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, so entsteht Tetrathiodichlor-salicylsäure:



ein rothgelbes Pulver, welches als Antisepticum in Form von Streupulver verwendet wird.

Jod und Jodsäure liefern Jodderivate der Salicylsäure, welche als Medicamente Anwendung finden.

Salpetersäure wandelt die Salicylsäure in Mono- und Dinitrosalicylsäure um, woraus durch Reduction Amido- und Nitroamidosalicylsäuren erhalten werden, welche zur Darstellung von Azofarbstoffen benutzt werden. Auch wird durch Acetyliren der Amidosalicylsäure eine Acetylverbindung dargestellt, welche unter dem Namen Benzacetin (Schmelzp. 205°) als Antineuralgicum verwendet wird.

Durch Schwefelsäure wird Salicylsäure in Sulfosalicylsäure übergeführt, deren Natrium Salz an Stelle von salicylsaurem Natrium gegen Gelenkrheumatismus empfohlen wird. Es besitzt einen angenehmeren Geschmack als das letztere und zeigt nicht dessen Nebenwirkungen.

Die Salicylsäure wirkt, wie das Phenol, schon in kleiner Menge stark antiseptisch. Vor dem Phenol hat sie die Vorzüge, dass sie geruchlos, geschmacklos und nicht giftig ist.

Sie findet daher die ausgedehnteste Verwendung als antiseptisches Mittel zur Hemmung und Hinderung von Fäulniss und Gahrung, zur Desinfection von Wunden (Salicylwatte), gegen Fieber, zur Präservirung von Fleisch, Früchten und Fruchtsäften etc. etc. und besitzt als solches viele Vorzüge vor anderen denselben Zwecken

dienenden Substanzen. Sie dient in der Medicin gegen Gelenkrheumatismus; ausserdem werden Aether von ihr (Salol etc.) als Medicamente benutzt. Ausserdem wird sie zur Herstellung von Azofarbstoffen (Chrysammin, Alizarin gelb etc.) viel verwendet und dient ferner zur Darstellung von künstlichem Wintergrünöl oder Victoriaöl, welches in den Vereinigten Staaten zu den beliebtesten Parfüms gehört.

Prüfung und Nachweis der Salicylsäure¹⁾.

Die zu innerem Gebrauch zu verwendende Salicylsäure muss vollkommen weiss sein und den richtigen Schmelzpunkt besitzen. Eine sublimirte Säure ist nicht empfehlenswerth, weil dieselbe immer Phenol enthält. Zur Prüfung auf Reinheit wird etwa $\frac{1}{2}$ g in 5 g möglichst absolutem Alkohol gelöst, wobei mechanische Unreinigkeiten zurückbleiben, und die Lösung auf einem Uhrglase verdunsten gelassen. Man beobachtet nun die Spitzen der efflorescirenden Krystallmasse. Dieselben sind bei einer guten Säure klar und farblos, bei einer eisenhaltigen violett oder rosa, bei einer Harze oder Farbstoffe enthaltenden gelb bis braun gefärbt. Beim Verbrennen der Probe darf kein Rückstand bleiben.

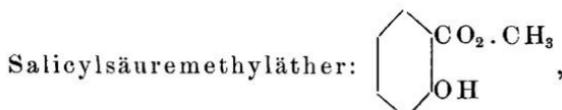
Um auf Salicylsäure im Bier zu prüfen, versetzt man am besten den drei Stunden nach Genuss des Bieres gelassenen Harn mit Eisenchlorid, worauf anfangs ein gelblich weisser Niederschlag von phosphorsaurem Eisen gefällt wird, dann aber bei Gegenwart von Salicylsäure Violettfärbung eintritt. Zum Nachweise der Salicylsäure im Harn wird letzterer auch zuerst mit überschüssigem Bleiacetat versetzt, dann filtrirt, das Blei im Filtrat durch Schwefelwasserstoff entfernt und mit Eisenchlorid auf die Säure geprüft. Es konnten so noch 0,002 Proc. Salicylsäure deutlich nachgewiesen werden. Um Salicylsäure im Wein nachzuweisen, fällt man aus 100 bis 200 ccm des letzteren mit Leimlösung die Gerbsäure aus, dampft mit dem Niederschlage bis fast zur Trockne, zieht den Rückstand mit Aether aus, entfernt das Lösungsmittel und löst den Rückstand in Wasser. Auf Zusatz von Eisenchlorid entsteht bei Anwesenheit von Salicylsäure eine violette Färbung.

Salze. Einige Salze der Salicylsäure finden als Medicamente Anwendung. Das in kleinen, schuppigen Krystallen krystallisirende Natriumsalz, welches in 1 Thl. Wasser und 5 Thln. Alkohol löslich ist, wird gegen Gelenkrheumatismus und Gicht, sowie bei Migräne angewendet. — Weiter kommen zur Verwendung Ammoniumsalz, Lithiumsalz (+ H_2O),

¹⁾ Vergl. auch W. Fresenius u. Grünhut, Zeitschr. anal. Chem. 1899, S. 292.

Magnesiumsalz (+ 4H₂O), Calciumsalz (+ 2H₂O), Strontiumsalz, Zinksalz (+ H₂O), Cadmiumsalz, Aluminiumsalz (Salumin), Quecksilbersalz, basisches Wismuthsalz; ausserdem einige Salicylate von organischen Basen, z. B. salicylsaures Chinin.

Aether der Salicylsäure.



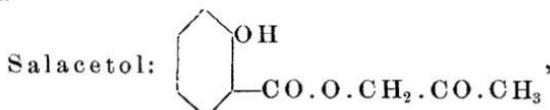
bildet den Hauptbestandtheil des Wintergrünöles von *Gaultheria procumbens*. Er kann künstlich durch Destillation von Salicylsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure erhalten werden. Farbloses, angenehm riechendes und gewürzhaft schmeckendes, bei 222° siedendes Oel. Er findet als Parfüm und zum Verbessern der Blume bei Spirituosen Verwendung.

Ammoniak führt ihn in Salicylsäureamid (Schmelzp. 138°) über, welches gegen Neuralgie Verwendung findet.

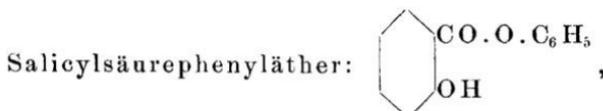
Als ein Abkömmling des Salicylsäureamids ist das bei 139,5° schmelzende Saliphen (Salicyl-*p*-phenetidin):



zu betrachten, welches durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid oder Phosphortrichlorid auf ein Gemenge von Salicylsäure und *p*-Phenetidin entsteht.



wird durch Einwirkung von Monochloraceton auf salicylsaures Natron erhalten und bildet lange, wollige, bei 71° schmelzende Nadeln.



Salol genannt, wird nach D. R.-P. Nr. 37 973 (M. Nencki und Dr. F. v. Heyden Nachf.) und dem Zusatzpatent Nr. 43 713 durch Zusammenbringen von Salicylsäure und Phenol, resp. deren Natronsalzen mit Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid und analogen Chloriden (vergl. D. R.-P. Nr. 39 184: Phosgen) dargestellt.

Darstellung¹⁾. 69 g Salicylsäure (1 Mol.) und 48 g Phenol (1 Mol.) werden bei 135° zusammengeschmolzen und in kleinen Portionen 28 g

¹⁾ R. Seifert, Journ. pr. Chem. (1885) 31, 472.

Phosphoroxychlorid (etwas über $\frac{1}{3}$ Mol.) zugesetzt. Sobald die Salzsäureentwicklung im Gange ist, wird auf 125 bis 120° erkalten gelassen und dann nicht hoher erhitzt. Von der gebildeten Phosphorsäure wird das Reactionsproduct in viel kaltes Wasser abgossen. Zunächst scheidet sich ein schwach rothlich gefarbtcs Oel ab, welches mit Wasser fest wird. Es wird mit verdunnter Sodalösung zusammengerieben, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Hierauf werden die Krystalle abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus starkem Weingeist umkrystallisirt. Ausbeute 99 g fast weisses Phenylsalicylat (Theorie 107 g).

In Wasser ist das Salol fast unlöslich, löslich in 10 Thln. Alkohol. Aus Methylalkohol krystallisirt es in farblosen, rhombischen Tafeln, welche bei 42 bis 43° schmelzen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid gefärbt. Kalte Natronlauge liefert das in Wasser und Alkohol lösliche Natriumsalz. Kochende Natronlauge verseift den Aether. Der Körper dient als Antirheumaticum und Darmantisepticum.

Als Ersatz von Salol sind zahlreiche andere, aus Salicylsäure (und homologen Säuren, s. u.) mit Phenolen herstellbare Aether vorgeschlagen und zum Theil zur Verwendung gekommen. Dieselben werden in analoger Weise wie das Salol dargestellt.

Chlorsalol wird aus Chlorphenol (Gemenge von *o*- und *p*-Chlorphenol) erhalten. Die Orthoverbindung schmilzt bei 55°, die Paraverbindung bei 72°. Es soll energischer antiseptisch wirken als Salol.

Tribromsalol (Cordol) wird aus Tribromphenol dargestellt.

Salophen ist Acetparamidosalol und entsteht, wenn man Salicylsäure-*p*-nitrophenyläther reducirt und das erhaltene Amidosalol acetylirt. Es schmilzt bei 187 bis 188°.

Guajacolsalol, aus Guajacol und Salicylsäure, schmilzt bei 65°.

Kresalol entsteht aus Kresol und Salicylsäure. Die *o*-Verbindung schmilzt bei 35°, die *m*-Verbindung bei 74°, die *p*-Verbindung bei 40°.

Xylenolsalole. Die *o*-Verbindung schmilzt bei 36°, die *m*-Verbindung bei 41°, die *p*-Verbindung bei 37°.

Alphol ist Salicylsäure- α -naphtoläther, es schmilzt bei 83°.

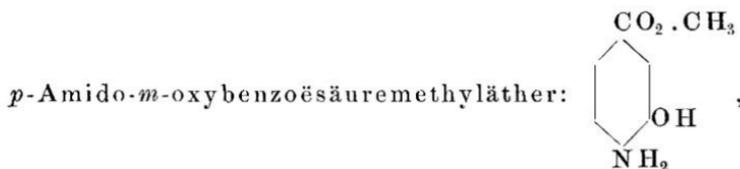
Betol, Salicylsäure- β -naphtoläther, schmilzt bei 95°.



wird durch Schmelzen von *m*-Benzoësäuresulfosäure mit Aetznatron dargestellt.

Darstellung¹⁾. 500 g saures benzoësulfosaures Natron werden mit 200 ccm concentrirter Natronlauge zu einem Brei angerührt, auf dem Wasserbade erwärmt und mit noch 100 g festem, gepulvertem Aetznatron verrieben. Die beim Erkalten erstarrte Masse wird pulverisirt und in 500 g eben zum Schmelzen erhitztes Kali-Natron eingetragen. Unter fortwährendem Umrühren wird die Schmelze allmählich auf 210 bis 220° erhitzt und bei dieser Temperatur zwei Stunden lang erhalten. Die erkaltete Schmelze wird sodann in Wasser gelöst und mit roher Salzsäure zersetzt, wobei sich die *m*-Oxybenzoesäure krystallinisch ausscheidet. Nach dem Filtriren und Auswaschen mit kaltem Wasser wird dieselbe aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt. Die Waschwasser und Mutterlaugen werden vereinigt, mit Aether tüchtig ausgeschüttelt und die nach dem Verdunsten des letzteren zurückbleibende *m*-Oxybenzoesäure wie oben gereinigt. Die Ausbeute beträgt 93 Proc. der theoretischen.

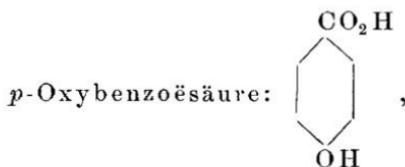
Krystallisirt in bei 200° schmelzenden Nadeln. Geht bei der Destillation unzersetzt über. Beim Erhitzen der *m*-Oxybenzoesäure allein oder in Gegenwart von Benzoesäure mit Schwefelsäure entstehen Anthrachinonderivate. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.



wird nach D. R.-P. Nr. 97335 von A. Einhorn durch Methylierung der *p*-Amido-*m*-oxybenzoesäure (Schmelzp. 216°) oder Reduction des *p*-Nitro-*m*-oxybenzoesäuremethyläthers dargestellt und bildet, aus Benzol oder Wasser krystallisirt, bei 120° schmelzende Nadeln. Es ist sehr leicht löslich in Aether, Essigäther, Alkohol, Aceton, heissem Benzol, unlöslich in Ligroin und schwer löslich in Wasser.

Es findet unter dem Namen Orthoform als locales Anästheticum²⁾ für Wundschmerz, Brandwunden, Geschwüre etc. Verwendung.

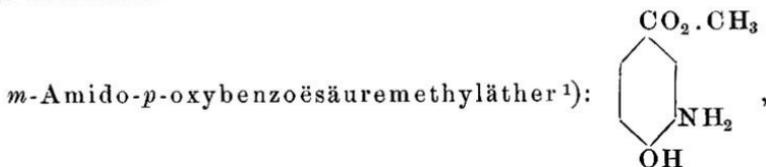
Eisenchlorid färbt seine wässerige Lösung braun.



wird durch Ueberleiten von Kohlensäure über auf 180° erhitztes Phenolkalium, oder nach D. R.-P. Nr. 48356 (Dr. F. von Heyden

¹⁾ Offermann, Ann. (1894) 280, 6. — ²⁾ Münch. medic. Wochenschr. 1897, Nr 34; Pfyl, Inaug.-Dissert., München 1898.

Nachf.) durch Erhitzen von salicylsaurem Kalium oder basisch salicylsaurem Kalium im Druckgefäss auf 180° oder höher, oder durch Erhitzen von Phenolkalium und Kohlensäure unter Druck bei 180° oder höherer Temperatur erhalten. Sie krystallisirt aus Wasser mit H₂O in kleinen Prismen, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren und dann bei 210° schmelzen. Chlorschwefel führt sie in Chlor-*p*-oxybenzoësäure über, welche beim Erhitzen mit Natronlauge Brenzcatechin liefert.



aus *m*-Amido-*p*-oxybenzoësäuresulfat mittelst Methylalkohol und Salzsäure (nach D. R.-P. Nr. 97333 von A. Einhorn) oder durch Reduction des bei 71° schmelzenden *m*-Nitro-*p*-oxybenzoësäuremethyläthers (nach D. R.-P. Nr. 97334 von A. Einhorn) dargestellt, bildet (aus Alkohol krystallisirt) bei 142° schmelzende Krystalle, welche leicht in heissem Wasser, Aether oder Alkohol löslich sind.

Er wird unter dem Namen Orthoform neu als locales Anästheticum verwendet. Vor dem isomeren Orthoform (s. oben) hat dasselbe den Vortheil, sich weniger zusammenzuballen, was z. B. bei Behandlung von Kehlkopftuberculose wichtig ist. Eisenchlorid färbt seine wässrige Lösung grün.

Kresotinsäuren.

Die drei Kresole liefern in analoger Weise wie Phenol beim Behandeln ihrer Natriumsalze mit Kohlensäure drei der Salicylsäure homologe Oxytoluylsäuren (Kresotinsäuren). Von diesen schmilzt die *o*-Kresol-*o*-carbonsäure bei 163°, die *m*-Kresol-*o*-carbonsäure bei 177° und die *p*-Kresol-*o*-carbonsäure bei 151°. Sie finden in analoger Weise wie die Salicylsäure für Zwecke der Medicin und Farbentechnik Verwendung.

Neuerdings ist durch die D. R.-P. Nr. 79 028, 81 281, 81 333 und 91 201 eine interessante Bildungsweise der Oxytoluylsäuren bekannt geworden. Dieselbe beruht darauf, dass Naphtolsulfosäuren durch Alkalien bei höherer Temperatur und starkem Druck aufgespalten werden.

¹⁾ Vergl. Pfyl, Inaug.-Dissert., München (1898), S. 29.



Entdeckt 1836 von Laurent. Von den drei isomeren Dicarbonsäuren des Benzols, welche man als Abkömmlinge der drei isomeren Xylole betrachten kann, findet bisher nur die Orthoverbindung resp. deren Anhydrid technische Anwendung. Die Phtalsäure bildet sich durch gemässigte Oxydation vieler Benzolderivate, welche vier Wasserstoffatome und zwei in der Orthostellung befindliche Kohlenstoffatome mit dem Benzolkern verbunden enthalten.

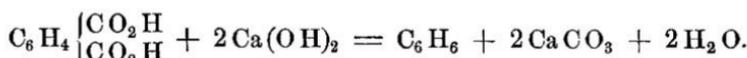
Sie wurde früher durch Oxydation von Naphtalintetrachlorid oder Dinitro- α -naphtol mit Salpetersäure, später durch gemässigte Oxydation von sehr fein vertheiltem Naphtalin mit Chromsäure dargestellt. Nach D. R.-P. Nr. 91 202 der Badischen Anilin- und Sodafabrik wird sie neuerdings durch Erhitzen von Naphtalin oder Naphtalinderivaten mit Schwefelsäure und Quecksilbersulfat dargestellt.

Darstellung. Nach D. R.-P. Nr. 91 202. 100 Thle. Naphtalin werden mit 1500 Thln. Schwefelsäuremonohydrat und 50 Thln. Quecksilbersulfat gemischt und erwärmt, wobei sich das Naphtalin auflöst. Diese Lösung wird nun in einem Destillirgefässe weiter erhitzt. Bei etwa 200° C. ist der Beginn der Oxydation zu constatiren, und bei 250° C. sind die Oxydationserscheinungen deutlich erkennbar: aus der dunkel gewordenen Naphtalin-sulfosaurelösung entweichen schweflige Säure und Kohlensäure. Schliesslich steigert man die Temperatur auf 300° C. und darüber und erhitzt zweckmässig so lange, bis der Inhalt des Destillirgefässes dickflüssig oder ganz trocken geworden ist. Der Quecksilbersulfat enthaltende Rückstand kann an Stelle frischen Quecksilbersulfats zu neuen Operationen benutzt werden. Er enthält je nach Trockenheit mehr oder weniger Sulfoptalsäuren. Die entstandene Phtalsäure bezw. deren Anhydrid und auch ein Theil der Sulfoptalsäuren, sowie Schwefelsäure gehen mit den entweichenden Gasen über und können in einer Vorlage aufgefangen werden. Die Phtalsäure scheidet sich aus dem Destillat beim Erkalten fast vollständig aus und lässt sich durch Filtriren oder Abschleudern davon trennen.

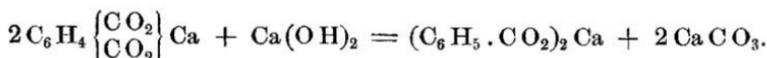
Die Phtalsäure ist schwer in kaltem (in 130 Thln. bei 11,5°), leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich und bildet kurze Prismen oder Blättchen, die bei 213° schmelzen, aber schon beim Erhitzen über 130° in Wasser und Phtalsäureanhydrid zerfallen. Die isomere Isophtalsäure schmilzt erst über 300° und sublimirt in Nadeln, die Terephtalsäure sublimirt, ohne zu schmelzen, über 300°. Letztere unterscheidet sich überdies von den isomeren Säuren durch ihre schwer löslichen Kalk- und Barytsalze. Schliesslich seien die Unterschiede der Methyl- und Aethyläther der drei Säuren angeführt:

	Methyläther	Aethyläther
Phtalsäure	flüssig	flüssig, Siedep. 288°
Isophthalsäure	Schmelzp. 65°	erstarrt unter 0°, Siedep. 285°
Terephthalsäure	„ 140°	Schmelzp. 44°

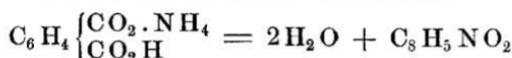
Die Phtalsäure ist nur äusserst wenig mit den Wasserdämpfen flüchtig; 1,259 g Phtalsäureanhydrid gaben nach der Destillation mit 2 Liter Wasser noch einen Rückstand von 1,1115 g = 98,7 Proc. — Wird Phtalsäure mit einem Ueberschuss von Kalk destillirt, so geht sie in Benzol und Kohlensäure über:



Beim Erhitzen von 2 Mol. ihres Kalksalzes mit 1 Mol. Kalkhydrat auf 330 bis 350° entsteht jedoch nach P. und E. Depouilly¹⁾ benzoësaurer Kalk:



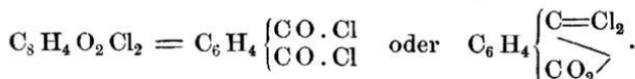
Diese Methode wurde ein Zeit lang in der Fabrik von Laurent und Castelholz in Paris ausgeführt, um die bei der Darstellung von Chloroxynaphtalinsäure als Nebenproduct auftretende Phtalsäure auf Benzoësäure zu verarbeiten. Man kann auch auf einem zweiten Wege von der Phtalsäure zur Benzoësäure gelangen, wenn man nach Laurent²⁾ saures phtalsaures Ammoniak durch trockene Destillation in Wasser und Phtalimid verwandelt:



und letzteres durch Erhitzen mit Kalk in Benzonitril, aus dem leicht Benzoësäure erhalten werden kann, überführt:



Fünffachchlorphosphor verwandelt die Phtalsäure zunächst in Phtalsäureanhydrid, dann in Phtalylchlorid³⁾ (Siedep. 270°):

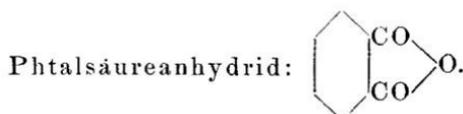


Chlor wirkt auf freie oder in Nitrobenzol oder in Wasser gelöste Phtalsäure nicht ein, auch nicht in Gegenwart von Jod oder

¹⁾ Ann. (1866) 137, 373. — ²⁾ Wagner's Jahresber. f. 1867, S. 311; Jahresber. f. Chem. (1868), S. 549. — ³⁾ H. Müller, Jahresb. (1863), S. 393; v. Gerichten, Ber. (1880) 13, 417; C. Gräbe, Ber. (1883) 16, 860; Nöling u. G. v. Becchi, Ber. (1884) 17, 387.

Antimonchlorid. Wird hingegen das Kali- oder Natronsalz in wässriger Lösung mit Chlor behandelt, so entstehen gechlorte Phtalsäuren (G. Auerbach). Salpetersäure führt die Phtalsäure in zwei Nitrophtalsäuren¹⁾ über, von denen die eine bei 219 bis 220°, die andere, leichter lösliche, bei 161° schmilzt.

Salze. Die Phtalsäure ist eine zweibasische Säure, welche saure und neutrale Salze liefert. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht, die Salze der alkalischen Erden schwer löslich. Das neutrale Kaliumsalz und Natrium- salz bilden Blättchen, das saure Ammoniumsalz krystallisirt meistens in Prismen, öfters auch in hexagonalen Tafeln. Bei der Destillation zerfällt es in Wasser und Phtalimid. Das Baryumsalz (Blättchen) und das Silber- salz sind ziemlich schwierig in Wasser löslich.



Das Phtalsäureanhydrid, in der Technik gewöhnlich Phtalsäure genannt, bildet sich neben Wasser beim Erhitzen von Phtalsäure. Die Zersetzung beginnt schon bei ca. 130° und findet vollständig bei höherer Temperatur statt. Bei langsamer Sublimation für sich oder mit Hülfe eines Luftstromes oder besser eines Kohlensäure- stromes erhält man das Anhydrid in langen, weissen, biegsamen Nadeln; bei raschem Erhitzen geräth es ins Sieden, destillirt über und erstarrt beim Erkalten zu einer harten, krystallinischen Masse. Es entsteht auch bei der Behandlung von Phtalsäure mit wasser- entziehenden Mitteln, wie Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid [Anschütz²⁾]. Aus Anthrachinon³⁾ wurde es beim Erhitzen mit Schwefelsäure gewonnen.

Das Phtalsäureanhydrid bildet, sublimirt, lange, bei 128° schmel- zende Nadeln. Gewöhnlich kommt heute destillirtes Product in den Handel. Es siedet bei 284,5° (Thermometerfaden ganz im Dampf). Von kaltem Wasser wird es wenig, leichter von heissem aufgenommen, leicht von Alkohol und Aether. Bei längerem Kochen mit Wasser, oder leichter mit Alkalien, geht es wieder unter Wasseraufnahme in Phtalsäure über. Fünffachchlorphosphor verwandelt das Phtal- säureanhydrid in das oben erwähnte Phtalylchlorid. Wird Phtal- säureanhydrid mit Phenolen oder aromatischen Basen direct oder, wie meistens nöthig ist, in Gegenwart wasserentziehender Mittel erhitzt, so entstehen unter Abspaltung von Wasser Condensations- producte (Phtaleine), welche je nach den Umständen Derivate eines

¹⁾ O. Miller, Ber. (1878) 11, 393, 992, 1191, (1881) 14, 2265; Ann. (1881) 208, 223; Claus u. May, Ber. (1881) 14, 1330, Ann.; A. Faust, Ann. (1871) 160, 57. — ²⁾ Ber. (1877) 10, 326, 1881. — ³⁾ Weith u. Bind- scheidler, Ber. (1874) 7, 1106.

Diphenyltolylmethans oder des Anthracens sind. Sobald nämlich eines der beiden nur an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoffatome durch zwei einwerthige Gruppen vertreten wird, entsteht ein Abkömmling eines Diphenyltolylmethans (einer Triphenylmethan-carbonsäure). Hingegen wird ein Anthracenderivat erzeugt, wenn das gleichzeitig an zwei Kohlenstoffatome gebundene Sauerstoffatom ersetzt wird. So entsteht aus Resorcin und Phtalsäureanhydrid das Anhydrid einer Tetraoxytriphenylcarbinolcarbonsäure (Fluoresceïn); aus den Isomeren Brenzcatechin oder Hydrochinon werden die Dioxyanthrachinone Alizarin und Chinizarin erzeugt. Phenol bildet in Gegenwart von Schwefelsäure oder besser von Chlorzink das innere Anhydrid einer Dioxxytriphenylcarbinolcarbonsäure (Phenolphtaleïn). Aus Dimethylanilin wird in analoger Weise Tetramethyldiamido-triphenylcarbinolcarbonsäureanhydrid hervorgebracht. Ammoniak liefert mit Phtalsäureanhydrid das bei 228° schmelzende Phtalimid: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CO \\ CO \end{Bmatrix} NH$. Monoäthylanilin¹⁾ wird beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid in Aethylanilidophtalsäure, Diphenylamin in Diphenylphtalaminsäure verwandelt.

Prüfung. Phtalsäureanhydrid (Phtalsäure des Handels), welches zur Darstellung von Phtaleïnen in der Technik verwendet wird, soll frei sein von Phtalsäure; es muss sich in Benzol klar auflösen, weiss sein, den richtigen Schmelzpunkt haben und sich ohne Rückstand verflüchtigen.

Derivate der Phtalsäure.

Chlorphtalsäuren.

Nach den Beobachtungen von Schunck²⁾ wird die Phtalsäure beim Behandeln mit Chlor nicht angegriffen. Dieses wurde von G. Auerbach³⁾ in Bezug auf die freie Phtalsäure und deren Anhydrid bestätigt; er gab an, dass man Phtalsäure in der Kälte oder geschmolzenes Phtalsäureanhydrid mit Chlor behandeln könne, ohne dass Einwirkung stattfindet. Ebenso wenig wird die Säure verändert, wenn man sie in kochendem Nitrobenzol bei Gegenwart von Jod chlorirt, oder wenn man sie mit gepulvertem Antimon mengt und dieses Gemisch der Einwirkung des Chlors unterwirft. Dagegen kann man nach dem D. R.-P. Nr. 32 564 der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel Phtalsäureanhydrid in Tetrachlorphtalsäureanhydrid verwandeln, wenn man es bei höherer

¹⁾ Piutti, Ber. (1884) 17, Ref. 116. — ²⁾ Ann. (1848) 66, 194. — ³⁾ Chem.-Ztg. (1880) 407.

Temperatur in Gegenwart von Antimonpentachlorid chlorirt; ferner nach D. R.-P. Nr. 50177 von Iuvalta, wenn man Phtalsäureanhydrid in rauchender Schwefelsäure gelöst chlorirt. Leichter wird das Kalisalz oder Natronsalz bei Anwesenheit von freiem Alkali durch Chlor angegriffen. G. Auerbach erhielt unter diesen Bedingungen eine Monochlorphtalsäure und bei weiterer Behandlung mit Chlor eine Dichlorphtalsäure. Eine andere Monochlorphtalsäure entsteht nach Alén¹⁾ durch Oxydation des bei 135° schmelzenden Dichlornaphtalins mit verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 bei 150°.

Dichlorphtalsäuren wurden ferner dargestellt von Faust²⁾ durch Oxydation von Dichlornaphtalintetrachlorid mit Salpetersäure, von Atterberg³⁾ durch Oxydation des bei 67 bis 68° schmelzenden Dichlornaphtalins und von Atterberg und Widmann⁴⁾ durch Oxydation von Trichlornaphtalin (Schmelzp. 131°) und von Tetrachlornaphtalin (Schmelzp. 130°).

Monochlorphtalsäuren.

a) Säure aus dem bei 135° schmelzenden Dichlornaphtalin. Das Anhydrid schmilzt bei 95°.

b) Säure aus Phtalsäure (Auerbach).

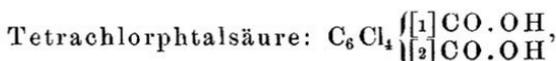
Darstellung. Man leitet einen schnellen Chlorstrom durch eine kalte alkalische Lösung von phtalsaurem Kali oder Natron, bis die Menge der ausgeschiedenen Krystalle sich nicht mehr vergrößert. Der Niederschlag wird abfiltrirt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaction mehr giebt. Sodann wird der Niederschlag in Wasser vertheilt, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers kocht man den Rückstand mit Benzol aus, filtrirt und erhält nach dem Erkalten die Säure in Nadeln, die bei 149 bis 150° schmelzen. Der in Benzol unlösliche Theil giebt nach der Destillation das in Ligroin unlösliche, in Chloroform lösliche Anhydrid, welches bei 140 bis 143° schmilzt.

Dichlorphtalsäure aus Dichlornaphtalintetrachlorid. Die Oxydation wird mit gewöhnlicher Salpetersäure ausgeführt.

Die Säure ist leicht in Aether, Alkohol oder heissem Wasser löslich und krystallisirt in gelblichen, derben, bei 183 bis 185° schmelzenden Prismen. Das Anhydrid schmilzt bei 187°.

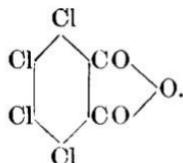
Kalksalz $C_8H_2Cl_2O_4Ca + 4H_2O$, gelbe, in Wasser schwer lösliche Prismen. — Barytsalz: $C_8H_2Cl_2O_4Ba + H_2O$, in Wasser schwer lösliche Prismen.

¹⁾ Bull. (1882) 36, 434. — ²⁾ Ann. (1871) 160, 64. — ³⁾ Ber. (1877) 10, 547. — ⁴⁾ Ber. (1877) 10, 1844.



entsteht nach C. Gräbe durch Erhitzen von Pentachlornaphtalin mit Salpetersäure im Rohre auf 180 bis 200°. Sie ist wenig in Chloroform, Benzol und kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, ferner in Alkohol und Aether löslich. Sie schmilzt bei 250° und geht dabei in das Anhydrid über.

Tetrachlorphtalsäureanhydrid:

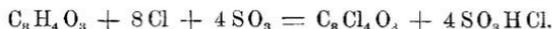


Darstellung. 1. Nach D. R.-P. Nr. 32564. Eine Mischung von 5 kg Phtalsäureanhydrid mit ca. 30 kg Antimonpentachlorid wird einige Stunden auf ca. 200° erwärmt, und unter fortwährendem Erhitzen während acht bis zwölf Stunden wird ein Chlorstrom durch die geschmolzene Masse geleitet, wodurch beinahe die ganze Masse des in Arbeit genommenen Phtalsäureanhydrids in Tetrachlorphtalsäureanhydrid umgewandelt wird. Durch Destillation entfernt man zunächst das oft mit Antimontrichlorid gemischte Antimonpentachlorid und erhält bei weiterer Destillation das Tetrachlorphtalsäureanhydrid.

2. Nach D. R.-P. Nr. 50177. Man mischt in einem gusseisernen Kessel 10 kg Phtalsäureanhydrid, 30 kg rauchende Schwefelsäure von 50 bis 60 Proc. Anhydridgehalt und 0,5 kg Jod.

Mit der Einleitung des trockenen Chlorgases beginnt man bei einer Temperatur von 50 bis 60°. Das Chlor wird gut absorbiert, und nach und nach verdickt sich die Masse durch ausgeschiedene Chlorphtalsäure. In dem Maasse, als die Ausscheidung den Chlorstrom verhindert, steigert man die Temperatur allmählich bis zu 200°. Ist dann bei dieser Temperatur das zugesetzte Jod als Chlorjod vollständig entwichen, so darf die Operation als beendigt angesehen werden.

Die Reaction vollzieht sich im Wesentlichen nach folgender Gleichung:

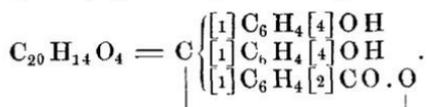


Die gebildete Chlorsulfonsäure destillirt man zum grossen Theil ab.

Zur Aufarbeitung bringt man die Masse auf so viel Eis, dass die Temperatur unter 50° fällt. Das ausgeschiedene Tetrachlorphtalsäureanhydrid wird dann mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Will man es in das Hydrat umwandeln, so lost man es in kochender Sodalösung und fällt mit Schwefelsäure wieder aus.

Das Anhydrid der Tetrachlorphtalsäure ist in kaltem Wasser unlöslich, in Aether schwer löslich. Es sublimirt in langen Prismen oder Nadeln, die bei 245° schmelzen. Beim Kochen mit Wasser, schneller bei Gegenwart von Alkalien, geht es in Tetrachlorphtalsäure über.

Di-*p*-oxydiphenylphtalid, Phenolphtalein¹⁾:



Beim Erhitzen von Phenol mit Phtalsäureanhydrid findet keine Reaction statt. Erwärmt man jedoch die beiden Substanzen bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, so färbt sich die Masse gelbroth unter Bildung des Phtaleins. Die beste Ausbeute wird bei Anwendung von Zinnchlorid erhalten. Zur Darstellung grösserer Mengen ist die billigere Schwefelsäure, obgleich die Ausbeute an Phenolphtalein geringer ist, vorzuziehen. Das Phenolphtalein entsteht ausserdem bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Di-*p*-amidodiphenylphtalid.

Darstellung. 1. 3 Thle. Phtalsäureanhydrid, 4 Thle. Phenol und 5 Thle. Zinnchlorid werden fünf Stunden lang auf 115 bis 120° erwärmt. Die Ausbeute und Qualität des Productes wird durch längeres Erhitzen verringert. Nach Beendigung der Reaction wird die erhaltene braunrothe Schmelze mit etwas Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Man filtrirt, wäscht die ungelöst bleibende, gelbe, körnige Masse mit Wasser aus und behandelt den Rückstand mit kohlensaurem Natron. Hierauf wird von dem Zinnniederschlag abfiltrirt und die Lösung mit Salzsäure versetzt, wobei das Phtalein sich in beinahe reinem Zustande als ein hellgelbes Krystallpulver abscheidet.

2. Zu einer heiss bereiteten und auf 115° abgekühlten Lösung von 250 g Phtalsäureanhydrid in 200 g concentrirter, destillirter Schwefelsäure setzt man 500 g geschmolzenes Phenol hinzu und erwärmt zehn bis zwölf Stunden auf 115 bis 120° mit der Vorsicht, dass die Temperatur auch nicht vorübergehend über 120° steigt. Die noch heisse Schmelze wird hierauf in siedendes Wasser gegossen und unter öfterem Erneuern desselben so lange ausgekocht, bis der Geruch nach Phenol verschwunden ist. Die hierbei abfallenden Waschwasser werden durch Eindampfen concentrirt und lassen nach längerem Stehen fast die ganze Menge der nicht in Phtalein umgewandelten Phtalsäure auskrystallisiren. Der nach dem Auskochen erhaltene gelbe, körnige Rückstand wird mit warmer, sehr verdünnter Natronlauge ausgezogen, welche das Phtalein mit tief violetter Farbe löst, während die als Nebenproduct gebildeten Phtalemanhydride zurückbleiben. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Essigsäure gefällt, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Die ganze Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Phtaleins setzt sich dabei als sandiges, gelblich weisses Pulver ab, welches für die meisten Verwendungen rein genug ist. Zur vollständigen Reinigung werden 10 Thle. des Rohproductes mit 60 Thln. absolutem Alkohol und 5 Thln. trockener Thierkohle anderthalb Stunden am Rückflusskühler gekocht, die Masse durch ein Faltenfilter heiss filtrirt, die Thierkohle noch mit 20 Thln. siedendem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat durch Abdestilliren auf zwei Drittel des Volumens eingeengt.

¹⁾ A. Baeyer, Ann. (1880) 202, 68; Ber. (1876) 9, 1230.

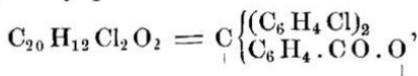
Auf Zusatz von Wasser wird diese alkoholische Lösung milchig getrübt und setzt nach einigem Stehen mit Harztröpfchen verunreinigte Phtaleinkristalle ab. Um dieses Harz zu entfernen, verfährt man zweckmassig so, dass man die alkoholische Lösung in Portionen von etwa 40 g mit 320 g kaltem Wasser vermischt, einmal kräftig durchschüttelt, einige Secunden stehen lässt und dann schnell von einigen ausgeschiedenen Harztropfen durch Coliren trennt. Die durchgegossene Flüssigkeit wird in einem Kolben im Wasserbade schnell erhitzt, wobei die milchige Trübung unter Abscheidung eines weissen Krystallpulvers verschwindet. Die Menge der abgeschiedenen Krystalle nimmt durch Verdampfen des Alkohols etwas zu. Man thut indessen gut, den Alkohol nicht ganz abzudestilliren, weil dadurch das zuerst abgeschiedene, ganz reine Product wieder verunreinigt wird. Es empfiehlt sich daher, den offenen Kolben mit der Flüssigkeit eine bis anderthalb Stunden auf dem Wasserbade zu erwärmen, dann die Flüssigkeit abzugiessen und noch so lange auf dem Wasserbade zu erhitzen, bis die Abscheidung von Krystallen aufhört. Die Ausbeute an reinem Phtalein beträgt bei gut geleiteter Operation ca. 75 Proc. des Phtalsäureanhydrids.

Das Phenolphtalein ist wenig in Wasser, leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt daraus nach dem Erkalten in Krystallkrusten. Aether löst das amorphe Phtalein leicht, das krystallisirte schwer. Frisch gefällt schmilzt das amorphe Phtalein unter kochendem Wasser, in krystallinischem Zustande nicht. Sein Schmelzpunkt liegt bei 250 bis 253°. Von kalter Schwefelsäure wird das Phenolphtalein ohne Veränderung gelöst, bei 100° entsteht eine Sulfosäure, bei ca. 200° Oxyanthrachinon. Salpetersäure erzeugt bei mässiger Einwirkung Nitroproducte, bei stärkerer Nitrophenole. Das Phenolphtalein ist eine sehr schwache Säure, welche schlecht charakterisirte Salze liefert. Von ätzenden und kohlen-sauren Alkalien wird es mit Leichtigkeit gelöst.

Die Lösung ist in concentrirtem Zustande in dicken Schichten roth, in dünnen violett; sehr stark verdünnte Lösungen zeigen einen dunkeln Absorptionsstreifen in Grün an der Grenze des Gelb. Ueberschuss an Kali- oder Natronlauge entfärbt die Lösung beim Stehen, indem das Roth durch Violett hindurchgeht; Zusatz von Säuren oder Erwärmen stellt die Farbe wieder her. Wahrscheinlich beruht diese Erscheinung auf einer Addition von Wasser unter Bildung einer Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure. Von starken Säuren wird die alkalische Lösung sofort unter vollständiger Entfärbung zersetzt, weshalb man das Phtalein als Indicator beim Titriren benutzen kann. Wird Kohlensäure durch eine mit Phtalein gesättigte alkalische Lösung geleitet, so farbt sich die Flüssigkeit zuerst weinroth und setzt einen röthlichen Niederschlag ab, der schliesslich unter Entfärbung der Flüssigkeit farblos wird. Durch Alkohol werden die alkalischen Lösungen nicht gefällt. Ammoniak löst das Phtalein mit derselben Farbe wie Kali- oder Natronlauge, beim Kochen entweicht es vollständig, indem unter Verschwinden der violetten Farbe sich krystallinisches Phtalein abscheidet. Wegen dieser geringen Verwandtschaft zu Ammoniak wird das Phtalein auch durch Salmiak in freiem Zustande aus der alkalischen Flüssigkeit gefällt. Kalk- und Barytwasser nehmen das Phtalein mit violetter Farbe auf. Die Verbindungen des Phtaleins mit anderen Metallen sind sehr locker.

Alaun und Kupfersalze fallen aus der alkalischen Lösung freies Phenolphthalein, mit essigsäurem Blei entsteht ein röthlicher Niederschlag. Das Silbersalz ist ein violetter, ziemlich beständiger Niederschlag.

Wird Phenolphthalein mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid 18 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt, so entsteht eine Diacetylverbindung: $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$, welche aus Holzgeist in tafelförmigen, bei 143° schmelzenden Krystallen anschießt. Fünffachchlorphosphor verwandelt das Phenolphthalein in das bei 155 bis 156° schmelzende Di-*p*-chlordiphenylphthalid:



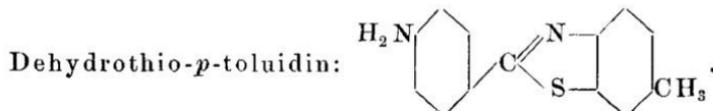
welches aus Alkohol oder Eisessig in seidenglänzenden Blättchen krystallisirt und beim Kochen mit alkoholischem Kali in die entsprechende, in alkalischer Lösung existenzfähige Carbinolcarbon-säure übergeht. Lässt man Brom auf Phenolphthalein einwirken, so entsteht Tetrabromphenolphthalein: $C_{20}H_{10}Br_4O_4$.

Wird Phenolphthalein in alkalischer Lösung mit Zinkstaub gekocht, so entsteht Phenolphthalin. Beim Schmelzen mit Kali wird glatt Benzoësäure und Di-*p*-oxybenzophenon gebildet. Ammoniak liefert beim Erhitzen Diimidphenolphthalein.

Jod liefert mit Phenolphthalein Tetrajodphenolphthalein, welches unter dem Namen Nosophen als Trockenantisepticum in den Handel kommt.

Thiobenzeylverbindungen (Benzothiazole).

Beim Erhitzen von Amidverbindungen des Toluols und Xylols mit Schwefel werden schwefelhaltige Basen erhalten, welche sich als Abkömmlinge der Thiobenzoësäure: $C_6H_5 \cdot CO \cdot SH$, resp. der Thiotoluylsäure: $C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot SH$, auffassen lassen.

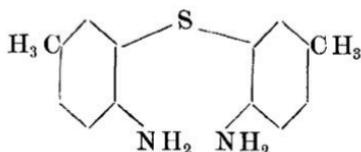


Werden 2 Mol. *p*-Toluidin mit 1 Mol. Schwefel bis gegen 140° erhitzt, und wird nach und nach Bleiglätte eingetragen, so entsteht nach Merz und Weith¹⁾ neben schwefelreichen Harzen das bei 103° schmelzende Thio-*p*-toluidin: $C_{14}H_{16}N_2S$, welches aus Alkohol in farblosen, geruchlosen Blättchen krystallisirt. Es ist eine

¹⁾ Ber. (1871) 4, 393: vergl. Truhlar, Ber. (1887) 20, 664.

zweisäurige Base, deren gut krystallisierende Salze durch viel Wasser zersetzt werden. Das Chlorhydrat: $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2HCl$, krystallisiert in farblosen, glänzenden Prismen.

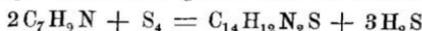
Der Base kommt wahrscheinlich die Constitution:



zu.

Verschieden von derselben ist eine Base von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2S$, welche zuerst in dem D. R.-P. Nr. 35 790 von Dahl u. Co. erwähnt wurde, und welche entsteht, wenn man 2 Mol. *p*-Toluidin mit 4 At. Schwefel bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung auf ca. 170 bis 180° erhitzt. Diese später als Dehydrothiotoluidin bezeichnete Base ist besonders von P. Jacobson ¹⁾, Gattermann ²⁾, Anschütz und G. Schultz ³⁾, Green ⁴⁾, Pfitzinger und Gattermann ⁵⁾ näher untersucht worden.

Darstellung. Wenn man genau nach der Gleichung:



arbeitet und 100 Thle. *p*-Toluidin mit 60 Thln. Schwefel im Oelbade bis auf ca. 190° 24 Stunden erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr auftritt, so erhält man ein Reactionsproduct, welches aus 50 Proc. Dehydrothiotoluidin, 40 Proc. Primulinbase und 10 Proc. unverändertem *p*-Toluidin besteht. Um eine höhere Ausbeute an Dehydrothiotoluidin zu erhalten, verwendet man entweder nach D. R.-P. Nr. 53 938 (Cassella u. Co.) Naphtalin als Verdünnungsmittel oder arbeitet mit einem Ueberschuss von *p*-Toluidin. L. Paul ⁶⁾ erhitzt z. B. 6 kg *p*-Toluidin mit 1,5 kg Schwefel auf 190 bis 195°.

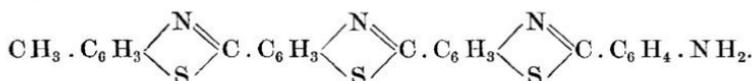
Nach beendigter Schwefelwasserstoffentwicklung wird das Product durch Destillation mit Wasserdampf von *p*-Toluidin befreit, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, das Dehydrothiotoluidin mit Aetznatron ausgefällt, destillirt und aus Amylalkohol umkrystallisiert.

Die Base ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Amylalkohol löslich und krystallisiert in langen, gelben, bei 191° schmelzenden Nadeln. Bei 434° siedet sie bei 766 mm fast ohne Zersetzung. Sie löst sich in Salzsäure unter Bildung eines Dihydrochlorats; auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Monochlorhydrat in Form eines gelben Niederschlages ab. Beim Erhitzen mit Schwefel geht es in Primulinbase über. Die Acetylverbindung schmilzt bei 227°.

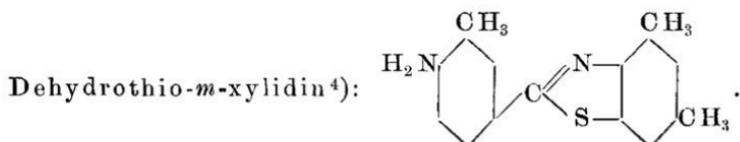
¹⁾ Ber. (1889) 22, 330. — ²⁾ Ber. (1889) 22, 422. — ³⁾ Ber. (1889) 22, 580 — ⁴⁾ Ber. (1889) 22, 968. — ⁵⁾ Ber. (1889) 22, 1063. — ⁶⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. (1896), Heft 22.

Das Trimethylammoniumchlorid¹⁾ des Dehydrothiotoluidins, welches unter dem Namen Thioflavin T als gelber Farbstoff in den Handel kommt, wird durch Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure auf Dehydrothiotoluidin erhalten. Rauchende Schwefelsäure verwandelt das Dehydrothiotoluidin in eine Monosulfosäure, welche mit 1 Mol. H₂O in kleinen, gelben Nadeln oder mit 2 Mol. H₂O in orangefarbenen Blättchen krystallisirt. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich. Ihre Salze, von welchen sich das Ammoniaksalz durch seine Schwerlöslichkeit auszeichnet, sind farblos (Unterschied von Primulin). Wird das Dehydrothiotoluidin mit Kali geschmolzen, so entsteht Amidothiokresol und *p*-Amidobenzoësäure²⁾.

Primulinbase wird durch Erhitzen von *p*-Toluidin mit einem Ueberschuss von Schwefel bei höherer Temperatur erhalten. Dabei vereinigen sich wahrscheinlich 4 Mol. *p*-Toluidin zu einem schwefelhaltigen Molecül, etwa von der Constitution³⁾:



Die Base ist in Alkohol unlöslich (Unterschied von Dehydrothiotoluidin). Die Salze der Sulfosäure, welche gelb gefärbt sind, bilden den Farbstoff Primulin.

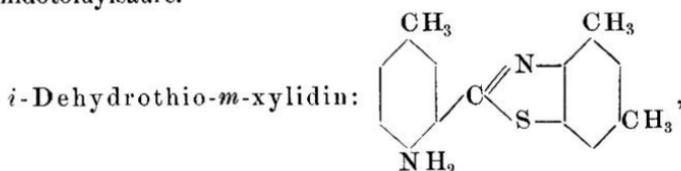


Diese als Ausgangsmaterial für die Farbstoffe Erika B und Salmroth dienende Base entsteht neben einer isomeren Verbindung⁵⁾ (*i*-Dehydrothio-*m*-xylylidin) beim Erhitzen von 1 Thl. Schwefel mit ca. 6 Thln. *m*-Xylylidin auf 180 bis 200°, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Die Trennung der beiden Basen geschieht nach Entfernung des überschüssigen *m*-Xylylidins mit Hülfe von Salzsäure, worin die Isoverbindung unlöslich ist.

Das Dehydrothio-*m*-xylylidin siedet bei 13 bis 14 mm bei 282 bis 284° und krystallisirt aus Alkohol in gelblichweissen, bei 107° schmelzenden Prismen. Ihre Acetylverbindung schmilzt bei 227°.

¹⁾ Ber. (1889) 22, 971. — ²⁾ Ber. (1889) 22, 1066. — ³⁾ Ber. (1889) 22, 1068. — ⁴⁾ Anschütz und G. Schultz, Ber. (1889) 22, 582. — ⁵⁾ L. Paul, Zeitschr. f. angew. Chem. (1896), Heft 22.

Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert sie Amidothioxylenol und *p*-Amidotoluylsäure.



schmilzt bei 121° und geht beim Schmelzen mit Aetzkali in Amidothioxylenol und *o*-Amidotoluylsäure über.

Die Base dient zur Darstellung von Eminroth.

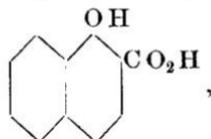
Oxynaphtoësäuren: $C_{10}H_6(OH)CO_2H$,

werden nach D. R.-P. Nr. 31240 und 38052 durch Erhitzen von Alkalisalzen des α - oder β -Naphtols mit Kohlensäure nach dem für Darstellung der Salicylsäure üblichen Verfahren erhalten.

Darstellung. 1. Durch Behandlung der trockenen Alkalisalze der Naphtole mit trockener Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur entstehen die sauren kohlen-sauren Naphtyläther: $C_{10}H_7O \cdot CO_2Na$. Beim Erhitzen der letzteren in einem Digestor auf 120 bis 140° entstehen die sauren Alkalisalze der Oxynaphtoësäuren.

2. Man kann auch die Alkalisalze sofort in den Digestor bringen und entweder so weit Kohlensäure einpumpen oder feste Kohlensäure hineinschütten, als zu Bildung der naphtylkohlen-sauren Alkalisalze nothwendig ist. Man lasst zunächst nach dem Verschliessen den Digestor eine Zeit lang stehen und erhitzt dann auf 120 bis 140° .

Die aus α -Naphtol dargestellte Oxynaphtoësäure¹⁾:



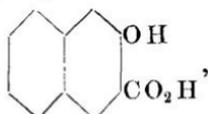
ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether oder Benzol löslich und krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 185 bis 186° schmelzen. Ihre Salze sind schwer löslich. Eisenchlorid färbt eine Lösung des Kaliumsalzes grünlichblau.

Die isomere, aus β -Naphtol erhaltene Säure (Schmelzp. 157°) verhält sich ähnlich der vorigen Verbindung. Eisenchlorid ruft in der Lösung des Kaliumsalzes eine tintenartig violette Färbung hervor.

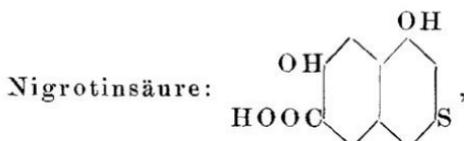
Sie ist sehr unbeständig und zerfällt wieder leicht in β -Naphtol und Kohlensäure.

¹⁾ Eller, Ann. (1869) 152, 277; Schäffer, Ann. (1869) 152, 291; Ber. (1887) 20, 1274.

Eine isomere β -Oxynaphtoësäure:



wird erhalten, wenn nach D. R.-P. Nr. 50 341 Kohlensäure bei einer Temperatur von 200 bis 250° auf β -Naphtholnatrium einwirkt. Sie ist gelb gefärbt und schmilzt bei 216°. Sie ist die einzige in der Technik verwendete Oxynaphtoësäure.



wird die 1.7-Dioxynaphtalin-6-carbon-3-monosulfosäure genannt, welche entsteht, wenn man nach D. R.-P. Nr. 67 000 und 71 202 die 2-Oxynaphtalin-3-carbon-6.8-disulfosäure mit Alkalien auf ca. 220° erhitzt.

Sie bildet lange, blassgelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Diazoverbindungen liefern mit ihr graue und schwarze Azofarbstoffe.

N a c h t r ä g e.

Zu Seite 73.

m-Nitranilin wird technisch durch Reduction von *m*-Dinitrobenzol mit Schwefelnatrium und Schwefel dargestellt. Man verwendet auf 1 Mol. Na₂S etwa 3 Mol. S, kocht diese Mischung mit etwas Wasser auf und trägt in dieselbe das Dinitrobenzol ein.

Zu Seite 74.

p-Nitranilin wird durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Druck rein dargestellt.

Zu Seite 102.

p-Diamidodiphenylamin, welches viel zur Herstellung von substantiven, hauptsächlich tiefblauen und schwarzen Baumwollfarbstoffen benutzt wird, wird durch Reduction des aus *p*-Phenylendiamin und Anilin hergestellten Indamins mit Zinkstaub in der Kälte dargestellt.