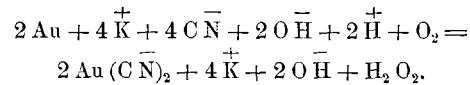


weil mehr Indigo durch das Permanganat zu entfärbten ist, als auch, weil das unveränderte Wasserstoffsuperoxyd selbst Permanaganat reducirt.

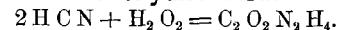
Wenn trotz der vielen Nebenreactionen und Unvollkommenheiten des Nachweises des entstandenen Wasserstoffsuperoxyds noch Mengen desselben gefunden wurden, die mehr als 70 Proc. der theoretischen Menge entsprechen, so ist das als sicherer Beweis dafür anzusehen, dass die Auflösung des Goldes tatsächlich unter intermediärer Bildung von Wasserstoffsuperoxyd erfolgt. Dass, wenn nicht besondere Fürsorge für die anderweitige Verwendung des Wasserstoffsuperoxyds getroffen wird, dieses hauptsächlich zur Auflösung neuer Mengen Gold nach Gleichung (4) benutzt wird, geht daraus hervor, dass sich Gold in Cyankaliumlösungen auf Zusatz auch nur geringer Mengen Wasserstoffsuperoxyd viel schneller löst, als unter sonst gleichen Bedingungen ohne Wasserstoffsuperoxyd bei blossem Luftzutritt. Dieser die Auflösung des Goldes sehr beschleunigende Einfluss des Wasserstoffsuperoxyds wurde in vielen Versuchen bestätigt.

Die Auflösung des Goldes mit Hilfe zweier so indifferenter Stoffe, wie es das Cyankalium und, bei gewöhnlicher Temperatur, der Luftsauerstoff sind, ist eine der vielen abnormen Reactionen, die ihre befriedigende Erklärung nur auf Grund der Dissociationstheorie finden können. Was die Auflösung des Goldes in Säuren so sehr erschwert, ist der Umstand, dass in den Lösungen der einfachen Salze des Goldes das Metall als positiv geladenes Kation vorhanden ist. Die Verwandtschaft des Goldes zur positiven Elektricität ist so sehr viel geringer als die des Wasserstoffes zu derselben, dass der Übergang des Goldes in den Jonenzustand weder unter Entbindung freien Wasserstoffs erfolgen kann, noch unter Zufuhr von fremder Energie, die der Oxydation des Wasserstoffs entstammt. Nur die Intensität, mit der das vom Königswasser entbundene oder das im Chlorwasser gelöste Chlor unter Übergang in den Jonenzustand Elektricität aufnimmt, ist gross genug, um den grossen Energieverbrauch zu compensiren, den die Aufnahme der positiven Ladungen durch das Gold erfordert. Bei der Auflösung des Goldes in Cyankaliumlösungen findet ein solcher Energieverbrauch aber gar nicht statt. Hier treten gar keine Goldionen auf, oder doch nur eine äusserst geringe Menge derselben. Es bilden sich komplexe Ionen $\text{Au}(\text{CN})_2$, bei deren Bildung das Gold keine positive Ladung aufnehmen muss, da in ihnen das Metall nur der fest gebun-

dene Bestandtheil eines negativen Ions ist. Die feste Bindung, in die das Gold bei der Bildung dieser complexen Ionen übergeht, ist in letzter Linie die Ursache, weshalb die Bildung dieser Jonen mit verhältnissmässig so grosser Leichtigkeit erfolgt. Die Reaction bei der Goldauflösung geht nach dem Schema vor sich:



Man könnte die hier nachgewiesene Bildung des Wasserstoffsuperoxyds als eine der Ursachen für den unverhältnissmässig grossen Verbrauch an Cyankalium bei der technischen Goldextraction ansehen, da durch Radziszewski³⁾ nachgewiesen worden ist, dass durch Wasserstoffsuperoxyd Cyanwasserstoff zu Oxamid oxydiert wird:



Die aus dem Oxamid entbundene Oxalsäure könnte das Gold wieder ausfällen und so eine erneute Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Auflösung des ausgefällten Goldes und erneute Zerstörung von Cyanwasserstoff herbeiführen, die sich häufig wiederholen könnte. Indessen erfordert die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds eine Temperatur von 40° und eine längere Zeit, um erkennbare Mengen Oxamid zu liefern.

Bei Anwendung von reinem Golde kann die Überführung des Cyanwasserstoffs in Oxamid und andere Zersetzungspoducte keine bedeutende Rolle spielen, da nach dem oben mitgetheilten Versuche durch das Cyankalium 90 Proc. der theoretischen Menge Goldes gelöst worden waren. Es wäre aber möglich, dass die Gegenwart von katalytisch wirkenden Stoffen in den ausgelaugten Erzen, etwa von Ferrosulfat, die Zerstörung eines Theils des Cyankaliums durch das Wasserstoffsuperoxyd unter Umständen beschleunigt.

Clausthal, Bergakademie, August 1896.

Über die technische Verwendung von o- und p-Nitrophenol.

Von

Ludwig Paul, Charlottenburg.

A. Herstellung von o-Nitranisol, Dianisidin, Dianisidinmono- und disulfosäure und o-Amido-phenol.

Bei der Nitrirung von Phenol entstehen bekanntlich 2 isomere Mononitroverbindungen, das o-Nitrophenol, lange, schwefelgelbe Nadeln von widerlichem Geruch bildend,

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 355, 1885.

während das p-Nitrophenol, je nach der Reinheit und Stärke der prismatischen Krystalle, eine schwach gelbliche bis braune Färbung zeigt und nur einen sehr schwachen Geruch besitzt.

Der wesentliche und für die technische Trennung beider werthvolle Unterschied aber liegt in dem verschiedenen Verhalten gegen Wasserdämpfe.

Nur das o-Nitrophenol destillirt mit diesen über und zwar in einer Reinheit, die es ohne Weiteres zur Umwandlung in o-Nitranisol bez. Dianisidin geeignet macht.

Das p-Nitrophenol dagegen hinterbleibt als krystallinische, mit theerigen Substanzen durchsetzte Masse, von denen es durch wiederholtes Umkristallisiren aus wenig Naphta befreit werden kann. Es bildet dann das Ausgangsmaterial für p-Nitrophenetol bez. Phenacetin und p-Amidophenol, welches in alkalischer Lösung unter dem Namen Rodinal als photographischer Entwickler Verwendung findet. Da nun einerseits das Phenacetin als Heilmittel ebenso viele Concurrenten hat, wie Rodinal als Entwickler, und beide überhaupt keine Massenartikel sind, andererseits aber das Dianisidin die weitgehendste Anwendung bei der Herstellung der sogenannten substantiven blauen Farbstoffe findet, so liegt die Wichtigkeit einer Darstellungsmethode für o-Nitrophenol allein, ohne p-Nitrophenol, auf der Hand.

Eine solche ist in dem D.R.P. No. 43 515 der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld beschrieben und fußt auf der Beobachtung, dass die o-Nitrophenolsulfosäure, die ihrerseits aus der sich quantitativ bildenden p-Phenolsulfosäure entsteht, beim Behandeln mit überhitzten Wasserdämpfen die Sulfogruppe abspaltet, während o-Nitrophenol überdestillirt. Es ist mir nicht gelungen auf diese Weise mehr als 25, höchstens 33 Proc. der Theorie an o-Nitrophenol zu erhalten und das nur, wenn mit einem grossen Überschuss an concentrirter Schwefelsäure gearbeitet wurde.

50 g o-nitro-p-phenolsulfosaures Natron wurden mit 50 g 66er Schwefelsäure im Wasserbade gelöst und danach Wasserdampf darüber geleitet, dessen Temperatur sich allmählich auf 165° erhöhte. Gleichzeitig wurde der Kolbeninhalt von aussen erhitzt, so dass die Temperatur innen schliesslich auf 200° stieg. Sobald der Dampf eine Temperatur von 155°, im Kolben aber eine solche von 160° herrscht, beginnt die Entwicklung von o-Nitrophenol. Die Masse wird nicht fest; ein Schäumen, das Zeichen einer weitergehenden Zersetzung, wurde nicht wahrgenommen. Ausbeute: 16 bis 17 g = 33 bis 34 Proc.

Bei einem anderen Versuch wurden 50 g o-Nitro-p-Phenolsulfosäure mit 50 g Wasser und 50 g 66er Schwefelsäure bei 125° gekocht. Dabei entwickelt sich nur spurenhaft o-Nitrophenol, weshalb nochmals mit 50 g Schwefelsäure versetzt und am abwärts gerichteten Kühler bei einer Siedetemperatur von 150° gekocht wurde.

o-Nitrophenol destillirt auch dann nur sehr schwer über, sodass doch noch Wasserdampf von 150 bis 70° darüber geleitet werden musste, um o-Nitrophenol zu bilden und überzutreiben.

Die Ausbeute an o-Nitrophenol betrug nur 25 Proc. der Theorie.

Angesichts dieser schlechten Ausbeute wird die bisherige Methode der o-Nitrophenoldarstellung bestehen bleiben, falls nicht die später zu beschreibende Dianisidindisulfosäure ein geeignetes Ausgangsmaterial für Dianisidin bilden sollte.

I. o-Nitranisol.

Eine heisse Auflösung von 50 g o-Nitrophenol und 15 g Ätznatron in 100 g Wasser, wird mit 250 g (= 300 cc) denat. Alkohol versetzt und darauf zusammen mit 10 g Soda in den Digestor gebracht, welcher durch eine Röhrenleitung mit dem Chlormethylreservoir (Bombe) verbunden ist (Fig. 179). Zur Be-

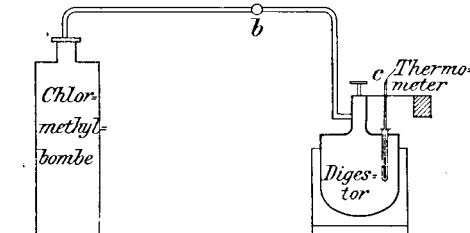


Fig. 179.

schickung mit Chlormethyl wird das Schraubenventil *a* der Bombe geöffnet und nach einigen Minuten wieder geschlossen. Dann wird Ventil *b* der Röhrenleitung geöffnet und geschlossen, und schliesslich das Ventil *c* des Digestors geöffnet. Der Druck steigt auf 3 bis 4 Atm., verschwindet aber nach einiger Zeit wieder. Jetzt wird Ventil *b* und *a* der Reihe nach geöffnet, und die zwischen Digestor und Bombe hergestellte Verbindung, welche sich durch einen constanten Druck von 3 bis 4 Atm. zu erkennen gibt, lässt man etwa 1/2 Stunde andauern, um danach die Ventile von *c* nach *a* zu der Reihe nach zu schliessen.

Man erhitzt nun langsam auf 100°, wobei der Druck auf 6 bis 7 Atm. steigt.

Nach etwa 15 stündigem Erhitzen wird der Autoklaveninhalt durch Destillation vom

Alkohol befreit und im Scheidetrichter die untere ölige Schicht von gebildetem o-Nitranisol, von der oberen, wässerigen getrennt. Das rohe o-Nitranisol wird zur Reinigung entweder mit Wasserdämpfen destillirt oder mit Äther extrahirt. In beiden Fällen wurde ein Product erhalten, welches bei 260 bis 270° siedete. Die Ausbeute betrug 45 g = 83 Proc. der Theorie.

Siedepunkte der auf verschiedene Weise erhaltenen o-Nitranisole. 100 cc o-Nitranisol ergaben bei einem Barometerstande von 770 mm und bei Benutzung eines auf Anilin eingestellten Thermometers (Sdp. 182°) folgende Resultate bei der Destillation:

Temperatur	1. o-Nitranisol mittels Jodme- thyl am Rück- flusskühler erhalten	2. o-Nitranisol mittels Chlor- methyl, nicht mit Wasserdäm- pfen destillirt	3. o-Nitranisol mittels Chlo- rmethyl, mit Wasserdäm- pfen destillirt	o-Nit- ranisol im Großen
	cc	cc	cc	cc
260	—	4	7	—
261	—	10	14,5	—
262	—	20	22	—
263	4	38	29	3
264	14	79	42	4
265	30,5	96	62	12
266	82	100	98	40
267	97	—	100	85
268	—	—	—	95

II. Dianisidin.

100 g o-Nitranisol, 200 g denat. Alkohol, 69 bis 70 g Natronlauge von 35 bis 40° Bé., werden in einem mit Rührwerk versehenen gusseisernen, sogenannten Papinschen Topf auf 70° erwärmt. Dann wird unter stetem Rühren (80 Umdrehungen in der Minute) alle 10 Minuten 3 bis 3,5 g Zinkstaub eingetragen. Nach 3maligem Eintragen ist die Temperatur auf etwa 40 bis 50° gesunken. Man erhitzt wieder auf 60° und fährt mit dem Eintragen des Zinkstaubs in den angegebenen Zeiträumen fort. Sobald die Temperatur auf etwa 50° gesunken ist, wird wieder erwärmt u. s. f. Gewöhnlich ist die Reaction schon nach 2 bis 3 maligem Erwärmen eingeleitet — was an dem sich schleimig ausscheidenden Zinkhydroxyd zu erkennen ist; auch hält sich dann die Temperatur auf 50° . Sollte diese aber doch sinken, so darf mehr Zinkstaub eingetragen werden, etwa 5 g alle 5 Minuten.

Auf jeden Fall ist es vortheilhaft, die Temperatur nicht über 50 bis 55° steigen zu lassen.

Nachdem etwa 130 g Zinkstaub eingetragen sind, ist die Reaction beendet; eine Probe auf Papier läuft dann farblos aus. Der Sicherheit wegen werden noch 20 g, also

zusammen 150 g Zinkstaub hinzugefügt. Nach Zusatz von 200 g heissem Wasser, wurde der Alkohol so lange abdestillirt, bis das Destillat anfing milchig trübe überzugehen. Beträgt diese Fraction, welche das bei der Reduction entstandene Anisidin enthält, etwa 25 cc, so wird das Feuer entfernt, und der Inhalt des Eisentopfes in eine grosse Schale von etwa 4 l Inhalt entleert. Das Reductionsproduct bildet eine hellgraue, schmierige Masse, in der sich bei gut gelungener Reduction deutlich hellgelbes Hydrazoanisol, oftmals handflächengrosse Kuchen bildend, erkennen lässt.

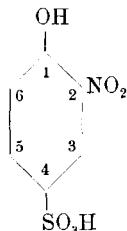
Die Masse wird mit noch 2 l kaltem Wasser versetzt und gut durchgerührt. Danach fügt man unter stetem Rühren etwa 425 bis 450 cc Salzsäure (490 bis 500 g) mit der Vorsicht hinzu, dass die Temperatur durch Einwerfen kleiner Eisstückchen immer unter 10° bleibt. Zum Schluss muss die Reaction auf blaues Lackmuspapier eine schwache zwiebelrothe Färbung zeigen. Dann wird abfiltrirt und mehrmals ausgewaschen. Der Rückstand wird von Neuem mit 1 l Wasser angerührt und unter stetem Rühren und Abkühlen unter 10° , etwa 100 cc Salzsäure hinzugefügt. Congopapier darf von der Lösung nur ganz schwach blau gefärbt werden. Sollten noch kleine Stückchen gelbe Hydrazoverbindung zu sehen sein, so wird das Ganze jetzt im Wasserbad langsam auf 50° erhitzt, und dabei noch vorhandene kleine Klümpchen Hydrazoanisol mit einem Porzellanpistill zerdrückt. Der nach dem Abfiltriren bleibende Rückstand ist sehr gering. Das warme Filtrat wird darauf mit einer conc. und filtrirten Lösung von 100 g Glaubersalz versetzt und bleibt dann einige Stunden zur Abkühlung und völligen Abscheidung des Dianisidinsulfats stehen.

Die abgesaugte Sulfatpaste betrug:

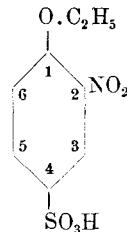
Versuchs-Nr.	Angewandtes Nitranisol	Abgesaugte Sulfatpaste	Gehaltbestimmung durch Titiren mit Nitritlösung	Baumwollblau- mit 2-Diäthio- sulfat des α-Naphthols
1	No. 1	250 g	44 g = 40 Proc. d. Th.	Type
2	No. 2	150 g	41 g = 36 Proc. d. Th.	Type
3	50 Proc. v. No. 3	134 g	30 g = 27 Proc. d. Th.	Type
3	50 Proc. v. No. 4	134 g	30 g = 27 Proc. d. Th.	Type

Nitranisol No. 4 siedete am tiefsten, weil durch längeres Erhitzen mit Chlormethyl an und für sich ein schmutzigeres Product erhalten wurde, dann auch, weil das Übertreiben mit Wasserdämpfen sehr lange, bis zu einer Temperatur von 160° , fortgesetzt worden war.

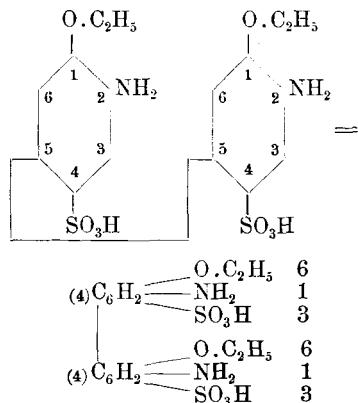
Eine andere Möglichkeit, das Dianisidin technisch herzustellen und zwar ohne gleichzeitige Bildung von p-Nitrophenol, gründet sich auf die Thatsache, dass sich die schon vorher erwähnte o-Nitro-p-Phenolsulfosäure



mit Leichtigkeit ätherificiren, und die entstandene Äth-(Meth-)oxyverbindung

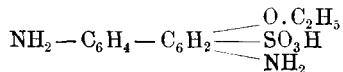


sich in saurer Lösung zu einer Anisidin-
bez. Phenitidinsulfosäure, in alkalischer Be-
handlung aber zu einer Dianisidin-m-disulfo-
säure reduciren lässt.

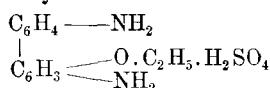


Die Umwandlung in Dianisidinsulfat sollte dann im Sinne der Patente No. 44209, No. 44770 und No. 45827, welche der Firma Cassella & Co. ertheilt wurden, erfolgen.

Wie sich dort, Pat. No. 44209, die Sulfosäure



durch Erhitzen im Autoclaven in das Sulfat der Oxydiphenylbase



verwandelt, so sollte sich aus obiger Diani-
sidin-m-disulfosäure das Dianisidinsulfat
bilden.

Schon jetzt möchte ich bemerken, dass mir das bisher nur unvollständig gelungen ist.

III. p-Phenolsulfosäure:

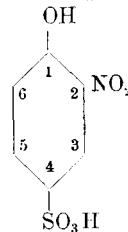


Man geht bei der Herstellung dieser ganzen Reihe von Körpern von der p-Pheno-
nolsulfosäure aus, die mit Leichtigkeit in
reinem Zustande und guter Ausbeute erhalten
werden kann.

Es werden 25 k Carbolsäure und 28 k
66 er Schwefelsäure miteinander gemischt,
wobei die Temperatur auf 90° steigt, und
in einem mit Rührwerk versehenen eisernen,
aber ausgebleiten Kessel 24 Stunden auf
90 bis 100° erhitzt. Danach wird die Schmelze
in 150 k Salzwasser eingetragen und das
ausgeschiedene phenol-p-sulfosaure Natron
auf ein wollenes Filter gebracht. Nach dem
Abpressen beträgt die Menge des Parasalzes
76 k. Diese werden nochmals mit 30 k
Wasser unter directem Dampf gelöst und
während mehrerer Tage krystallisiren lassen.

Man erhält so 31 k gross krystallisiertes
Parasalz, entsprechend 62 Proc. der Theorie.
Zur weiteren Verarbeitung können meistens
schon die zuerst erhaltenen 76 k verwandt
werden.

IV. o-Nitrophenol-p-Sulfosäure:



Vorher erhaltene 31 k phenol-p-sulfo-
saures Natron werden mit 31 k Chilisalpeter
in 150 k Wasser bei etwa 40° gelöst. Dies
geschieht am besten in einem 250 bis 300 l
haltenden Thontopf, der von aussen erwärmt
wird. Nach vollzogener Lösung wird das
aussen befindliche Wasser abgelassen und
nun 31 k 66er Schwefelsäure in dünnem
Strahl, unter ständigem Rühren eingelassen.
Die Temperatur steigt dadurch auf etwa
65 bis 70°. Sobald diese erreicht ist, be-
ginnt die Reaction unter Aufschäumen und
Entwickelung rother Dämpfe, die durch einen

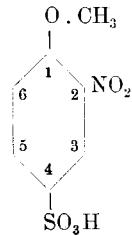
Schornstein abgeführt werden. Die Temperatur steigt in der Regel nicht über 80°. Manchmal beginnt die Reaction schon vor vollständigem Einlass der 31 k Schwefelsäure, so dass vielleicht nur 26 k verbraucht werden. Man lässt erkalten und schöpft die saure Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen ab; letztere werden event. gepresst.

Zur Reinigung löst man das o-nitrophenol-p-sulfosaure Natron in wenig kochendem Wasser und lässt es von Neuem auskristallisiren. Die Mutterlauge hiervon liefert auf Zusatz von Kochsalzlösung noch geringe Mengen der Nitroverbindung. Behufs schnelleren Arbeitens kann natürlich die gesammte Lösung direct mit Kochsalzlösung gefällt werden.

Die Ausbeute des trockenen o-nitrophenol-p-sulfosauren Natrons beträgt 20 k, entsprechend etwa 33 Proc. der Theorie.

Es ist unzweifelhaft, dass die Reaction so verlaufen kann, dass eine bessere Ausbeute erhalten wird. Auf die Erzielung einer solchen ist bisher kein Gewicht gelegt worden. Jedenfalls — und dafür sprechen die im Kleinen ausgeführten Versuche — darf die Reaction nicht so stürmisch verlaufen, da sonst dinitrophenolsulfosaures Natron entsteht (Flavaurin von Beyer & Kegel). Dafür spricht das Auftreten von sym. Dinitrophenol, welches als steter Begleiter des Flavaurins bei dessen Bildung zu finden ist.

V. Methyläther der o-Nitrophenol-p-sulfosäure:

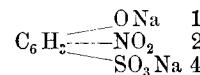


100 g o-nitrophenol-p-sulfosaures Natron werden mit 25 g Soda in 300 cc Wasser gelöst und mit 66 g Jodmethyl so lange im Autoclaven bei 100 bis 110° erhitzt, bis der anfangs vorhandene Druck verschwunden ist. Nach erfolgter Abkühlung hat sich aus der Lösung das ätherificirte Natronsalz in warzenförmigen, hellgelben Krystallen abgeschieden. Dieselben werden abfiltrirt und abgepresst. Gewöhnlich braucht man das so erhaltene rohe Natronsalz nur einmal mit etwas Soda umzukristallisiren, um es in concentrisch gruppierten Nadeln zu erhalten. Die Mutterlauge wird mit Soda neutralisiert und zur Krystallisation verdampft. Man erhält schliesslich etwa 68 g reines ätherificirtes

Natronsalz, welches sich durch seine Löslichkeit in 80 proc. Alkohol von dem nicht ätherificirten Natronsalz der o-Nitrophenol-p-sulfosäure unterscheidet. Es wird vortheilhaft sein, bei der Ätherificirung etwas Alkohol anzuwenden, um den Contact zwischen Nitrosalz und Jodmethyl zu erhöhen.

VI. Äthyläther der o-Nitrophenol-p-sulfosäure.

100 g o-nitrophenol-p-sulfosaures Natron werden mit 600 g heissem Wasser übergossen und nach und nach 48 bis 50 g Soda eingetragen, d. h. so lange, als noch Kohlensäureentwicklung erfolgt. Die abgekühlte Lösung des neutralen Salzes

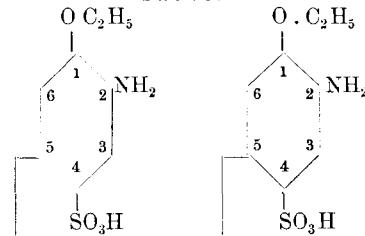


kommt mit 100 g Bromäthyl in einen Autoclaven und wird während 10 Stunden auf 100 bis 105° erhitzt. Schon nach 7 Stunden lässt der Druck von etwa 5 Atm. nach, um nachher vollkommen zu verschwinden. Nach vollständiger Abkühlung ist der Autoclaveninhalt durch ausgeschiedene Krystallblätter des Äthyläthers vollkommen erstarrt, welch letztere durch Absaugen und Abpressen von der Mutterlauge befreit werden.

Man erhält 353 g Äthyläthersalzpaste, entsprechend etwa 150 g reinem Salz.

Bei der Behandlung des Äthersalzes mit überhitzten Wasserdämpfen, im Sinne des Patentes No. 43515, entsteht nicht wie zu erwarten o-Nitranisol, sondern o-Nitrophenol.

VII. Anisidin- und Phenitidinsulfosäure:



Die Reduction der ätherificirten Nitrosalze geschieht in saurer Lösung, am besten mit Zinnsalz. 400 g Zinnsalz werden in 400 g Salzsäure von 20° Bé. gelöst und bei einer Temperatur von etwa 60° 100 g Nitroäthersalz eingetragen. Dabei steigert sich die Temperatur auf etwa 100 bis 110°. Die Reductionsmasse wird mit Wasser verdünnt, und langsam eine Lösung von Schwefelnatrium zugefügt, wobei dafür Sorge getragen wird, dass stets eine saure Reaction vorhanden ist. Bewirkt Schwefelnatrium keine weitere Fällung, Salzsäure keine Schwefelwasserstoffentwicklung, so ist weder Zinn noch Schwefelnatrium in Lösung.

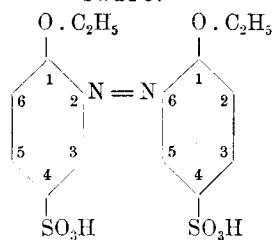
Man erwärmt auf etwa 50°, filtrirt das gefällte Schwefelzinn ab, wäscht aus u. s. w. Letzteres löst sich leicht in schwach erwärmer Salzsäure von 12° Bé. Die erhaltene Lösung dient für eine neue Reduction. Die Ausbeute an Anisidinsulfosäure beträgt 82 Proc. der Theorie, wenn die gesammte Lösung direct zur Diazotirung verwandt wird.

Die Azofarbstoffe, durch Combination dieser Diazoverbindung mit Naphtolsulfosäuren erhalten, zeigen eine leuchtende, bläuliche Nuance.

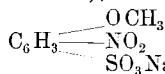
Durch Eindampfen der entzinnnten Lösung wird zunächst das Kochsalz abgeschieden, und aus der genügend eingegangten Mutterlauge, werden die sehr leicht löslichen Sulfosäuren in Form weisser Krystallmassen erhalten.

Das Kalksalz der Anisidinsulfosäure krystallisiert in langen farblosen, spießigen Nadeln. Die Reduction kann natürlich auch mit Zinkstaub erfolgen.

VIII. Äth-(Meth)-oxyazobenzoldisulfosäure:



Während, wie vorher beschrieben, das Nitroäthersalz (o-nitro-äth-(meth)-oxybenzol-p-sulfosaures Natron),

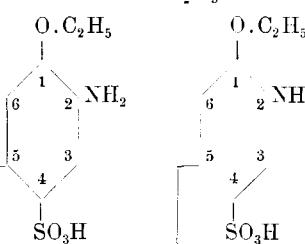
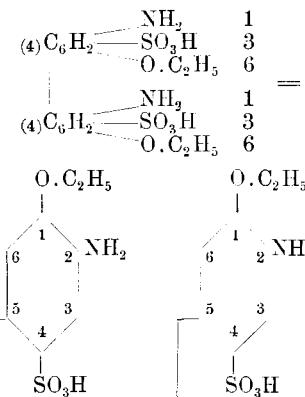


bei der Reduction in saurer Lösung in Anisidin- bez. Phenitidinsulfosäure sich überführen lässt, gelingt die Herstellung der Äth-(Meth)-oxyazobenzoldisulfosäure, wenn die Reduction mit Zinkstaub bei Gegenwart von Natronlauge vorgenommen wird. Man erhält die Azodisulfosäure mit Leichtigkeit schon im Reagenzglas, beim Erhitzen des gelben Nitroäthersalzes mit Zinkstaub und Natronlauge, deren Natronsalz nach dem Umlösen in Form rothgefärbter Nadeln erhalten werden kann, die um so gelber gefärbt erscheinen, je kleiner dieselben sind. Die mit Salzwasser gefällte Azoverbindung zeigt eine mehr orange Färbung.

In einem emaillirten, mit Rührwerk versehenen eisernen Kessel, werden 250 g o-nitro-äthoxybenzol-p-sulfosaures Natron in 750 g Wasser gelöst und danach mit 500 cc Natronlauge von 40° Bé (= 690 g) versetzt. Dadurch fällt das Nitroäthersalz grossentheils

wieder aus. Bei einer Temperatur von 70° und stetem Rühren, werden jetzt 100 bis 150 g Zinkstaub mit der Vorsicht eingebracht, dass die Temperatur sich zwischen 70 bis 80° hält. Sobald eine Reaction nicht mehr wahrgenommen wird, erkennbar durch allmähliches Sinken der Temperatur, was schon nach dem Zufügen von 100 g Zinkstaub eintritt, versetzt man das Reactionsgemisch mit 2 l Salzwasser, filtrirt und presst. Der Presskuchen betrug 503 g. Derselbe wird in 1 1/4 l Wasser kochend gelöst, durch Nessel filtrirt, ausgewaschen und kochend mit 250 bis 260 g Salz versetzt. Man lässt erkalten, filtrirt das abgeschiedene azodisulfosaure Natron ab, presst und trocknet. Die Ausbeute beträgt 192 g, entsprechend 90 Proc. der Theorie. Es stellt ein orange gefärbtes Pulver dar, welches leicht in Wasser löslich ist und durch Natronlauge aus dieser Lösung wieder gefällt wird. Eine concentrirte, heisse wässerige Lösung krystallisiert auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge in roth gefärbten Nadeln.

IX. Dianisidin- bez. Phenitidin-m-disulfosäure:



Die weitere Reduction des äth-(meth)-oxyazobenzoldisulfosäuren Natrons zu Dianisidin- bez. Phenitidindisulfosäure gelingt am besten mit Zinnsalz. Nach der Theorie würden

474 g azodisulfosaures Salz = 1 Mol.,
225 - Zinnsalz = 1 - und
400 - Salzsäure von 12° Bé. = 2 -

zur Reduction gebrauchen.

Entsprechend diesem Verhältniss werden 47 g Azosalz in 300 bis 400 cc Wasser gelöst und mit einer wässerigen Auflösung von 23,5 g Zinnsalz in 45 g Salzsäure von 12° Bé. unter Zusatz von Eis versetzt, sodass die Temperatur bei der Reduction 8 bis 10° nicht überschritten. Es tritt allmählich Entfärbung ein, ev. werden noch 50 cc einer 16 proc. Zinnsalzlösung hinzugefügt. Nach längerem Stehen wird das Zinn durch

Schwefelwasserstoff entfernt, die Lösung eingedampft, und die gebildete Diphenitidindisulfosäure mit Glaubersalz ausgesalzen. Nach dem Absaugen, Auswaschen mit Glaubersalzlösung wurden 113 g Paste erhalten. Davon verbrauchten 25 g zur Diazotirung 1,3 g Nitrit, entsprechend 4,1 g Diphenitidindisulfosäure. Die Paste war demnach 16,1 proc., die Gesammtausbeute also 18 g Disulfosäure aus 47 g Azosalz, entsprechend 42 Proc. der Theorie, da 43 g Diphenitidindisulfosäure entstehen sollten.

Mit α -Naphtylamin combinirt die Tetrazoverbindung der Disulfosäure zu einem rothgelben, wasserlöslichen Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle nicht anfärbt. Mit β -Naphtol entsteht ein blaurother Farbstoff.

X. Versuche zur Abspaltung der Sulfogruppen aus vorhergehender Disulfosäure.

Zunächst wurde die oben erhaltene Paste der Phenitidindisulfosäure mit heissem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und nach dem Erkalten abgesaugt. Die Mutterlauge krystallisiert leicht auf Zusatz von Glaubersalz. 9 g der umkristallisierten Disulfosäure wurden mit 500 cc Wasser während 6 Stunden im Autoclaven auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich nichts ausgeschieden. Die Lösung wurde nunmehr eingedampft und hierbei beginnt bald Ausscheidung. Dies spricht für eine Monosulfosäure, umso mehr als alle Farbstoffe daraus schwerer löslich sind, namentlich diejenigen aus α -Naphtolsulfosäure NW, Naphthionsäure und R-Salz (Salicylsäure reagirt nicht); auch zeigen diese Farbstoffe mehr Neigung, auf Baumwolle zu gehen.

Die ausgeschiedene Monosulfosäure wurde abgesaugt und nochmals aus heissem Wasser mit Thierkohle umkristallisiert.

Zur vollständigen Reinigung versetzt man die wässrige Lösung der Monosulfosäure mit etwa dem doppelten Volumen heissem Alkohol. Beim Erkalten krystallisiert diese dann aus, da sie in Alkohol unlöslich ist. Die Schwerlöslichkeit und die damit verbundene Fähigkeit, aus wässriger Lösung leicht zu krystallisieren, unterscheiden diese Sulfosäure scharf von der in Behandlung genommenen Diphenitidindisulfosäure. Die Fähigkeit aber, mit Soda eine alkalische Lösung zu bilden, zeugt von deren Unterschied mit dem Dianisidin; auch die Farbstoffe daraus sind durchaus verschieden von den Dianisidinfarbstoffen.

Es ist wahrscheinlich, dass die Monosulfosäure bei nochmaligem Erhitzen im Autoclaven auch ihre 2. Sulfogruppe abgeben

und in Dianisidin bez. Phenitidin übergehen wird.

XI. Ortho-Amidophenol.

Auch das o-Amidophenol findet neuerdings Verwendung in der Farbenindustrie. Um es in grösserer Menge herzustellen, benutzte ich nachstehendes Verfahren.

3 k o-Nitrophenol werden in einer grossen Reibschale unter Zusatz von 0,75 l Wasser und 2 l conc. Ammoniaks verrieben. Die gebildete Ammoniaksalzpaste kommt in Flasche No. 4, mit noch weiteren 6 l Ammoniak. Unter gutem Durchschütteln wird No. 4 im Wasserbad (halbes Petrolfass) sehr langsam auf 40° erwärmt. Schon bei etwa 20° wird möglichst schnell Schwefelwasserstoff eingeleitet, und die Temperatur zum Schluss auf 60° gesteigert. Das Rohr a ist so weit gewählt, dass etwa auftretende Verstopfungen durch Einführung eines starken Glasstabes oder eisernen Drahtes aufgehoben werden können. Gelingt das nicht, so wird a hochgezogen, wobei b zu öffnen ist. Es ist dann die Stellung von α ausfindig zu machen, bei welcher der Schwefelwasserstoffstrom den Druck in der Röhre a überwindet. Reicht a tief genug in die Flüssigkeit, so besorgt ein einigermaassen starker Schwefelwasserstoffstrom das Durchröhren. Über Nacht setzt man No. 4 am besten in einen warmen Raum.

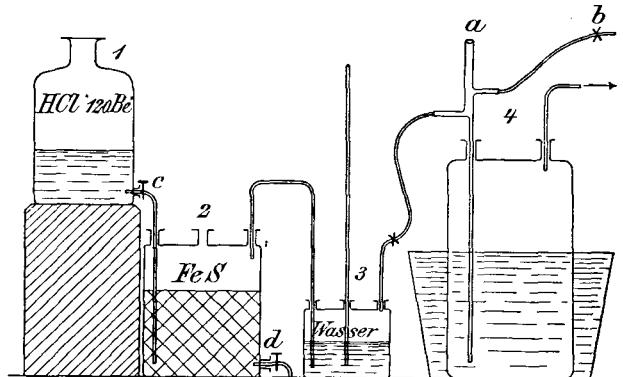


Fig. 180.

In der Flasche No. 1 (Fig. 180) befindet sich Salzsäure von 12° Bé. (Salzsäure von 20° Bé. mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt), deren Einlauf in die mit Schwefel-eisen gefüllte Flasche No. 2 durch einen Quetschhahn c geregelt werden kann. In der Regel regulirt sich jedoch der Zufluss von selbst. Die entstandene Eisenlauge wird zuweilen durch d in einen Glasballon entlassen.

Die Flasche No. 3 enthält Wasser zum Waschen des Schwefelwasserstoffgases; das

in den 3. Tubus derselben eingesetzte lange Glasrohr dient zur Ausgleichung des Drucks im Apparat, um plötzlich eintretenden oder im Rohr *a* beginnenden Verstopfungen anzuzeigen. Nach etwa 4 tägigem Einleiten ist nahezu alles in Lösung gegangen, wobei die rothe Farbe des Nitrophenolammoniaks in eine gelbbraune übergegangen ist. Nitrophenol ist nicht mehr nachzuweisen. Eine Stichprobe lässt man erkalten, filtrirt die Schwefelammoniumlösung ab, presst und löst in verdünnter Salzsäure. Der abfiltrirte Rückstand, aus Schwefel und etwa noch unzersetztem o-Nitrophenol bestehend, wird zur Entfernung des Schwefels entweder mit kochendem Wasser oder verdünntem Alkali extrahirt. Hierbei gibt sich das o-Nitrophenol schon durch den Geruch oder die rothe Farbe der alkalischen Lösung zu erkennen. Beim Erkalten scheidet die Lösungen das o-Nitrophenol ab, ev. auf Zusatz von Salzsäure.

Ist kein o-Nitrophenol mehr nachzuweisen, so entleert man die Flasche No. 4, lässt 2 Tage stehen und filtrirt ab; der Geruch belästigt wenig. Das abfiltrirte rohe o-Amidophenol wird nochmals mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerührt, wieder abfiltrirt und jetzt abgepresst. Den zerkleinerten Presskuchen kocht man mit so viel Wasser aus, als gerade zu seiner Lösung nothwendig ist, doch darf sich keine Haut aus Mangel an Wasser zeigen. Nach dem Filtriren krystallisiert das o-Amidophenol in Form rothbraun gefärbter Blättchen heraus, deren Menge nach dem Abfiltriren, Trocknen 1,5 k beträgt. Dabei wurden 15 k Schwefeleisen und 65 k Salzsäure von 12° Bé. verbraucht.

Das o-Amidophenol stellt ein schwach bräunlich rothgefärbtes, in Salzsäure leicht lösliches krystallinisches Pulver dar.

Für die Herstellung kleinerer Mengen empfiehlt sich die

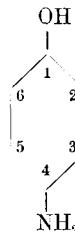
Reduction mit Zinnsalz.

250 g Zinnsalz werden in 450 g Salzsäure von 12° Bé. gelöst, und in die auf 60 bis 70° erwärmte Lösung 50 g o-Nitrophenol eingetragen. Zu der noch warmen Reactionsmasse fügt man unter gutem Rühren etwa 2 l einer verdünnten Schwefelnatriumlösung, wobei darauf zu achten, dass immer eine, wenn auch schwache saure Reaction vorhanden ist. Das gebildete Schwefelzinn wird abfiltrirt, ausgewaschen u. s. w. Das Filtrat scheidet beim Eindampfen auf $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ l Kochsalz ab, welches durch wenig Nachwaschen von der Mutterlauge befreit wird. Das Filtrat hiervon wird mit einer Natriumsulfatlösung (diese enthält immer Soda) gefällt, abgesaugt und getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 27 g 73 proc., also 20 g 100 proc. o-Amidophenol, entsprechend 51 Proc. der Theorie. Die Base bildet eine grauweisse Krystallmasse.

B. Herstellung von p-Amidophenol, p-Nitrophenol und Phenacetin.

I. p-Amidophenol:



In einem grossen, etwa 300 l haltenden Thontopf, befinden sich 180 k Salzsäure von 20° Bé. und 75 k feuchtes Zinn. In diese Mischung trägt man unter Umrühren nach und nach 25 k p-Nitrophenol ein. Die Temperatur steigt dabei allmählich auf 100 bis 106°. Zum Schluss laufen 200 k Schwefelsäure von 66° Bé. in dünnem Strahle und unter gutem Umrühren hinzu. Nach etwa 3 tägigem Stehen wird das auskrystallisierte schwefelsaure p-Amidophenol auf ein wollenes Filter abfiltrirt, geschleudert und dann in 200 l kaltem Wasser gelöst und mit Soda aus dieser Lösung die Base, sowie dem rohen Salz noch anhaftendes Zinn, gefällt. Um die Base vor der Oxydation zu schützen, fügt man schliesslich die wässrige Lösung von 1 k Natriumbisulfit hinzu, filtrirt das Ausgeschiedene ab und presst.

Zur Gewinnung der reinen Base werden die Presskuchen in 200 bis 300 l Wasser unter Zusatz von 10 k Natriumbisulfit kochend gelöst. Nach dem Filtriren der Lösung wird beim Erkalten die p-Amidophenolbase in Form weisser Nadeln gewonnen. Die dabei abfallende Mutterlauge lässt sich zum Lösen des rohen schwefelsauren Salzes des folgenden Ansatzes verwenden.

Um nunmehr das reine schwefelsaure p-Amidophenol darzustellen, wird die krystallisierte und geschleuderte Base unter Zusatz von 1 k Natriumbisulfit mit dem 4 bis 5 fachen Gewicht an Wasser aufgekocht und so lange mit einer etwas verdünnten Schwefelsäure versetzt, bis Tropäolin- oder Congopapier einen geringen Überschuss an Säure anzeigt. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisiert das Sulfat in farblosen Krystallen heraus, deren Menge nach dem Abfiltriren, Schleudern und Trocknen 12,5 k beträgt. Die noch in der Mutterlauge enthaltene Base wird mit Soda gefällt und einer nächsten Post zugegeben. Aus der

Zinnlauge wird durch Zinkabfälle das Zinn gefällt, welches abfiltrirt und ausgewaschen für eine neue Reduction Verwendung findet.

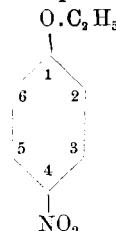
II. Phenacetin.

Eine weitere Verwendung findet das p-Nitrophenol zur Herstellung von Phenacetin. Die nachstehend beschriebene Methode macht keinen Anspruch darauf, eine vollkommen durchgearbeitete zu sein, sie ist vielmehr nur das Resultat einer orientirenden Bearbeitung.

1. Reinigung von p-Nitrophenol.

800 g rohes p-Nitrophenol wurden mit 8 bis 10 l Wasser unter Zusatz von 250 g Kreide durch Einleiten von Dampf kochend gelöst, danach filtrirt und zu dem Filtrat 200 g Soda und 5 k Salz hinzugefügt. Nach abermaligem Filtriren krystallisirten 950 g reines Natronsalz des p-Nitrophenols heraus.

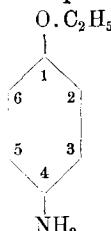
2. p-Nitrophenetol:



480 g reines p-Nitrophenolnatrium wurden mit 3120 g denat. Alkohol, 300 g Bromäthyl (roh) und 100 g Soda etwa 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Danach wurde der Kolbeninhalt abgekühlt, das festgewordene p-Nitrophenetol abfiltrirt und zur Entfernung unzersetzt gebliebenen p-Nitrophenols so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nur schwach gelb gefärbt ablief. Zur vollständigen Reinigung wird das rohe p-Nitrophenetol aus der etwa 3 fachen Menge Alkohol umkristallisiert und daraus in grossen, oft centimeterlangen, schwach gelblich gefärbten Prismen, die bei 56,75° erstarrten erhalten.

Die Ausbeute beträgt 340 g, entsprechend 68 Proc. der Theorie, nach welcher 499 g entstehen sollen. Unzersetzt bleiben 22 Proc. p-Nitrophenol, welche zum grössten Theil aus der Mutterlauge, durch Eindampfen und Ansäuern gewonnen werden können.

3. p-Amidophenetol:

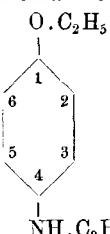


212 g p-Nitrophenetol wurden allmählich in eine auf etwa 50 bis 60° erwärmte Lösung von 848 g Zinnsalz in 1060 g Salzsäure eingetragen. Die hierbei auftretende Reaction ist ziemlich heftig und vollzieht sich namentlich gegen Ende unter Kochen.

Nach vollendetem Reduction wurden noch 250 g Salzsäure hinzugefügt, nach 12 stündigem Stehen die erhaltenen Krystalle von salzsaurer p-Amidophenetol abgesaugt und behufs gänzlicher Befreiung von anhaftendem Zinn mit 0,75 l heissem Wasser unter Zusatz von 100 g Salzsäure gelöst. In diese Lösung wurde so lange Zinkblech eingebracht, bis alles anhaftende Zinn gefällt war.

Nach dem Filtriren der farblosen Lösung und Auskochen des Zinnrückstandes, wurden nach weiterem Zusatz von 100 g Salzsäure, 140 g centimeterlange, farblose, prismatische Krystalle des salzsauren p-Amidophenetols erhalten, entsprechend 64 Proc. der Theorie.

4. Phenacetin:



Während der unten beschriebene Versuch mit 15 g salzsaurer p-Amidophenetol eine Ausbeute von 75 bis 90 Proc. an Phenacetin und bei Berücksichtigung des zurückgewonnenen Amidophenetols sogar die theoretische Ausbeute ergab, verlief ein grösserer Versuch weniger gut.

16,7 g salzsaurer p-Amidophenetol, 8,7 g trockenes essigsaurer Natron und 83 g Eisessig wurden etwa 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die essigsaurer Lösung wurde in der 10 fachen Menge kochenden Wassers gelöst und durch Filtriren von harzigen Bestandtheilen befreit. Nach dem Erkalten krystallisierte das gebildete Phenacetin schwach röthlich gefärbt heraus. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Wasser, unter Benutzung von Thierkohle, wurden 15 g Phenacetin in Form kleiner, perlmuttartig glänzender Schüppchen erhalten. Die Ausbeute entspricht 90 Proc. der Theorie.