



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

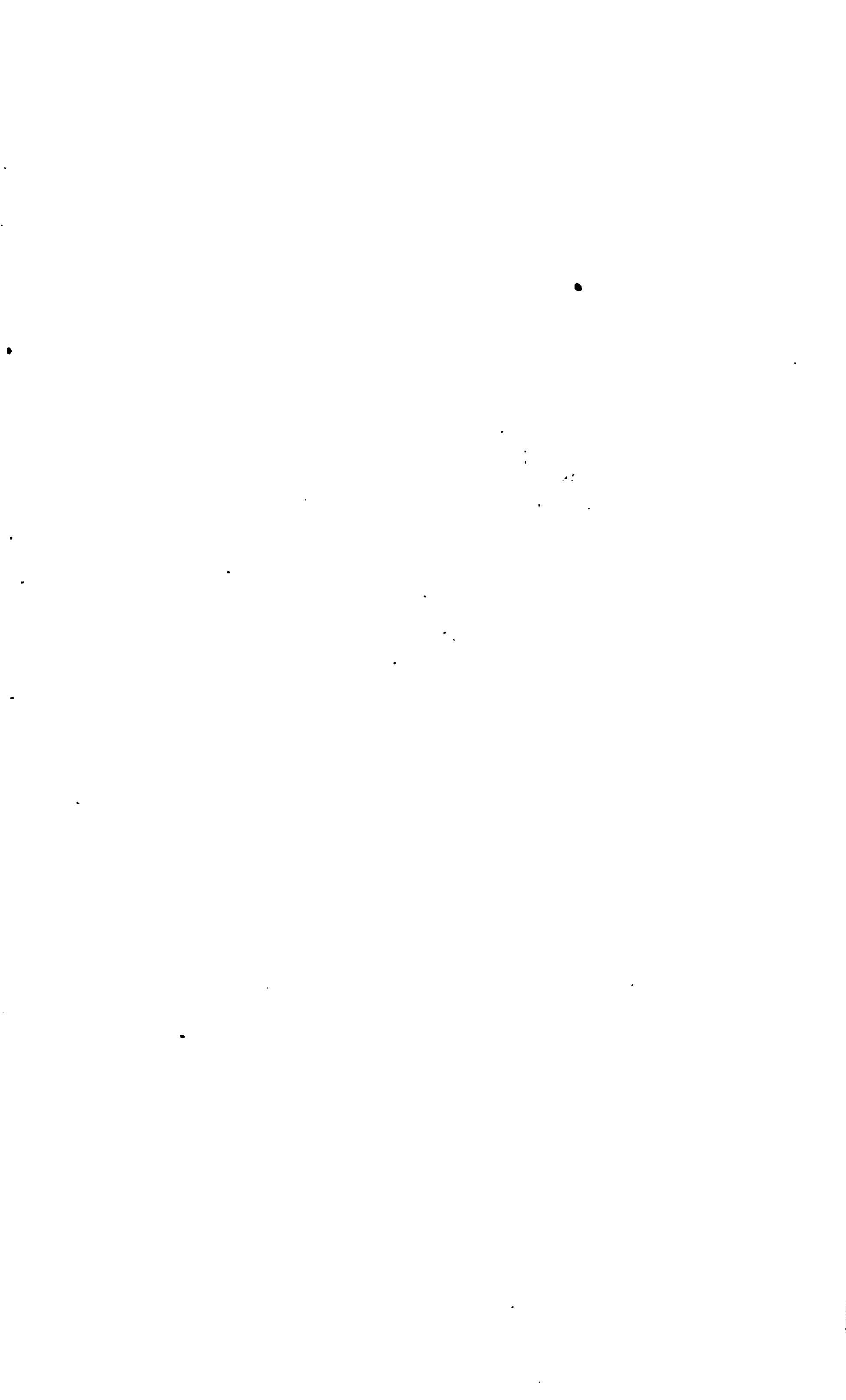
Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



Chem 7005.1

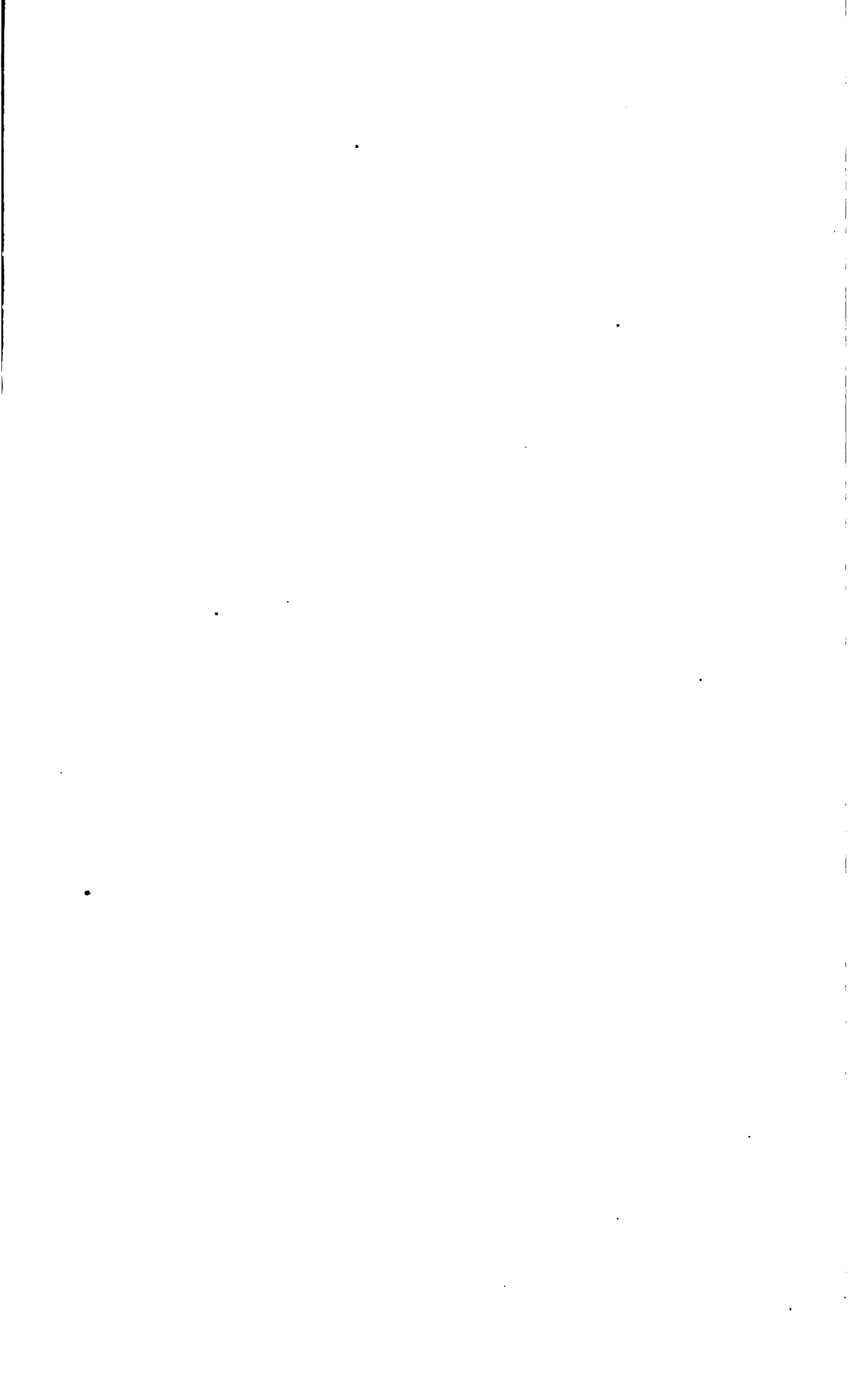
SCIENCE CENTER LIBRARY













V. 1

2

Handbuch  
der  
chemischen Technologie.

In Verbindung  
mit  
mehreren Gelehrten und Technikern bearbeitet  
und herausgegeben

von  
Dr. P. A. Bolley und Dr. K. Birnbaum.

Nach dem Tode der Herausgeber fortgesetzt  
von

Dr. C. Engler,  
Geheimrath und Professor der Chemie an der technischen Hochschule zu Karlsruhe.

---

Acht Bände, die meisten in mehrere Gruppen zerfallend.

---

Fünften Bandes erste Gruppe:

Die Cherfarbstoffe.

---

Zweiter Theil.

Bearbeitet von

Dr. Richard Meyer.

Mit eingedructen Abbildungen.

---

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1880 — 1883.

Die  
Cheerfarbstoffe.

Begonnen von

Dr. P. A. Bolley und Dr. Emil Kopp,  
weiland Professoren am eidgenössischen Polytechnicum in Zürich.

Fortgesetzt unter Mitwirkung von

Dr. R. Gnehm,  
Professor am eidgenössischen Polytechnicum in Zürich

von

Dr. Richard Meyer,  
Professor an der Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.

Mit eingedruckten Abbildungen.

Zweiter Theil.

Bearbeitet von

Dr. Richard Meyer.

---

Braunschweig,  
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.  
1880 — 1883.

807<sup>25</sup>/<sub>3</sub>

~~34.154~~

Chem 7065.1

1885, Feb. 27,  
Bowditch bequist.

---

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Uebersetzung in fremde Sprachen,  
vorbehalten.

---

# V o r b e m e r k u n g

zur

vierten Lieferung des fünften Bandes.

---

Die Bearbeitung des fünften Bandes von Bolley's chemischer Technologie ist mehrfach durch beklagenswerthe Unfälle gehemmt worden: zwei ungewöhnliche Männer, welche derselben ihre Kräfte gewidmet hatten, sind nach einander durch den Tod von ihrer Arbeit abgerufen worden! — So ist es gekommen, daß die Herausgabe des Werkes, welches 1868 von Bolley begonnen und später durch E. Ropp fortgesetzt worden ist, nun zum zweiten Male eine längere Unterbrechung erfahren hat; seine dritte und bisher letzte Lieferung ist im Jahre 1874 erschienen.

Als daher an den Unterzeichneten die ehrenvolle Aufforderung gerichtet wurde, die zweimal unterbrochene Arbeit von Neuem aufzunehmen, mußte sich derselbe vor allem die Frage vorlegen, ob es möglich sei, den abgerissenen Faden einfach anzuknüpfen und fortzuspinnen.

Die vorhandenen drei Lieferungen des Werkes behandeln die für die chemische Verarbeitung der Gespinnstfasern erforderlichen Rohmaterialien: zunächst die Spinnfasern selbst; dann aber weiter die Herstellung der speciell der Textilindustrie dienenden Farbmateriale. Unter letzteren nehmen besonders die künstlichen organischen Farbstoffe aus dem Steinkohlentheer seit einer Reihe von Jahrzehnten das unausgesetzte Interesse der Techniker in Anspruch. Ihre noch so junge Industrie ist seit ihrem Entstehen in fort-dauernder Umwälzung begriffen; bald sind es größere oder kleinere Fortschritte in der Herstellung eines Farbstoffes, bald taucht ein ganz neuer Körper auf dem industriellen Kampfplatze auf, welcher entweder dem Färber eine bis dahin fehlende Nuance liefert, oder durch seine hervorragenden Eigenschaften — Schönheit, Echtheit oder Wohlfeilheit — mit einem bereits

vorhandenen in Concurrenz tritt. Auf diese Weise hat es sich nicht nur ereignet, daß Farbstoffe, welche früher nur die Natur — besonders das Thier- oder Pflanzenreich — lieferte, durch Kunstproducte ersetzt wurden; es sind auch Theerfarbstoffe, welche längere oder kürzere Zeit den Gegenstand einer bedeutenden Industrie gebildet haben, durch andere ganz oder theilweise verdrängt worden.

Besonders charakteristisch für die Periode, in welcher die Theerfarbenindustrie sich gegenwärtig befindet, ist der Umstand, daß Entdeckungen auf ihrem Gebiete jetzt meist nicht nur einen einzelnen neuen Farbstoff zum Gegenstande haben, sondern in der Regel ganze Klassen zu Tage fördern, deren einzelne Glieder einander in ihrer chemischen Constitution und zugleich in den ihnen eigenthümlichen Farbetönen verwandt sind. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt in dem Umstande, daß die Entdeckung neuer Farbstoffe jetzt in den meisten Fällen nicht ein Werk des Zufalles ist, sondern das Ergebniß wohl überlegter und planvoll durchgeführter Versuche.

Fragen wir uns, worin solch ungeheurer Umschwung seine Ursache hat, so ist wohl nicht zu bestreiten, daß derselbe in erster Linie den enormen Fortschritten der theoretischen Chemie, speciell ihres organischen Theiles zu verdanken ist. Die zahlreichen und gründlichen Untersuchungen auf dem Gebiete der aromatischen Verbindungen, welche in neuerer Zeit die Chemiker beschäftigen, haben für die Industrie der Theerfarbstoffe die schönsten Früchte getragen. Auf der andern Seite aber hat gerade die Farbenindustrie zu vielfachen Untersuchungen angeregt, welche auch der reinen Wissenschaft zu gute kamen, sie hat nicht selten dem Forscher ein kostbares und reichliches Material zur Verfügung gestellt, ohne welches manche zu rein wissenschaftlichen Zwecken unternommene Arbeit unterblieben wäre. So hat sich hier zwischen Wissenschaft und Technik ein Verhältniß der Gegenseitigkeit entwickelt, welches beiden nur zum Segen gereichen konnte.

Der Zeitraum, welcher seit dem Erscheinen der dritten Lieferung dieses Werkes verstrichen ist, hat in der angedeuteten Richtung Bedeutendes aufzuweisen: die Schöpfung der Eosinfarben-Industrie; die Azofarbstoffe; das Malachitgrün, und vieles andere. Die Entdeckung der eben genannten Farbstoffe ist eine reine Frucht wissenschaftlicher Forschung; ihre Bildung erfolgt durch sogenannte glatte Reactionen und wurde dadurch oft zugleich der Schlüssel ihrer chemischen Constitution. In anderen Fällen war es anders. So waren die Farbstoffe, welche der Gruppe des Rosanilins und des Aurins angehören, seit Jahrzehnten Gegenstand einer großartigen Fabrication; aber erst die letzten Jahre haben den Schleier von dem Geheimniß ihrer Constitution gezogen. — Es ist einleuchtend, daß auch diese Resultate der Forschung nicht ohne bedeutungsvollen Einfluß auf die betreffenden Industrien bleiben können.

So Großes hat sich in dem kurzen Zeitraume seit dem Erscheinen der letzten Lieferung dieses Werkes vollzogen. Rechnen wir hinzu den ungeheuren Aufschwung, welchen die Industrie der Mizarinfarbstoffe genommen hat, sowie die bedeutend erweiterten theoretischen Kenntnisse über diese und andere Farbstoffe, so wird ohne Weiteres die Unmöglichkeit klar, dieselben zu ignoriren. Sollte das Werk fortgeführt werden, so war eine umfassende Ergänzung unerläßlich. — Der Herr Herausgeber, sowie die Verlagshandlung gingen bereitwilligst auf diesen Plan ein, wofür ihnen Verfasser zu bestem Danke verpflichtet ist.

Selbstverständlich konnte der beabsichtigte Nachtrag nicht auf die Veränderungen und Neuerungen in der Herstellung der Farbstoffe selbst beschränkt bleiben: auch die Rohmaterialien, insbesondere die aromatischen Kohlenwasserstoffe und Amine mußten gebührende Berücksichtigung finden. Hier aber bereitete die Frage einige Schwierigkeiten, inwieweit die vermehrten Kenntnisse dieser Stoffe in unserem Werke Platz finden dürften. Welche Kohlenwasserstoffe und welche Derivate derselben sind Rohmaterialien der Farbenindustrie? Welche, die es heute noch nicht sind, werden es morgen sein? — Es schien geeignet, die Grenze hier nicht zu enge zu ziehen. Die rapide Erweiterung unseres Gebietes in wissenschaftlicher und technischer Beziehung bringt es täglich mit sich, daß ein Körper, welcher noch eben nur den theoretischen Chemiker interessirte, plötzlich zu einer ungeahnten praktischen Bedeutung gelangt. Freilich kann Niemand sagen, was die Zukunft bringen wird, und wenn unser Buch auch für diese berechnet sein soll, so laufen wir Gefahr, einerseits Unzulängliches, andererseits Ueberflüssiges zu bieten. Diese Unvollkommenheit ist leider unvermeidlich, und wir glauben, ihretwegen auf die Nachsicht der Verständigen zählen zu dürfen. Immerhin war es das Bestreben, die Auswahl so zu treffen, daß mit einiger Wahrscheinlichkeit das Werk für einen nicht allzu kurzen Zeitraum brauchbar sein wird.

Nur ein Punkt sei hier noch kurz erörtert. Es findet sich in unserem Werke — und zwar nicht nur in der vorliegenden vierten, sondern auch in den früheren Lieferungen — ein beträchtlicher Stoff angehäuft, den man vielleicht eher in einem Lehrbuche der organischen Chemie suchen möchte. In dieser Hinsicht ist zu bedenken, daß diese Lehrbücher schon jetzt wegen der Fülle ihres Stoffes zu großer Kürze genöthigt sind, ja oft sich mit Hinweisen auf die Literatur begnügen müssen. Ein Werk dagegen, welches alles ausscheidet, was voraussichtlich für den Farbentechniker nicht leicht von speciellm Interesse werden dürfte, kann auf verhältnißmäßig kleinem Raume weit detaillirtere Auskunft geben. Dies erscheint aber um so wünschenswerther, als dem Techniker, der das Werk zu benutzen haben wird, nicht immer die Originalabhandlungen zugänglich sind, welche den ihn interessirenden Körper zum Gegenstande haben. Uebrigens wurde auch bei Abfassung

der folgenden Bogen besonderer Werth auf möglichst vollständige und genaue Literaturnachweise gelegt; aber die Darstellungsmethoden und Eigenschaften der einzelnen Verbindungen sind doch in solcher Ausführlichkeit gegeben, daß es im Allgemeinen möglich sein dürfte, auch ohne Einsicht der Originalabhandlungen danach zu arbeiten.

Die vierte Lieferung wird einen bedeutenden Theil der Ergänzungen und Nachträge enthalten; der Rest soll in der fünften Lieferung folgen, mit welcher dann die erste Abtheilung des ganzen Werkes zum Abschlusse gelangen wird. Da nun das unterbrochene Erscheinen des letzteren und die vielfachen hierdurch bedingten Nachträge es mit sich bringen, daß ein und derselbe Körper oft an mehreren Stellen besprochen werden mußte, so soll schon am Schlusse der ersten Abtheilung zur Erleichterung der Uebersicht ein alphabetisches Register über den in dieser Abtheilung behandelten Stoff gegeben werden. Außerdem wird noch dieser vierten Lieferung ein systematisches Inhaltsverzeichnis der dritten und vierten Lieferung beigegeben werden.

Schließlich sei es mir noch gestattet, der werthvollen Unterstützung zu gedenken, welche mir bei meiner Arbeit von Seiten einer Anzahl hervorragender Männer der Technik zu Theil wurde. Zahlreiche, unmittelbar aus der Praxis geschöpfte Angaben — von denen ich einige bereits früher als Referent der „Zeitschrift für das chemische Großgewerbe“ in dieser niedergelegt hatte — sind das Ergebniß derselben. Ich ergreife gern die Gelegenheit, allen diesen Männern hiermit meinen aufrichtigsten Dank für ihr freundliches Entgegenkommen auszusprechen.

Ghur, im October 1880.

Dr. Richard Meyer.



# Inhaltsverzeichnis

zur

## dritten und vierten Lieferung.

### Dritte Lieferung.

#### Dritter Abschnitt.

#### Die künstlich erzeugten Farbstoffe.

##### Viertes Capitel.

	Seite
Naphthalin . . . . .	351
Verbindungen und Derivate des Naphthalins . . . . .	354
Nitronaphthaline 354. — Nitrooxy-naphthalinsäure 355. — Naphthazarin 356. — Naphthylamin 359. — Farbige Derivate desselben 361. — Naphthylamingelb (Mariusgelb, Manchestergelb, Binitronaphthol) 362. — Naphthalinrosa (Magdalaroth) 364. — Chinonderivate des Naphthalins 367. — Industrielle Darstellung der Chloroxy-naphthalinsäure 368. — Sulfonaphthalinsäuren 369. — Cyan-naphthalin 370. — Naphthole oder Naphthylalkohole 372. — Phthalsäure und Derivate 373.	

##### Fünftes Capitel.

Anthracen und seine Derivate . . . . .	376
Darstellung und Reinigung des Rohanthracens 378. — Eigenschaften des reinen Anthracens 389. — Anthracenderivate 390. — Einwirkung oxydirender Reagentien auf Anthracen; Anthrachinon 392. — Eigenschaften des Anthrachinons 394. — Nitroverbindungen des Anthracens und seiner Derivate 396. — Derivate des Dinitroanthrachinons und Anthracenorange 398. — Sulfoverbindungen des Anthracens und seiner Derivate 400. — Sulfochlor- und Bromanthracensäure 401. — Sulfoanthrachinonsäuren 402.	

Mizarin . . . . .	Seite 407
Darstellungsmethoden des künstlichen Mizarins 409. — Eigenschaften desselben 417.	

## Sechstes Capitel.

Cyanin . . . . .	421
Bereitung des Cyanins 423. — Eigenschaften und Zusammensetzung desselben 424.	

## Siebentes Capitel.

Murexid . . . . .	431
Bereitung der Harnsäure 432. — Umwandlung in Murexid 433. — Eigenschaften und Anwendung des Murexids 435.	

## Achstes Capitel.

Aloëfarbstoffe . . . . .	439
1. Darstellung von Aloëtinsäure und Chrysaminsäure mittelst Aloë 440. — 2. Darstellung von Aloëtin und Chrysaminsäure aus Barbaloin 441. — Eigenschaften der Aloëtin- und Chrysaminsäure 442. — Amidverbindungen der Chrysaminsäure 444. — Anwendungen der Aloëfarbstoffe 445.	

## Neuntes Capitel.

## Kufigallussäure und Phenolfarbstoffe.

A. Kufigallussäure . . . . .	448
B. Phenolfarbstoffe . . . . .	450
1. Derivate des Phenols (Phenolphtalein, Aurin, Rosolsäure) 451. — 2. Des Naphthols (Naphtholphtalein, Naphthol mit Oxalsäure, Mellit- und Pyromellitsäure) 453. — 3. Des Resorcins (Fluorescein, Euzanthon, Resorcin mit Mellitsäure und Pyromellitsäure) 454. — Des Hydrochinons 454. — Des Brenzkatechins 454. — Des Phloroglucins 455. — Der Pyrogallussäure (Gallein, Edrulein) 455.	
Gefärbte Azoderivate des Resorcins . . . . .	457

## A n h a n g.

Aufbereitung der Fuchsinrückstände nach Girard und de Laire . . . . .	461
Darstellung und Anwendung des Chlorbenzyls . . . . .	464
Das Safranin . . . . .	466
Diphenylamin und Diphenylaminblau . . . . .	471
Die Anilinbläue . . . . .	474
I. In Wasser unlösliches Anilinblau. Triphenylrosanilinblau 474. — II. In Wasser lösliche Anilinbläue 476. — Triphenylrosanilinmonosulfosäure 477. — Triphenylrosanilindisulfosäure 478. — Triphenylrosanilintrisulfosäure 479. — Triphenylrosanilintetrasulfosäure 479.	
Sulfosäuren des Anilinviolett . . . . .	480

Dritter Abschnitt.

II. Künstlich erzeugte mineralische Farbstoffe.

	Seite
I. Weiße Mineralfarben . . . . .	482
a. Kreideweiß 483. — b. Baisch kohlensaure Magnesia 484. — c. Schwefelsaurer Kalk. Gyps. Alabasterweiß 485. — d. Schwefel- saurer Baryt. Permanentweiß (Blanc fixe) 487. — e. Weißer Thon, Kaolin 487. — f. Zinnoxid, Zinkweiß 488. — g. Bleiweiß 489.	
II. Gelbe Mineralfarben . . . . .	491
1. Schwefelarsenverbindungen 492. — 2. Eisenoxydhydrat 492.	
III. Die Chromfarben . . . . .	495
1. Doppelt chromsaures Kali 496. — 2. Einfach chromsaures Kali 497. — 3. Chromsaurer Baryt 497. — 4. Chromsaures Zink 497. — 5. Chromsaures Blei 497.	
IV. Orange und rothe Mineralfarben . . . . .	501
Arsensulfid, Realgar 501. — Antimonorange, Schwefelantimon 502. — Mennige 503. — Quecksilberjodid 504. — Zinnober 504. — Rothe Eisenfarben, Eisenoxyd 505. — Kupferoxydul 505. — Cassius'scher Purpur 506. — Zinnroth, Pinkcolour 506.	
V. Violette und blaue Mineralfarben . . . . .	506
Blaue Mineralfarben . . . . .	507
1. Ultramarin 507. — 2. Kobaltblau 508. — 3. Molybdänblau, mine- ralisches Indigo 509. — 4. Die Kupferblaue (Bremerblau, Kalkblau, Bergblau) 510. — 5. Die Cyaneisenblaue, Berlinerblau 510.	
VI. Grüne Mineralfarben . . . . .	514
Kupferfarben (Braunschweigergrün, Neuwiedergrün, Mineral- oder Scheele'sches Grün, Schweinfurter Grün) 515. — Grüner Ultramarin, Kobaltgrün 516. — Chromgrün, Guignetgrün 516. — Arnaudon- grün, Plessygrün, Schnigergrün 517.	
VII. Braune Mineralfarben . . . . .	518
Siena, Manganbraun (Bister).	
VIII. Schwarze Mineralfarben . . . . .	519
Rußschwarz, Tusche.	
IX. Eigentliche Metallfarben . . . . .	520
Die Fabrication künstlicher, organischer Farbstoffe neuester Zeit . . . . .	522
A. Die Anilinfarbenfabrication . . . . .	523
Fuchsin ohne Arsenit (Coupier's Verfahren etc.) 523. — Dimethyl- anilin 524. — Methylviolett 524. — Benzylirte Violette 525. — Methylgrün 526. — Anwendung des Methylnitrates 527. — Blau aus Methyl-diphenylamin 528. — Reactionen der aromatischen Amine nach Sauth 529.	
B. Die Fabrication des künstlichen Alizarins . . . . .	532
Statistisches 532. — Zusammensetzung und Prüfung des Rohanthracens 533. — Fabrication des Anthrachinons 533. — Zusammensetzung des künstlichen Alizarins 534. — Anthrapurpurin 534.	

## Vierte Lieferung.

## Nachträge und Ergänzungen.

	Seite
Die Anilinfarbstoffe und die zu ihrer Bereitung dienenden Rohproducte . . . . .	537
Die Kohlenwasserstoffe . . . . .	537
Nitrobenzole 545. — Nitrotoluole 546. — Höhere Homologe des Benzols 547. — Dimethylbenzole, Xylole 551. — Trimethylbenzole 559. — Diphenyl 565.	
Die Basen . . . . .	569
Monamine . . . . .	569
Anilin des Handels 569. — Nitraniline 571. — Toluidine 574. — Nitrierte Toluidine 578. — Xylidine 581. — Amidoderivate der Trimethylbenzole 584. — Diphenylderivate 586. — Methylierte Aniline 590. — Methylierte Toluidine 599. — Atomwanderung im Molekül 604. — Fabrication des Methylanilins 605. — Untersuchung des Methylalkohols 606. — Methylierung mittelst Chlormethyl 609. — Chlormethyl aus Melassenschlempe 609. — Diphenylamin 612. — Nitroderivate des Diphenylamins 613. — Diphenylnitrosamin 619. — Methyl-diphenylamin <i>rc.</i> 622. — Triphenylamin 624. — Pyridin- und Chinolinbasen 625. — Acridin 627.	
Diamine . . . . .	629
Diamidobenzole, Phenylendiamine 631. — Diamidotoluole, Toluplendiamine 641. — Diamidoxylole, Xylendiamine 645. — Diamidomesitylen, Mesitylendiamin 646. — Diamidoderivate des Diphenyls 647. — Paranilin 649.	
Triamine . . . . .	650
Rosanilin und Rosanilinderivate . . . . .	653
Das Couper'sche (Nitrobenzol-) Verfahren 654. — Verarbeitung der arsenhaltigen Fuchsinrückstände 655. — Desgl. der harzigen Rückstände 655. — Rolle der verschiedenen aromatischen Monamine bei der Herstellung des Fuchsin und des Methylviolett 656. — Fabrication des Methylviolett 660. — Die benzylirten Violette 662. — Methylgrün 663. — Rosanilinblau 665. — Diphenylaminblau 669. — Constitution des Rosanilins und der von ihm abgeleiteten Farbstoffe 673.	
Condensationsproducte tertiärer aromatischer Basen . . . . .	691
Malachitgrün, Bittermandelölgrün, Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol 691. — Nitroderivate des Malachitgrüns 700. — Condensationsproducte des Dimethylanilins mit Chloral, Cuminol, Chlorkohlensäureoxyd, Salicylsäurechlorid 702. — Desgl. mit Phtalsäurechlorid (Phtaleine), mit aromatischen Sulfchloriden 703; mit Benzhydrol 705.	
Condensationsproducte primärer Basen . . . . .	704
Uebersicht der Triphenylmethanderivate . . . . .	705
Azofarbstoffe . . . . .	710

	Seite
Amidoazoverbindungen . . . . .	710
Monoamidoazokörper . . . . .	719
1. Primäre. Amidoazobenzol, Anilingelb 719. — Amidoazobenzolsulfosäure (Säuregelb) 720. — Höhere Homologe des Amidoazobenzols 721. — Naphthalinderivate 723.	
2. Secundäre. Methylamidoazobenzol (Poirrier's Orangé 3). — Phenylamidoazobenzol und dessen Sulfosäure (Tropäolin 00; Orangé 4) 725.	
3. Tertiäre. Dimethylamidoazobenzol 728.	
Diamidoazokörper . . . . .	729
1. Primäre. Diamidoazobenzol, Chrysoidin 729. — Homologe desselben und Naphthalinderivate 733.	
2. Secundäre. Dimethyl-, Dibenzyl-, Tetramethylchrysoidin 734.	
Triamidoazokörper . . . . .	734
Triamidoazobenzol, Phenylbraun 734.	
Safranin . . . . .	735
Die Induline . . . . .	737
Azodiphenylblau 737. — Homologe und Naphthalinderivate 740. — Fabrication der Induline und Rigrosine 741.	
Anilinschwarz . . . . .	745
Anwendung von Vanadium- und anderen Metallsalzen an Stelle der Kupferverbindungen 746. — Beschaffenheit des anzuwendenden Anilins 748. — Das „Nachgrünen“ und seine Verhütung 748. — Bildungsweisen und Darstellungsmethoden des Anilinschwarz ohne Mitwirkung der Faser 750. — Reactionen, Zusammensetzung, Constitution 751.	
Toluylenblau . . . . .	754
Schwefelhaltige Farbstoffe aus aromatischen Diaminen (Methylenblau) 759	

Phenolfarbstoffe . . . . .	764
Kurin und Rosolsäure . . . . .	764
Constitution; Beziehungen zur Rosanilingruppe 764. — Corallin 771. — Bestandtheile des rohen Corallins 771. — Seine Bildung 774.	
Pittakall, Cupitton . . . . .	776
Cedriret, Cdrulignon . . . . .	783
Condensationsproducte aus Benzotrichlorid und Phenolen . . . . .	787
Benzaurin 788. — Resorcinbenzein 790.	
Condensationsproducte von Phenolen mit mehrbasischen organischen Säuren .	792
Phtaleine . . . . .	792
Bildung und allgemeine Eigenschaften 792. — Constitution 794. — Phtalophenon, Diphenylphtalid 802.	
Phtaleine einwerthiger Phenole. Phenolphtalein 804. — Corallinphtalein 813. — Orthoresolphtalein 813. — Naphtolphtalein 815.	
Phtaleine zweiwerthiger Phenole. Brenzkatechinphtalein 815. — Resorcinphtalein, Fluorescein 815. — Hydrochinonphtalein 833. — Orcinphtalein 835. — Jforcinphtalein 839. — Homofluorescein 839.	

	Seite
Phtaleine dreiwertiger Phenole. Phloroglucinphtalein; Pyrogallolphtalein, Gallein 840.	
Oxyphtaleine . . . . .	840
Derivate der Trimellithsäure . . . . .	841
Fluoresceincarbonsäure 842.	
Derivate der Pyromellithsäure . . . . .	843
Derivate aromatischer Sulfosäuren . . . . .	845
Phenanthrendisulfosäure und Resorcin 845.	
Derivate der Kohlen Säure . . . . .	846
Phenolcarbonein, Diogxybenzophenon 847. — Naphtholcarbonein 847. — Resorcincarbonatein 848. — Euxanthon 850.	
Derivate der Bernsteinsäuren . . . . .	854
Resorcinsuccinein 854. — Resorcinisuccinein 854. — Brasilin und Hämatoglylin (?) 855.	
Fabrikation der Phtaleine . . . . .	855
Fluorescein. Gefärbte Derivate desselben 855. — Fabrikation des Resorcins 858. — Der Phthalsäure 866. — Selbstliches Eosin (wasserlöslich), Tetrabromfluoresceinnatrium 876. — Blauschichtiges Eosin (wasserlöslich), Tetrajodfluoresceinnatrium 877. — Safranin (wasserlöslich), Bromnitrofluoresceinnatrium 877. — Alkohollösliches Eosin, Methyl-, Aethyl-, Primerose à l'alcool 878. — Resorcincblau 878. — Chrysolin, Benzylfluorescein 879. — Farbstoffe aus Chlor- und Nitrochlorphthalsäure 881. — Gallein 881.	
Uebersicht der Triphenylmethanderivate . . . . .	884
Gemischte Phenolazofarbstoffe . . . . .	888
Oxyazoverbindungen . . . . .	888
Monooxyazokörper. Oxyazobenzol, Phenoldiazobenzol 889. — Substitutionsproducte desselben (Tropäolin Y u.) 891. — Homologe 894. — Naphtholderivate (Sulfosäuren, Orangé 1, 2, Tropäolin 000, 0000 u.) 895. — Derivate der Disulfosäuren des $\beta$ -Naphthols (Xylidinponceau u. von Meister, Lucius und Brüning) 899. — Oxyazonaphthalin und seine Derivate (Caro's Echtröth u.) 901.	
Dioxyazokörper. Dioxyazobenzol 904. — Sulfosäure desselben (Tropäolin R) 905. — Homologe und Naphthalinderivate 906.	
Trioxyazokörper. Pyrogallol- und Phloroglucinverbindungen 907.	
Complicirtere Oxyazoverbindungen. Phenoldiazobenzol u. 908. — Azobenzol. Azobenzol-Phenol u. (Diebricher Scharlach) 910.	
Oxyazoverbindungen aus Diazophenolen und Phenolen 911. — Patent von P. Griek 913. — Paraazophenolphloroglucin 916.	
Farbstoffe, entstanden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole . . . . .	917
Farbstoffe aus Phenol 917. — Darstellung des Paranitrosophenols 918. — Farbstoff aus Orcin 919. — Farbstoff aus Thymol 919.	
Farbstoffe aus Phenolen und Glycerin . . . . .	920
Phenolglycerein 921. — Resol-, Thymol-, Hydrochinon-, Resorcino-, Pyrogallolglycerein 921.	
Paraazophenolnaphthylamin . . . . .	922
Farbstoffe aus Nitrosodimethylanilin und Phenolen . . . . .	922

	Seite
Farbstoff aus Orthoamidophenol . . . . .	922
Chinonfarbstoffe . . . . .	924
Chinon, Benzochinon und seine Derivate 924. — Toluochinon 932. — Phloron 933. — Thymochinon 934. — Naphtochinone 937.	
Farbstoffe aus Chinonen und Phenolen . . . . .	942
Phenochinon 943. — Pyrogallochinon 943. — Purpurogallin 943.	
Farbstoffe aus Chinonen und Aminen . . . . .	944
Aus Chloranil durch Einwirkung von Dimethylanilin, Methyl-diphenyl- amin, Benzyl-diphenylamin u. 945.	

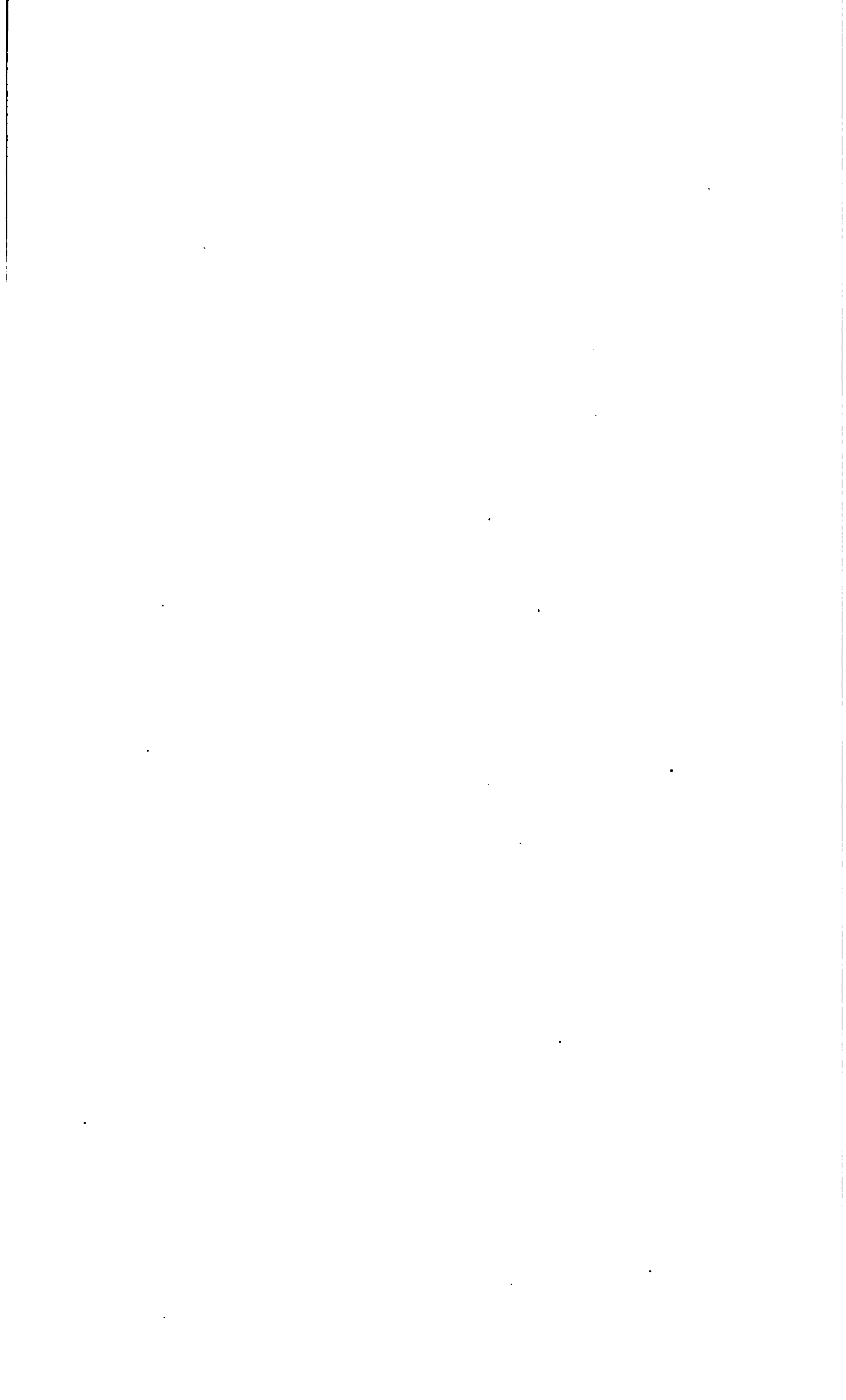
---





Die  
neuerer Entwicklung  
der  
Theerfarbenindustrie.

---



## Die Anilinfarbstoffe und die zu ihrer Bereitung dienenden Rohproducte.

### Die Kohlenwasserstoffe.

Mehr und mehr hat sich in der Anilinfarbenindustrie das Bedürfnis herausgestellt, die einzelnen aromatischen Amine, welche anfänglich im Zustande der größten Unreinheit und in Gemischen von schwer controlirbarer Zusammensetzung verwendet wurden<sup>1)</sup>, rein zu erhalten. Diese Forderung machte sich sowohl geltend für die Fälle, wo man die reinen Basen selbst verwendete, als für diejenigen, wo Mischungen derselben in genau bestimmten Verhältnissen zur Verarbeitung kommen sollten. Insbesondere gilt dies von den beiden ersten Homologen der Reihe, dem Anilin und dem Toluidin. Die Herstellung des Fuchsin setzt bekanntlich eine Mischung von Anilin und Toluidin voraus, und zwar ist das Mengenverhältniß der beiden Basen in dem angewandten „Rothöl“ für die Ausbeute von größter Bedeutung. Genau läßt sich aber das günstigste Verhältniß nur herstellen durch Mischung der beiden Basen im Zustande der Reinheit. Andere Zwecke dagegen, z. B. die Bereitung des Dimethylanilins, des Diphenylamins, der phenylirten Rosaniline und des Anilinschwarz bedürfen eines möglichst reinen, von höheren Homologen freien Anilins.

Wenn nun Kohbenzole nitriert und amidirt werden, so resultirt selbstverständlich ein aus Anilin, isomeren Toluidinen und höheren Homologen des Anilins bestehendes Basengemisch, dessen Zusammensetzung in geradem Verhältnisse steht zu der Mischung des Benzols und seiner Homologen in dem angewandten Rohmateriale. Die Schwierigkeit, ja Unmöglichkeit, diese homologen Basen durch fractionirte Destillation von einander zu trennen, wurde bereits hervorgehoben (Bolley, S. 283).

An gleicher Stelle ist auch das Mittel bereits angegeben, durch welches sich der Zweck erreichen läßt: Reindarstellung der Kohlenwasserstoffe selbst. Dieser Weg, damals noch kaum versuchsweise betreten, wird jetzt in ausgiebigster Weise benutzt.

Das Kohbenzol läßt sich durch fractionirte Destillation in seine Bestandtheile zerlegen, wenn man diese Operation in Apparaten ausführt, welche den bei der Rectification der Alkohole angewandten nachgebildet sind. Diese Idee ist zuerst von E. Kopp ausgesprochen und von Coupier in Passy bei Paris im Großen realisiert worden (s. auch Bolley, S. 249).

Coupier's Apparat (Fig. 69 a. f. S.) besteht aus einer durch Dampf heizbaren Blase A, in welche durch die Oeffnung B das zu rectificirende Kohbenzol eingeführt

<sup>1</sup> Siehe Bolley, S. 283.

wird. Die Dämpfe, welche sich aus der lochenden Flüssigkeit entwickeln, erheben sich in die gußeiserne Colonne *N*, welche durch eine Reihe über einander gesetzter

Fig. 69.

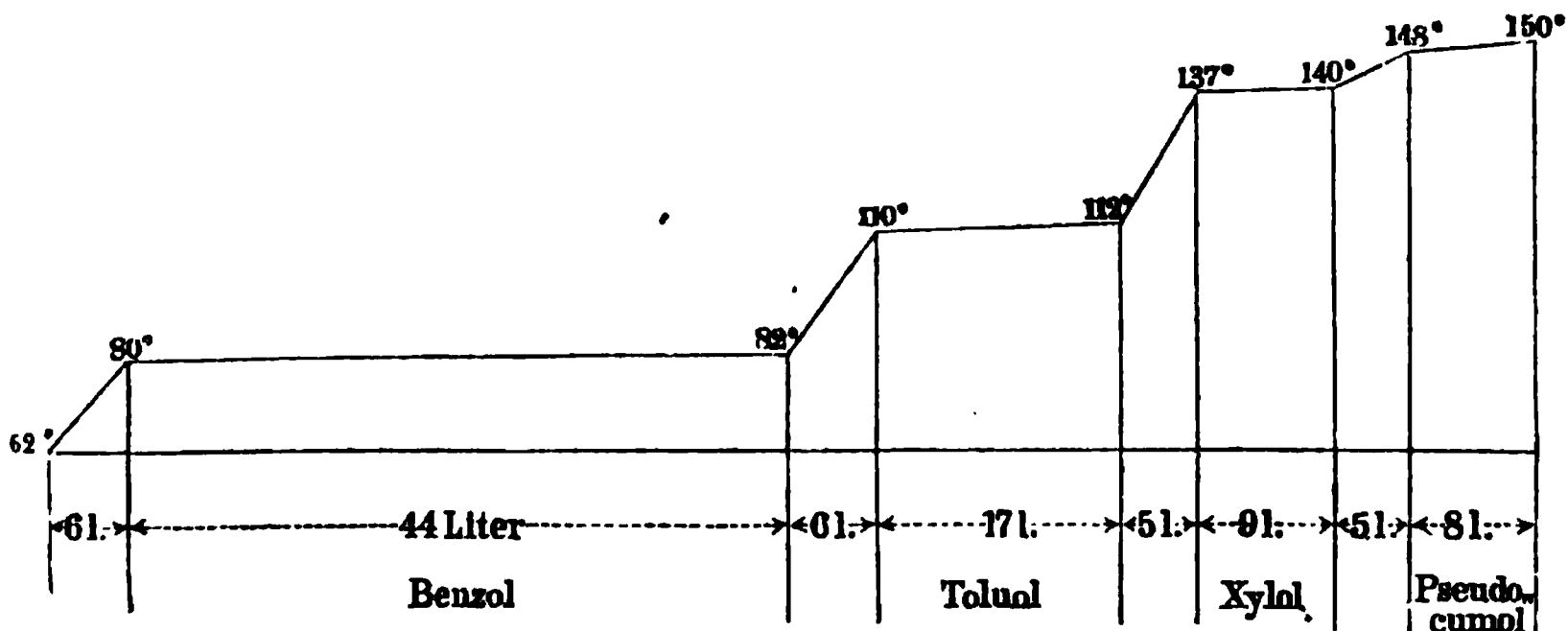
cylindrischer Kammern gebildet wird. Diese wirkt als Dephlegmator, da die große Oberfläche eine Abkühlung an der Luft zur Folge hat. Hierdurch werden die weniger flüchtigen Producte condensirt und fließen in die Blase zurück, wodurch

bereits der Erfolg einer ersten Fractionirung erreicht ist. Die flüchtigeren Antheile des Dampfes, welche in *N* nicht verdichtet wurden, treten nun in einen Apparat, in welchem sie von außen auf eine solche Temperatur erwärmt werden, daß nur die allerflüchtigsten Bestandtheile dampfförmig bleiben, während wiederum die weniger flüchtigen sich condensiren und durch passende Rückflußröhren in die Colonne und somit in die Blase zurückgeführt werden. Dieser Apparat besteht aus mehreren Condensatoren, *G*, welche in dem Gefäße *D* neben einander angeordnet sind. Das letztere ist mit einer Salzlösung gefüllt, welche durch eine Dampfschlange *m* auf die erforderliche, durch ein Thermometer *t* zu controlirende Temperatur gebracht werden kann. *n* sind die gebogenen Rückflußröhren, welche die verdichteten Dämpfe an den passenden Höhen in die Colonne zurückleiten. Sie tragen in den Biegungen kleine Hähne, *r*, durch welche man Proben entnehmen kann. Die in der Colonne und den Condensatoren nicht verdichteten Dämpfe gelangen schließlich in die Kühltischlange *C*, welche sie in flüssiger Form verlassen. Hat man ein Rohbenzol zu rectificiren, welches zwischen 80 und 120° übergeht, und also fast nur aus Benzol und Toluol besteht, so heizt man die Blase durch Dampf von 2 Atmosphären und das Bad in der Rufe *D* auf 60 bis 70°. Die Dämpfe, deren Siedepunkt über 80 bis 85° liegt, werden condensirt und fließen zurück, die übrigen gelangen in die Kühltischlange *C*. Wenn der Apparat richtig functionirt, so wird nach einer gewissen Zeit der Strahl des in der letzteren condensirten Benzols schwächer. Alsdann erhöht man die Temperatur des Bades *D* auf 100 bis 105°; zugleich verstärkt man den Dampf in der Blase, den man jetzt womöglich mit 3½ Atmosphären eintreten läßt. Es geht nun das Toluol über und wird in *C* condensirt.

Hat man das Benzol auch von seinen höheren Homologen zu trennen, so muß das Gefäß *D* mit einer Lösung von Ammoniumnitrat gefüllt werden, welche erst bei 164° siedet, oder mit Paraffin, und der Dampf, durch welchen die Blase geheizt wird, muß einen Druck von 6 bis 7 Atmosphären haben.

Coupiér hat die Resultate, welche die Destillation von 100 l eines Benzols ergiebt, das unter 80° zu sieden beginnt und bis 150° übergeht, durch eine graphische Darstellung erläutert.

Man sieht aus derselben, daß die Ausbeute an reinen Producten, besonders an Benzol, relativ bedeutend ist. Die Producte von nicht constantem Siedepunkte werden dann noch einmal für sich fractionirt.



Der Apparat von Coupier ist später vielfach verbessert worden; das Princip ist aber stets dasselbe geblieben. Die großen Colonnenapparate, welche jetzt für die Rectification der Benzole in Betrieb sind, sind meist aus Kupfer gefertigt.

Einen solchen Apparat stellt Fig. 70 dar, wie er von D. Savalle fils in Paris speciell für die Fractionirung der Theerkohlenwasserstoffe construiert worden ist. Derselbe ist den großen Alkoholrectificationsapparaten ähnlich, welche diese ausgezeichnete Firma herstellt, und welche in allen Ländern Verbreitung gefunden haben. Herr Savalle hat mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit Zeichnungen und Elichés seines Apparates für das vorliegende Werk zur Verfügung gestellt, sowie jede wünschenswerthe Auskunft ertheilt, wofür ihm Verfasser zu bestem Danke verpflichtet ist. Das eigenthümlichste des Savalle'schen Apparates besteht darin, daß die Condensation statt durch Wasserkühlung oder eine Salzlösung, durch einen Luftstrom bewirkt wird, dessen Stärke durch ein Register geregelt wird. Ferner sind an dem Apparate die von Herrn Savalle schon bei den Alkoholrectificationsapparaten angewendeten Vorrichtungen zur Regulirung des Dampfdruckes und zur Controle der Destillationsgeschwindigkeit angebracht.

In Fig. 70 ist *A* die durch eine Dampfschlange geheizte Blase; *B* die rechtwinklige Colonne, in welcher sich die höher siedenden Producte bereits theilweise condensiren; *C* der Luftcondensator, in welchem ebenfalls höher siedende Kohlenwasserstoffe, welche noch nicht in das Destillat gelangen sollen, condensirt werden; *D* der Luftkühler, in dem sich das Destillat verdichtet und zugleich abkühlt. Beiden wird die Luft durch einen Ventilator *F* zugeführt, dem Condensator durch den Canal *H*, dem Kühler durch *I*; *J* ist das Register, durch welches der den Condensator versehende Luftstrom mittelst einer Kette und eines graduirten Hebels *K* regulirt wird. — Die in *D* condensirte Flüssigkeit passirt nach dem Verlassen des Kühlers den Prober *G*, in welchem der Gang der Destillation controlirt wird. — *E* endlich ist der Druckregulator, welcher während der ganzen Destillation einen constanten Druck im Apparate erhält. — Außer den angegebenen Theilen sind auf der Figur noch die folgenden bezeichnet:

- L* Dampfmaschine, welche den Ventilator treibt;
- 1. Dampfventil des Regulators;
- 2. Condensationswasserabfluß der Heizschlange;
- 3. Rückflußhahn der Colonne;
- 4. Reinigungshahn der Colonne;
- 5. Entleerungshahn des oberen Theils der Colonne;
- 6. Thermometer;
- 7. Hahn für die Entleerung und Beschickung der Blase.

Die innere Einrichtung der Colonne zeigt Fig. 71 (a. S. 542). Die Dämpfe treten in dieselbe ein durch Vermittelung eines cylindrischen Behälters *a*, welcher durch eine verticale Scheidewand der Höhe nach getheilt und mit einem Thermometer *b* versehen ist. Die Colonne ist durch horizontale Scheidewände in eine Anzahl Kammern getheilt. Die Scheidewände sind von zahlreichen Löchern durchbohrt. In jede derselben ist durch eine Oeffnung ein verticale Rohrstück eingesetzt, welches theilweise in eine entsprechende Vertiefung der darunter liegenden Platte eingesenkt ist und als Ueberlaufrohr dient. Die abwechselnde Anordnung der

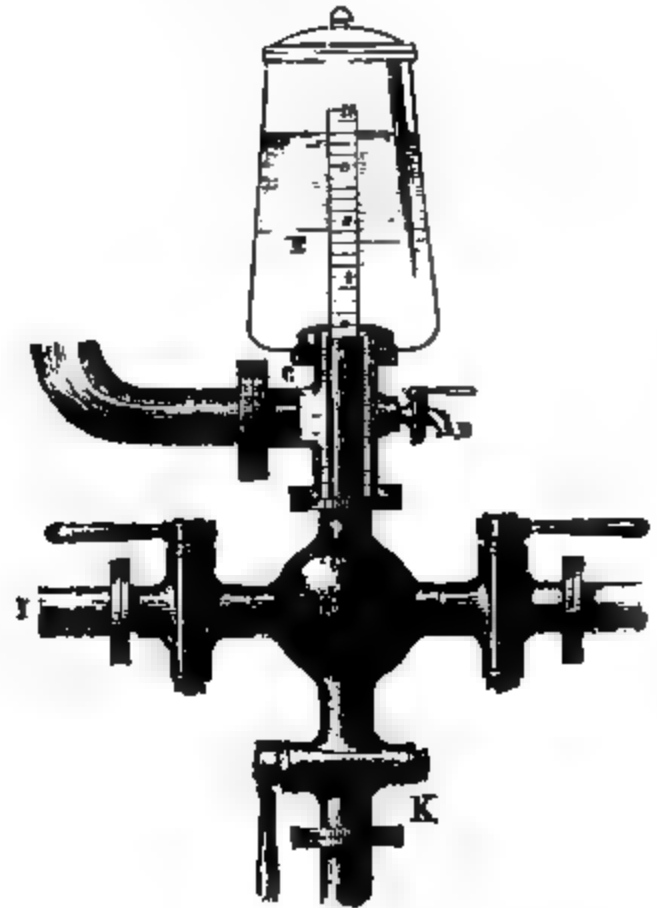
27 70 .

einzelnen Rohrflüde und der entsprechenden Vertiefungen in den Platten ist aus der Figur ersichtlich. Die höher siedenden Producte, welche vom Condensator zurückfließen, passiren allmählig durch die Ueberlaufsröhren die sämtlichen Kammern der Colonne und fallen schließlich in die Blase zurück. Die Durchbohrung der Platten ist nämlich so berechnet, daß der aufsteigende Dampfstrom die Flüssigkeit verhindert, durch die Löcher hindurch zu fallen. Es bleibt in Folge dessen auf der Oberfläche der horizontalen Scheidewände eine Flüssigkeitsschicht von 4 bis 5 cm Höhe, welche die Dämpfe, nachdem sie die Oeffnungen der Siebböden passiert haben, durchstreichen müssen. Hierdurch wird die Condensation der höher siedenden Kohlenwasserstoffe in hohem Maße begünstigt.

Fig. 72 stellt den Prober dar. Aus dem Kühler gelangt das Destillat zunächst in den ringförmigen Zwischenraum zwischen der Röhre *C* und der

Fig. 71.

Fig. 72.



innerhalb derselben befindlichen engeren Röhre *F*. Diese ragt mit ihrem oberen, graduirten Theile in die Glasglocke *E* und hat bei *F* eine kleine Oeffnung. Der Zwischenraum zwischen den Röhren *C* und *F* ist mit der Glocke *E* in Communication. Ist nun der Zufluß des Destillates ein solcher, daß letzteres bei dem im Apparate herrschenden Drucke durch die Oeffnung *F* abfließen kann, so wird die Flüssigkeit nicht über die Höhe dieser Oeffnung steigen. Ist aber die Zuflußgeschwindigkeit eine größere, so wird die Flüssigkeit aus dem ringförmigen Raum zwischen *C* und *F* in die Glocke *E* steigen. Hierdurch aber entsteht ein hydraulischer Druck, welcher zur Folge hat, daß das Destillat durch



die Oeffnung bei *F* schneller abfließt, als es ohne dies der Fall sein würde. So wird sich ein Gleichgewichtszustand herstellen, und man sieht ein, daß die Höhe der Flüssigkeitssäule in der Glocke *E*, welche man an der auf der Röhre *F* angebrachten Theilung ablesen kann, von der Zuflußgeschwindigkeit des Destillates abhängt. Man kann also umgekehrt auch aus der ersteren auf die letztere schließen. Die Größe von *F* muß natürlich bei der Inangabe des Apparates ein für alle Male regulirt werden. Die Theilung auf der Röhre *F* ist derart, daß sie gleich die Flüssigkeitsmenge angiebt, welche in der Stunde den Apparat passirt, so daß ein Blick auf dieselbe genügt, um sich zu überzeugen, ob der Apparat das richtige Quantum per Stunde liefert, also ordnungsmäßig functionirt oder nicht. — *D* ist ein Hahn um Proben zu nehmen.

Fig. 73 zeigt die Einrichtung des Druckregulators. Derselbe besteht  
Fig. 73.

aus zwei über einander stehenden Gefäßen, welche durch eine Steigröhre *B* in Verbindung gesetzt sind. Das untere Gefäß *A* ist zum Theil mit Wasser gefüllt; es steht durch die Röhre *F* mit dem Rectificationsapparate in Verbindung. In dem oberen befindet sich ein Schwimmer *C*, welcher durch den Hebel *D* auf das in *E* befindliche Regelventil wirken kann. Dieses steht einerseits mit dem Dampfessel, andererseits mit der die Blase heizenden Schlange in Verbindung. Sobald nun in dem Destillirapparate ein Druck entsteht, so wird das Wasser in der Röhre *B* steigen, und zwar wenn der Druck eine gewisse Grenze erreicht hat, soweit in das obere Gefäß hinein, daß der Schwimmer *C* gehoben wird. Hierdurch wird das Ventil *E* niedergedrückt, und dadurch der Dampfzufluß beschränkt. Sollte durch irgend einen Zufall — Verstopfung — der Druck in der Blase sehr hoch steigen, so würde der Regulator den Dampf ganz absperrern. — Durch passende Einstellung kann man es erreichen, daß in Folge der Wirkung dieses Regulators ein gewisser Druck nicht überschritten wird, was einestheils für die Gewinnung eines constanten Productes, anderentheils für die Verhütung von Unglücksfällen von Wichtigkeit ist.

Fig. 74.

Fig. 74 stellt endlich das durch den Regulator bewegte Dampfventil dar.

Die Einrichtung der Colonne, des Regulators und des Probers, wie sie hier beschrieben wurde, stimmt bis auf unwesentliche Einzelheiten mit den für die Alkoholrectification verwendeten entsprechenden Apparaten überein; einige nähere Angaben finden sich noch in *Dingl. polyt. Journ.* **223**, 615.



Sehr auffallend ist die Übereinstimmend von Witt<sup>1)</sup> und von Vincent und Delachanal<sup>2)</sup> beobachtete Thatsache, daß sich im Rohbenzol außer Schwefelkohlenstoff auch Aethylalkohol vorfindet. Witt giebt

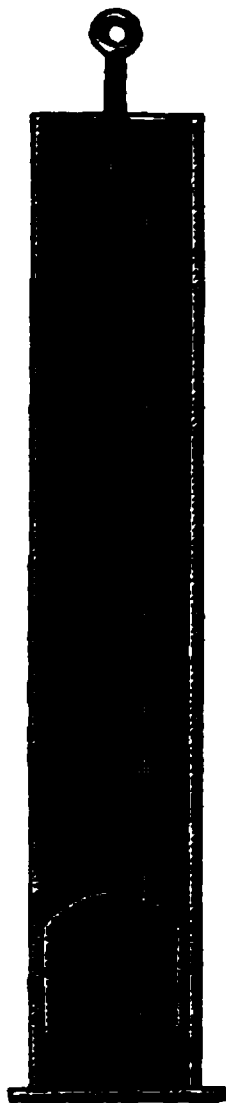
die durchschnittliche Menge des letzteren zu etwa 2 pro Mille an. Vincent und Delachanal fanden außerdem noch Cyanmethyl im rohen Benzol und zwar in solcher Menge, daß es von Vortheil sein würde, die Leichtöle auf Essigsäure und Ammonial zu verarbeiten. Auch der Schwefelkohlenstoff soll in solcher Menge vorhanden sein, daß seine Gewinnung lohnend wäre.

Hinsichtlich der Reindarstellung des Benzols ist noch die von A. W. Hofmann<sup>3)</sup> gemachte Beobachtung wichtig, daß die Krystallisation durch starke Abkühlung nicht immer zu einem toluolfreien Producte führt. Besonders größere Krystalle schließen leicht Mutterlauge ein, so daß bei der Destillation nur eine mäßige Menge bei 80,5 bis 81° übergeht; die Hauptmenge destillirt zwischen 82 bis 83°, aber selbst bei 88° war in dem von Hofmann mitgetheilten Falle

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. 1878, 415. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 1878, 5. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1871, 162.

noch nicht alles übergegangen. Hofmann beschreibt in der citirten Abhandlung auch einen einfachen Apparat, um bei der Reinigung des Benzols durch Kry-

Fig. 75.



stallisation die flüssig gebliebenen Kohlenwasserstoffe von den Krystallen unter Mitwirkung des Luftdruckes sehr vollständig zu trennen. Derselbe ist für den Gebrauch im Kleinen bestimmt.

Er besteht aus einem 8 bis 10 cm weiten, 40 bis 50 cm hohen Messingcylinder (Fig. 75), in welchem sich luftdicht ein vielfach durchbohrter Piston bewegt, der durch einen Eisenstab auf- und niedergeschoben werden kann. Der Cylinder wird, nachdem der Piston auf den Boden gedrückt worden ist, mit dem zu reinigenden Benzol gefüllt, mit der Kappe verschlossen und in eine Kältemischung gestellt. Es ist zweckmäßig, das erstarrende Benzol von Zeit zu Zeit mit einem Metallstabe durchzuarbeiten, um die Bildung großer Krystalle zu verhindern. Wenn sich nichts mehr ausscheidet, wird der Piston aus dem Cylinder herausgezogen, die nicht erstarrten Kohlenwasserstoffe gehen durch den perforirten Piston, auf welchem sich eine schneeweiße Benzolsäule aus dem Cylinder erhebt, welche den Kohlenwasserstoff fast im Zustande der Reinheit darstellt. Um das Emporheben der ziemlich fest an den Wänden haftenden Masse zu erleichtern, hat der untere Theil des Cylinders außen einen kleinen Vorsprung, auf diesem Vorsprunge liegt ein Brett, aus dessen rundem Ausschnitt der Cylinder hervortritt und welches, wenn der Apparat in die Kältemischung gestellt wird,

leicht zu entfernen ist. Indem man sich auf das Brett stellt und den Hebel am Ende des Pistons mit beiden Händen faßt, gelingt es leicht, die starre Benzolsäule aus dem Gefäße zu heben.

Ueber die Derivate des Benzols und Toluols ist hier das folgende nachzutragen.

**Nitrobenzole.** Mononitrobenzol,  $C_6H_5 \cdot NO_2$ , s. S. 254.

**Dinitrobenzole.** Außer der längst bekannten Verbindung dieses Namens (l. c.) kennt man jetzt noch zwei Isomere derselben, so daß jetzt alle drei möglichen Dinitrobenzole bekannt sind (über die Isomeren in der Benzolreihe s. u.). Sie entstehen alle drei bei längerem Erhitzen von Mononitrobenzol mit sehr concentrirter Salpetersäure, oder leichter beim Eintropfen von Benzol in eine Mischung

von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. sehr concentrirter Salpetersäure <sup>1)</sup>. Als Hauptproduct bildet sich das schon früher bekannte Metadinitrobenzol; die Ortho- und Paraverbindung entstehen in kleinerer Menge. Die Trennung geschieht durch Krystallisation aus Alkohol und verdünnter Essigsäure.

Orthodinitrobenzol (1,2)  $C_6H_4(NO_2)_2$  <sup>2)</sup>. Große, monokline Tafeln. Schmelzpunkt  $118^\circ$ . In 26 Thln. Alkohol von  $24^\circ$ ; in 3 Thln. siedendem löslich.

Metadinitrobenzol (1,3)  $C_6H_4(NO_2)_2$ , entsteht nach Beilstein und Rurbatow <sup>3)</sup> außer auf die oben angegebene Weise durch Eintragen von 1 Vol. Benzol in 2 Vol. Salpetersäure von 1,52 specif. Gewicht. Man unterstützt gegen Ende der Reaction die völlige Lösung durch Erwärmen, läßt etwas abkühlen und gießt 3,3 Vol. englische Schwefelsäure hinzu. Man kocht auf und fällt nach dem Erkalten mit Wasser.

Lange, rhombische Prismen; Schmelzpunkt  $89,8^\circ$ . Löst sich in 17 Thln. Alkohol von  $24^\circ$ ; in siedendem in jedem Verhältniß (Rörner).

Paradinitrobenzol (1,4)  $C_6H_4(NO_2)_2$ . Lange, dünne, fächerförmig an einander gereihte, monokline Prismen. Schmelzpunkt 171 bis  $172^\circ$ . In Alkohol schwerer löslich als die vorigen.

Trinitrobenzol,  $C_6H_3(NO_2)_3$ , erhielt P. Sepp <sup>4)</sup> durch Erhitzen von je 2 g Metadinitrobenzol mit je 20 g einer Mischung von 2 Vol. krystallisirter, rauchender Schwefelsäure (käuflich) und 1 Vol. höchst concentrirter Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren zuerst einen Tag auf  $80^\circ$ , darauf zwei bis drei Tage auf 130 bis  $140^\circ$ . Es wird durch Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigsäure rein erhalten. Weiße Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 121 bis  $122^\circ$ . In Wasser und kaltem Alkohol wenig, in Aether und heißem Alkohol leichter löslich.

**Nitrotoluole.** Von den drei isomeren Mononitroderivaten des Toluols sind zwei bereits erwähnt (S. 255): das Para- und das Orthonitrotoluol, welche beide durch directe Nitrirung des Toluols gebildet werden, und sich durch oft wiederholte fractionirte Destillationen von einander trennen lassen. Das Mengenverhältniß, in welchem die beiden isomeren Verbindungen erhalten werden, schwankt nach Rosenstiehl <sup>5)</sup> zwischen  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{2}{3}$  von der Gesamtmenge für jede von beiden.

Orthonitrotoluol (1,2)  $C_6H_4(NO_2)CH_3$ . Gelbliche, bei 222 bis  $223^\circ$  siedende Flüssigkeit. Kann auch in gleicher Weise wie das folgende dargestellt werden.

Metanitrotoluol (1,3)  $C_6H_4(NO_2)CH_3$  <sup>6)</sup>, wird erhalten, indem man Metanitroparatoluidin durch salpetrige Säure in die Diazoverbindung überführt und diese durch Alkohol zerlegt. In allerneuester Zeit haben Monnet, Re-

<sup>1)</sup> Rinne und Zinde, Ber. d. d. Chem. Ges. 1874, 869, 1372. — <sup>2)</sup> Rörner, Jahresber. d. Chem. 1875, 330. — <sup>3)</sup> Liebig's Annalen 176, 27. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1876, 402; Jahresber. d. Chem. 1878, 434. — <sup>5)</sup> Jahresber. d. Chem. 1869, 397. — <sup>6)</sup> Beilstein und Ruhlberg, Liebig's Annalen 155, 1.

verdin und Böltig <sup>1)</sup> kleine Mengen Metanitrotoluol im technischen Nitrotoluol aufgefunden. Krystallinische Masse; Schmelzpunkt 16°; Siedepunkt 230 bis 231°.

Paranitrotoluol (1,4)  $C_6H_4(NO_2)CH_3$ . Farblose Prismen; Schmelzpunkt 54°; Siedepunkt 236°.

Dinitrotoluol,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{4}{NO_2}$ . Diese bereits S. 255 beschriebene Verbindung (Schmelzpunkt 71°) entsteht sowohl aus dem Toluol, als aus dem Ortho- und Paranitrotoluol. Aus Orthonitrotoluol entsteht dabei gleichzeitig eine isomere, flüssige Verbindung (Rosenstiehl), welche noch nicht rein erhalten wurde.

Ein drittes isomeres Dinitrotoluol entsteht in gleicher Weise durch weiteres Nitriren des Metanitrotoluols. Es bildet lange, feine, farblose Nadeln, welche bei 60° schmelzen <sup>2)</sup>.

Trinitrotoluol,  $C_6H_2 \cdot CH_3(NO_2)_3$ , s. S. 255.

Neuere, unter einander nicht völlig übereinstimmende Angaben über die nitrierten Toluole hat Mills <sup>3)</sup> gemacht.

Hinsichtlich der höheren Homologen des Benzols haben sich unsere Kenntnisse im Laufe der letzten 1½ Decennien bedeutend erweitert. Es hat sich herausgestellt, daß unter ihnen zahlreiche Isomeriefälle vorkommen. Ueber ihre Ursache, sowie über die Zahl der in jedem einzelnen Falle möglichen Isomeren giebt die bekannte Kekulé'sche Theorie der aromatischen Verbindungen Rechenschaft. Auf sie gestützt und von ihr geleitet, hat man zahlreiche Untersuchungen auf dem Gebiete der aromatischen Verbindungen ausgeführt, so daß wir ihr in erster Linie die bedeutenden Fortschritte verdanken, welche auf diesem Felde der chemischen Forschung gemacht worden sind und die auch in hohem Grade der Industrie der Theerfarbstoffe zu Gute kommen mußten.

Diese Theorie betrachtet bekanntlich die Homologen des Benzols als Benzol, in welchem ein oder mehrere der sechs Wasserstoffatome durch kohlenstoffhaltige Atomgruppen — Seitenketten — ersetzt sind.

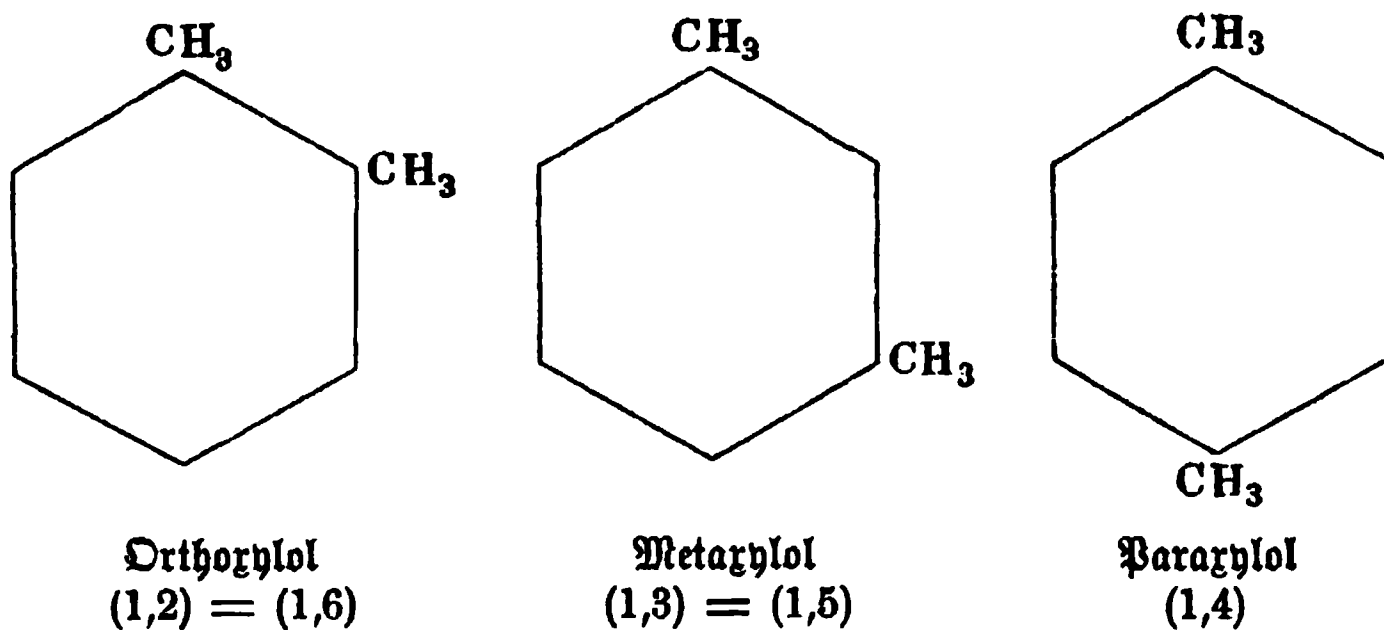
Für das erste Homologe, das Toluol oder Methylbenzol,  $C_7H_8 = C_6H_5 \cdot CH_3$ , ist eine Isomerie nicht denkbar, und thatsächlich auch nicht beobachtet worden. Für das folgende Glied,  $C_8H_{10}$ , kann Isomerie zunächst dadurch eintreten, daß entweder 1 Wasserstoffatom durch Methyl oder 2 Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt sind. Im einen Falle haben wir Methylbenzol,  $C_6H_5 \cdot C_2H_5 = C_8H_{10}$ ; im anderen Falle Dimethylbenzol,  $C_6H_4(CH_3)_2 = C_8H_{10}$ . Aber die Isomerie der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist nicht nur durch Art und Zahl der in das Benzol eintretenden Seitenketten bedingt, sondern auch durch deren gegenseitige Stellung im Benzolkerne. Für alle zweifach substituirten Benzole läßt die Kekulé'sche Theorie drei isomere Körper voraussehen und diese — nicht mehr — haben sich auch in einer großen Anzahl von Fällen darstellen

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 443. — <sup>2)</sup> Beilstein und Rühlberg l. c. — <sup>3)</sup> Jahresber. d. Chem. 1875, 377.

lassen. Sie werden nach der jetzt üblichen Nomenclatur als Ortho-, Para- und Metaderivate des Benzols bezeichnet.

Mit großer Wahrscheinlichkeit nimmt man an, daß in den Orthoverbindungen zwei benachbarte Wasserstoffatome des Benzols durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt sind, so daß letztere die Stellung (1,2), welche identisch ist mit der Stellung (1,6), zu einander einnehmen. In den Metaverbindungen nehmen sehr wahrscheinlich die substituierenden Atomcomplexe oder Atome die Stellung (1,3) = (1,5) und in den Paraverbindungen die Stellung (1,4) ein.

Hiernach müssen drei isomere Dimethylbenzole existiren können und sie existiren in der That; man hat sie mit den Namen Ortho-, Meta- und Paraxylol belegt, und stellt ihre Constitution durch die folgenden Schemate dar, in welchen das Sechseck den Kohlenstoffkern des Benzols bedeutet:



Während vier Kohlenwasserstoffe von der Formel  $C_8H_{10}$  existiren — das Methylbenzol und die drei Dimethylbenzole —, wächst bei höherem Kohlenstoffgehalte die Zahl der möglichen Isomeren erheblich. So weist schon das nächste Glied deren nicht weniger als acht auf, nämlich: drei Trimethylbenzole,  $C_6H_3(CH_3)_3$ ; drei Methylmethylbenzole,  $C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{matrix}$ ; ein Propylbenzol,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , und ein Isopropylbenzol,  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3)_2$ . Diese Mannigfaltigkeit muß sich natürlich bei den noch höheren Gliedern in ungeheurem Maße steigern.

Aus vielfachen Untersuchungen über den Steinkohlentheer ergibt sich nun die interessante Thatsache, daß in demselben nur solche Homologe des Benzols vorkommen, welche lediglich Methylgruppen als Seitenketten enthalten; ihre mit kohlenstoffreicheren Seitenketten versehenen Isomeren dagegen, welche sich entweder im Pflanzenreiche vorfinden oder sich künstlich auf synthetischem Wege bereiten lassen, scheinen sich bei der Destillation der Steinkohlen nicht zu bilden. So konnten aus dem Theer alle drei isomeren Dimethylbenzole abgeschieden werden, nicht aber das Methylbenzol. So lieferte der Theer zwei isomere Trimethylbenzole, aber weder Methylmethylbenzol noch Propylbenzol oder Isopropylbenzol (Cumol) ließen sich in ihm entdecken. Auch vom Cumol (Propyltoluol), dessen Anwesenheit im Steinkohlentheeröl früher behauptet wurde, ist es jetzt nahezu gewiß, daß diese Annahme eine irrige war.

Die Reindarstellung der einzelnen, im Steinkohlentheer enthaltenen Kohlen-

wasserstoffe ist stets eine schwierige Aufgabe, welche in vielen Fällen durch das gewöhnliche Mittel der fractionirten Destillation nicht gelöst werden kann. Vor allem gilt dies von der Trennung der Isomeren, da gerade die im Steinkohlentheeröl enthaltenen in ihren Siedepunkten nur wenig differiren. Hier muß, wenn es sich um vollkommene Reindarstellung handelt, ein Umweg eingeschlagen werden.

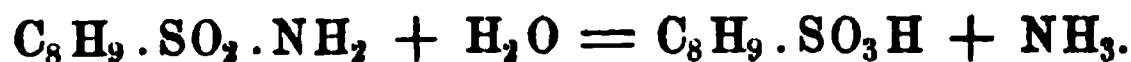
Ein Mittel, welches meist zum Ziele führt, besteht in der Darstellung der Sulfosäuren. Bei dieser Operation bleiben zunächst beigemengte und sonst sehr hartnäckig anhaftende Paraffine (Kohlenwasserstoffe,  $C_n H_{2n+2}$ ) ungelöst zurück. Die Sulfosäuren bilden meist gut krystallisirende Salze, welche sich eben in Folge dieser Eigenschaft und ihrer verschiedenen Löslichkeit von einander trennen lassen. Versagt dieses Mittel, so können häufig mit Erfolg die Sulfamide an Stelle der sulfosauren Salze zur Trennung benutzt werden. Man erhält sie, indem man ein Salz der Sulfosäure trocken mit Phosphorpentachlorid verreibt, wodurch zunächst das Sulfochlorid gebildet wird. Dieses liefert dann durch Umsetzung mit wässrigem Ammoniak das Amid.

Die Sulfamide der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind oft durch vortreffliche Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Sie besitzen zudem charakteristische Schmelzpunkte, so daß nicht nur ihre Trennung meist leicht gelingt, sondern zugleich ihre Reinheit in einfachster Weise controlirt werden kann. Dieselbe ist erreicht, sobald sich der Schmelzpunkt bei mehrmaligem Umkrystallisiren nicht mehr verändert.

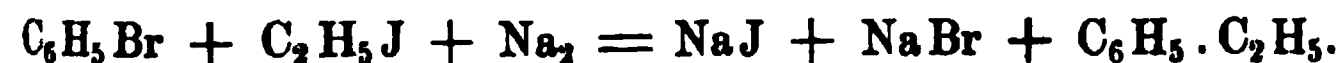
Aus den Sulfosäuren oder ihren Amididen lassen sich nun die Kohlenwasserstoffe leicht regeneriren, indem man sie entweder der trockenen Destillation unterwirft, wobei es zweckmäßig sein kann, syrupdicke Phosphorsäure hinzuzufügen, oder besser sie bei hoher Temperatur mit concentrirter Salzsäure behandelt. Die Sulfogruppe wird dann unter Wasseraufnahme abgespalten und der Kohlenwasserstoff im Zustande der Reinheit erhalten. Die folgenden Gleichungen, bei denen das Xylol als Beispiel gewählt ist, mögen den Cyclus von Reactionen erläutern, welche diese Reinigung herbeiführen:

- 1)  $C_8H_{10} + H_2SO_4 = C_8H_9 \cdot SO_3H + H_2O$ ,
- 2)  $C_8H_9 \cdot SO_3H + PCl_5 = C_8H_9 \cdot SO_2Cl + HCl + POCl_3$ ,
- 3)  $C_8H_9 \cdot SO_2Cl + NH_3 = C_8H_9 \cdot SO_2 \cdot NH_2 + HCl$ ,
- 4)  $C_8H_9 \cdot SO_2 \cdot NH_2 + 2H_2O = C_8H_{10} + (NH_4)HSO_4$ .

Wird die letztere Reaction bei niedererer Temperatur ausgeführt, so wird nur Ammoniak abgespalten und die Sulfosäure gebildet:



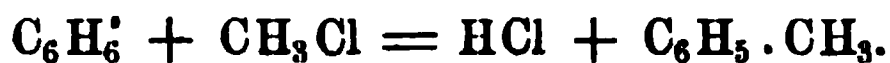
Die Homologen des Benzols lassen sich auch künstlich darstellen. Nach der ausgezeichneten Methode von Fittig lassen sich Alkoholradicale in den Benzolen einführen, indem man ihre Halogenverbindungen auf die Substitutionsproducte des Benzols bei Gegenwart von Natrium einwirken läßt, z. B.:



Zur Ausführung des Versuches<sup>1)</sup> werden die gemischten Halogenverbindungen im sorgfältig getrockneten Zustande mit gleichfalls sehr sorgfältig getrocknetem Aether (oder auch wohl Benzol) versetzt, und etwas mehr als die berechnete Menge Natrium, in feine Scheiben geschnitten, hinzugefügt. Anfangs muß die Reaction gewöhnlich durch Kühlen gemäßiget werden. Sorgfältigste Trocknung aller Materialien ist wesentlich für das Gelingen der Operation. Beim Aether wird dieses dadurch erreicht, daß man ihn erst durch Chlorcalcium die Hauptmenge des Wassers entzieht und ihn dann so lange über Natrium stehen läßt, bis jede Spur von Wasserstoffentwicklung aufgehört hat. Nach vollendeter Reaction werden die gebildeten Kohlenwasserstoffe durch Destillation gewonnen und gereinigt.

Diese Methode hat den großen Vortheil, daß sie gestattet, sowohl Art und Zahl der einzuführenden Alkoholradicale, als auch den Platz im Benzolkern, welchen sie einnehmen sollen, nach Belieben vorher festzusetzen. Sie hat für die Erweiterung unserer Kenntnisse der aromatischen Kohlenwasserstoffe unschätzbares geleistet und dadurch auch diejenige Industrie gefördert, welche jene zum Ausgangspunkt nimmt. Einer directen Anwendung in der Technik dürfte sie, wegen des zu hohen Preises der zur Verwendung kommenden Agentien, besonders des Natriums, kaum fähig sein.

Eine andere synthetische Methode, welche auch zur Darstellung der Homologen des Benzols dienen kann, ist vor Kurzem von Friedel und Crafts<sup>2)</sup> aufgefunden worden. Sie besteht darin, daß man den Kohlenwasserstoff, welcher als Ausgangspunkt dient, mit dem betreffenden Chloride und Aluminiumchlorid zusammenbringt. Es entwickelt sich Salzsäure und die beiden Reste vereinigen sich; z. B.:



Zinkchlorid wirkt ähnlich.

Diese Methode läßt nicht, wie die Fittig'sche, die Zahl der einzuführenden Seitenketten und den Platz, welchen sie einnehmen sollen, vorausbestimmen. In der That zeigt denn auch die Erfahrung, daß bei der Ausführung der Reaction eine ganze Anzahl von Homologen und Isomeren gleichzeitig entstehen können. So fanden Ador und Milliet<sup>3)</sup>, daß sich bei der Einwirkung von Chloraluminium auf Toluol und Chlormethyl die folgenden Kohlenwasserstoffe bilden:

1) Dimethylbenzole: Metaxylol, gemischt mit etwa 5 Proc. Paraxylol; dagegen kein Orthoxylol.

2) Trimethylbenzole: Mesitylen und Pseudocumol; ein drittes Isomeres war nicht aufzufinden.

3) Tetramethylbenzol: Durol und  $\beta$ -Durol (?).

4) Pentamethylbenzol, eine in Eis krystallisirende, gegen 230° siedende Flüssigkeit.

<sup>1)</sup> Genaue Angaben der zu beobachtenden Versuchsbedingungen finden sich in Siebig's Annalen 144, 277. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 1180. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1627; 1879, 829.



5) Hexamethylbenzol, schmilzt gegen  $150^{\circ}$  und siedet bei  $260^{\circ}$ .

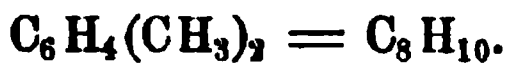
Die Ausführung der Methode beschreiben Ador und Milliet nach den Angaben von Friedel und Crafts für das Toluol wie folgt:

Man leitet während ungefähr 48 Stunden einen durch Schwefelsäure getrockneten Strom von Chlormethyl in zwei langhalsige, 500 bis 600 g Toluol nebst 15 bis 20 Proc. (?) Chloraluminium enthaltende Kolben, deren Temperatur durch ein Wasserbad auf  $75$  bis  $80^{\circ}$  gehalten wird. Die austretenden Gase leitet man so ab, daß sie genöthigt sind, eine Quecksilbersäule von 5 bis 6 cm zu überwinden. Wenn das Chloraluminium gut ist und alles seinen gehörigen Verlauf nimmt, so entweicht selbst bei raschem Strom kein Chlormethyl, sondern reines Salzsäuregas. Man erhält auf diese Weise ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welches nach denselben Methoden wie die Theeröle in seine Bestandtheile zerlegt werden kann.

Eine Einführung von Alkoholradicalen in den Benzolkern ist auch die von Hofmann beobachtete Wanderung von Atomgruppen innerhalb des Moleküls aromatischer Amine (s. S. 604). Da man die Basen schließlich durch das Mittel der Diazoverbindungen in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe überführen kann, so könnte diese Methode, ebenso wie die von Friedel und Crafts, zur Synthese der Homologen des Benzols, also z. B. auch äthylirter  $\alpha$ . Benzole, dienen.

Endlich ist noch zu erwähnen, daß es neuerdings gelungen ist, die Paraffine, welche in Petroleumrückständen und anderen weniger werthvollen Rohmaterialien enthalten sind, in aromatische Kohlenwasserstoffe umzuwandeln; doch soll darüber an anderer Stelle Näheres mitgetheilt werden.

### Dimethylbenzole, Xylole.

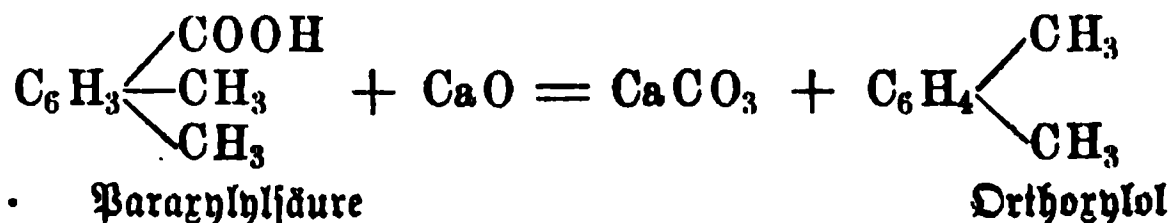


Die gegen  $140^{\circ}$  siedende Fraction des leichten Steinkohlentheeröls ist im Wesentlichen ein Gemenge der drei Dimethylbenzole, und zwar enthält sie das Metaxylol in vorherrschender Menge (nach Fittig etwa 90 Proc., doch ist dies nicht bei allen „Xylole“ gleich). Durch fractionirte Destillation ist eine Trennung dieser drei Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkte nur wenig von einander differiren, nicht zu erreichen. Schüttelt man aber das rohe Xylol mit gewöhnlicher Schwefelsäure, so werden Ortho- und Metaxylol gelöst, während Paraxylol zurückbleibt <sup>1)</sup>. Das Metaxylol soll ferner nach Tawildarow <sup>2)</sup> aus dem Xylol des Handels nahezu rein erhalten werden, indem man es mit Salpetersäure erwärmt. Diese greift das Metaxylol nicht an, während sie Paraxylol zu Paratolunylsäure (und Orthoxylol zu Orthotolunylsäure) oxydirt. Historisch sei bemerkt, daß man anfänglich das Theerxylol für einen einheitlichen Körper hielt; im Jahre

<sup>1)</sup> Jacobson, Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 1009. — <sup>2)</sup> Jahresber. d. Chem. 1870, 533.

1869 zeigte dann Fittig<sup>1)</sup>, der sich um die Kenntniß dieser Kohlenwasserstoffe große Verdienste erworben hat, daß es ein Gemenge von Para- und Metaxylol sei, und erst in jüngster Zeit ist auch das Orthoxylol von Jacobsen<sup>2)</sup> im Steinkohlentheeröle aufgefunden worden. Endlich haben Fittig, Kölich und Silke<sup>3)</sup> durch Zersetzung des Camphers mit schmelzendem Chlorzint ein Kohlenwasserstoffgemenge erhalten, in dem sich auch eine gewisse Quantität Xylol nachweisen ließ.

Orthoxylol, (1,2)  $C_6H_4(CH_3)_2$ , wurde zuerst von Vieber und Fittig<sup>4)</sup> durch Destillation der Paraxylolsäure mit Kalk erhalten:



Synthetisch wurde das Orthoxylol von Hübner und Jannasch<sup>5)</sup> und später von Keyman<sup>6)</sup> erhalten durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Orthobromtoluol und Jodmethyl:



Seine Abscheidung aus dem rohen Steinkohlensylol geschieht nach Jacobsen<sup>7)</sup> am bequemsten, indem man die betreffenden Fractionen des gereinigten Theeröls mit gewöhnlicher Schwefelsäure schüttelt. Das Ungelöste verarbeitet man auf Paraxylol; aus der entstandenen Lösung aber wird die Schwefelsäure durch Calciumcarbonat möglichst entfernt. Die Flüssigkeit wird dann mit einem geringen Ueberschuß von Natriumcarbonat versetzt, und nachdem sie vom ausgeschiedenen Calciumcarbonat abfiltrirt worden, soweit eingedampft, daß beim Erkalten eine erhebliche Ausscheidung von orthoxylolsulfosaurem Natrium stattfindet. Dieses wird stark abgepreßt und durch mehrmalige Umkrystallisationen gereinigt. Die entsprechende Verbindung des Metaxylols bleibt in der Mutterlauge und kann aus dieser gewonnen werden. Aus dem Natriumsalz der Orthoxylolsulfosäure (oder auch aus ihrem Amid; s. u.) kann dann der Kohlenwasserstoff selbst durch Erhitzen mit Salzsäure auf 190 bis 195° abgeschieden werden:



Das Orthoxylol ist eine farblose, bei 140 bis 141° (nach Jacobsen bei 142 bis 143°) siedende Flüssigkeit, welche bei der Oxydation mit verdünnter Sal-

petersäure Orthotoluylsäure,  $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOH \end{array}$ , liefert, während sie von Chromsäure,

wie die übrigen Orthoderivate, vollständig verbrannt wird. Durch unvollständige Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung bei einer der Siedhitze nahen Tempe-

1) Liebig's Annalen 153, 265; vergl. auch Fittig, Ahrens und Mattheides, ibid. 147, 15. — 2) Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 1010. — 3) Liebig's Annalen 145, 129. — 4) Liebig's Annalen 156, 231. — 5) Liebig's Annalen 170, 117. — 6) Jahresber. d. Chem. 1876, 391. — 7) l. c.

ratur wird das Orthoxylol zu Orthotoluylsäure und Phtalsäure,  $(1,2) C_6H_4(COOH)_2$  oxydirt.

Orthoxylolsulfosäure,  $C_8H_9 \cdot SO_3H + 2H_2O$  <sup>1)</sup>. Beim Auflösen von Orthoxylol in Schwefelsäure bildet sich immer nur eine Sulfosäure. Diese ist durch ungewöhnliche Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Das Orthoxylol wird beim Schütteln mit dem gleichen Volumen mäßig erwärmter, gewöhnlicher Schwefelsäure leicht gelöst. Zieht diese Lösung aus der Luft Feuchtigkeit an oder setzt man die gerade ausreichende Menge Wasser zu, so erstarrt das Ganze zu einer großstrahligen, harten Krystallmasse. Langgestreckte, rechtwinklige Tafeln oder derbe, flache Prismen mit dachförmig zugespitzten Enden, welche leicht in einer Länge von 10 bis 20 cm erhalten werden können.

Natriumsalz,  $C_8H_9SO_3Na + 5H_2O$ , zeichnet sich ebenfalls durch außerordentliches Krystallisationsvermögen aus. Flache Prismen, deren Länge nur durch die Weite des Krystallisationsgefäßes begrenzt scheint. Verwittert leicht.

Bariumsalz  $(C_8H_9SO_3)_2Ba + H_2O(2H_2O?)$ . Große, perlmutterglänzende, rhombische Krystallblätter.

Chlorid,  $C_8H_9 \cdot SO_2Cl$ , entsteht als sofort feste Masse beim Zusammenreiben des entwässerten Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid. Scheidet sich aus seiner ätherischen Lösung beim Verdunsten in sehr großen, schönen, prismatischen Krystallen ab, die bei 51 bis 52° schmelzen.

Amid,  $C_8H_9 \cdot SO_2NH_2$ , aus dem Vorigen durch Zersetzung mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus heißem Alkohol erhalten. Sehr große, prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 144°.

Orthoxylolsulfinsäure, Orthoxylolschweflige Säure,  $C_8H_9 \cdot SO_2H$ , wird aus dem Sulfchlorid erhalten durch Reduction mittelst Zinkstaub bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol <sup>2)</sup>. Die Säure scheidet sich aus sehr concentrirten oder warmen Lösungen ihrer Salze auf Zusatz stärkerer Säuren im ersten Augenblick als ölige Flüssigkeit ab, die aber schnell zu harten Krystallen erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird sie in großen, dünnen, seidenglänzenden Krystallen erhalten, die für sich bei 83°, unter Wasser schon bei erheblich niedrigerer Temperatur schmelzen. Von den Salzen ist das Natriumsalz gut krystallisirbar. Durch Oxydation geht die Orthoxylolsulfinsäure in die Sulfosäure über.

Orthoxylenol,  $C_8H_9 \cdot OH$ , wird durch Schmelzen der Orthoxylolsulfosäure mit Kaliumhydroxyd erhalten. Rhombische Octaëder, die bei 61° schmelzen und bei 225° kochen.

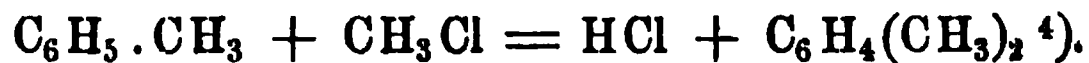
Metaxylol (Isorxylol),  $(1,3) C_6H_4(CH_3)_2$ , der Hauptbestandtheil des Theerxylols. Es soll, wie bereits oben angeführt, aus dem Xylol des Handels nahezu rein erhalten werden können durch Erwärmen mit Salpetersäure, welche das Metaxylol nicht angreift, die beiden Isomeren dagegen zu den entsprechenden Säuren oxydirt. Es kann ferner aus den Mutterlaugen von der Bereitung des

<sup>1)</sup> Jacobsen, l. c., und Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 22. — <sup>2)</sup> Methode von Schiller und Otto, Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 1584.

orthoxylsulfosauren Natriums (s. oben) gewonnen werden, welche das entsprechende Salz der Metaxylsulfosäure enthalten. Sobald die bei weiterem Eindampfen ausgeschiedenen Antheile des Natriumsalzes nicht mehr schon beim ersten Umkrystallisiren deutliche Krystalle liefern, ist die abgepresste Mutterlauge vollständig frei von der Orthoverbindung. Man braucht sie also nur einzudampfen, und das resultirende metaxylsulfosaure Natrium durch Erhitzen mit Salzsäure zu zerlegen, um das Metaxylol frei von Orthoxylol zu erhalten <sup>1)</sup>. Leicht bekommt man das Metaxylol rein durch Destillation von Xylsäure <sup>2)</sup> oder Mesitylsäure <sup>3)</sup> mit Kalk. In diesen beiden isomeren Säuren, welche gleich der Paraxylsäure

(s. Orthoxylol) die Formel  $C_6H_3 \begin{cases} COOH \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$  besitzen, nehmen die Methylgruppen

die Metastellung zu einander ein, und sie unterscheiden sich nur durch die verschiedene Stellung des Carboxyls gegenüber den Methylgruppen. Durch Eliminirung des ersteren müssen sie daher beide dasselbe Xylol liefern. (Die Mesitylsäure wird durch Oxydation des unten zu besprechenden Mesitylens mit Salpetersäure erhalten; die Xylsäure durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlenäure auf Monobrommetaxylol und neben Paraxylsäure bei der Oxydation des dem Mesitylen isomeren Pseudocumols.) Endlich wurde Metaxylol synthetisch, neben kleinen Mengen von Paraxylol erhalten durch Einleiten von trockenem Chlormethyl in Toluol, bei Gegenwart von etwas Aluminiumchlorid und einer Temperatur von 75 bis 80°:



Das Metaxylol ist eine farblose, bei 137° siedende Flüssigkeit. Von verdünnter Salpetersäure wird es beim Erwärmen in offenen Gefäßen nicht angegriffen; bei

130 bis 150° aber giebt es ein Gemisch von Metatoluylsäure,  $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases}$  und Isophthalsäure,  $C_6H_4(COOH)_2$  <sup>5)</sup>, mit Chromsäure entsteht nur Isophthalsäure. Beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure wird es zu wasserstoffreicheren Verbindungen  $C_8H_{14}$ ,  $C_8H_{16}$  und vielleicht auch  $C_8H_{18}$  reducirt.

Monobrommetaxylol,  $C_6H_3Br(CH_3)_2$ . Es sind zwei isomere Verbindungen dieser Zusammensetzung bekannt. Die eine entsteht durch Einwirkung von Brom auf Metaxylol; sie siedet bei 204 bis 205°. Die andere wird erhalten, wenn Acetometaxylidin,  $C_8H_9 \cdot NH(C_2H_5O)$ , bromirt, das gebildete Monobromacetoxylidin durch Alkalien in Monobromxylidin verwandelt und aus diesem durch Behandlung mit salpetriger Säure und Alkohol die Amidogruppe eliminirt wird. Der Siedepunkt dieser Verbindung ist gleich dem der isomeren bei 204°.

Dibrommetaxylol,  $C_6H_2Br_2(CH_3)_2$ , wird gleichfalls durch directe Bro-

<sup>1)</sup> Jacobsen, Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 1014. — <sup>2)</sup> Bieber und Fittig, Liebig's Annalen 156, 235. — <sup>3)</sup> Fittig und Belguth, Jahresber. d. Chem. 1867, 697. — <sup>4)</sup> Ador und Killet, Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1627. — <sup>5)</sup> Brüdner Ber. d. d. Chem. Ges. 1876, 405.

mirung des Metaxylols erhalten. Farblose, glänzende Krystallblätter, welche bei  $72^{\circ}$  schmelzen und bei  $256^{\circ}$  siedend.

Tetrabrommetaxylol,  $C_6Br_4(CH_3)_2$ , bildet lange, feine, in Alkohol schwer lösliche Nadeln. Schmelzpunkt  $241^{\circ}$ .

Die soeben beschriebenen Halogenderivate entstehen durch Eintritt des Halogens in den aromatischen Kern des Xylols. Bei dem Metaxylchlorür,  $C_6H_4$   $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$ , dagegen ist die eine der beiden Seitenketten chlorirt. Es wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Metaxylol bei Siedhitze und bildet eine, bei  $195^{\circ}$  siedende Flüssigkeit.

Nitrometaxylol,  $C_8H_9(NO_2)$ , entsteht durch Einwirkung kalter, rauchender Salpetersäure auf Metaxylol, oder auf einem Umwege aus Dinitrometaxylol. Schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung erstarrt, bei  $+2^{\circ}$  schmilzt und bei  $237$  bis  $239^{\circ}$  siedet (Tawildarow). Ein isomeres, festes, bei  $67^{\circ}$  schmelzendes und bei  $255^{\circ}$  siedendes Nitrometaxylol kann auf einem Umwege aus dem Metaxylidin (s. d.) erhalten werden.

Dinitrometaxylol,  $C_8H_8(NO_2)_2$ , entsteht leicht beim Erwärmen von Metaxylol mit concentrirter Salpetersäure. Farblose, nadelartige, bei  $93^{\circ}$  schmelzende Krystalle; in heißem Alkohol leicht löslich.

Trinitrometaxylol,  $C_8H_7(NO_2)_3$ , wird durch Eintragen von Metaxylol in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure erhalten. Farblose, in siedendem Alkohol sehr schwer lösliche, bei  $176^{\circ}$  schmelzende Nadeln.

Metaxylolsulfosäure<sup>1)</sup>. Das Metaxylol giebt bei der Behandlung mit Schwefelsäure zwei isomere Sulfosäuren, welche sich durch die Stellung der Sulfo-Gruppe gegenüber den beiden Methylgruppen von einander unterscheiden. Sie lassen sich durch die Sulfamide von einander trennen; die eine von beiden kann auch in Folge ihres ausgezeichneten Krystallisationsvermögens direct leicht rein erhalten werden. Wir wollen die beiden Isomeren durch die Zeichen  $\alpha$  und  $\beta$  unterscheiden.

$\alpha$ -Metaxylolsulfosäure,  $C_8H_9 \cdot SO_3H + H_2O$ , krystallisirt direct aus der Lösung des Metaxylols in Schwefelsäure, wenn dieser eine geeignete Menge Wasser zugesetzt wird. Sie wird durch Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure gereinigt. Aus ihrem Amid erhält man die Säure durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure auf  $145$  bis  $150^{\circ}$ . Große Blätter oder lange Prismen.

Bariumsalz,  $(C_8H_9 \cdot SO_3)_2Ba$ , kleine rhombische Blättchen, bei langsamer Ausscheidung zu halbkugeligen Aggregaten gruppirt.

Natriumsalz,  $C_8H_9SO_3Na$ , kleine, in Wasser sehr leicht lösliche Krystallschuppen.

<sup>1)</sup> Jacobsen, Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1014; 1878, 18.

Zinksalz,  $(C_8H_9 \cdot SO_3)_2Zn + 9H_2O$ , sehr leicht löslich; bildet sternförmig gruppirte Nadeln, oder lange rhombische Prismen, die schon in mäßiger Wärme verwittern.

Kupfersalz,  $(C_8H_9 \cdot SO_3)Cu + 6H_2O$ , krystallisirt sehr schön in großen, hellbraunen (?) rhombischen Tafeln.

Chlorid,  $C_8H_9 \cdot SO_2Cl$ , erstarrt unter Wasser in der Kälte zu einer großen strahlig krystallinischen Masse, oder bildet einzelne, große, prismatische Krystalle. Schmelzpunkt  $34^\circ$ .

Amid,  $C_8H_9 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ , aus dem Vorigen durch Ammoniak erhalten. Bildet, aus heißem Weingeist unkrystallisirt, große, perlmutterglänzende Blätter; aus heißem Wasser scheidet es sich in spießigen langen Nadeln ab. Schmelzpunkt  $137^\circ$ . Wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf  $145$  bis  $150^\circ$  in Ammoniak und die Sulfosäure gespalten; bei  $160^\circ$  wird dann auch die letztere zersetzt unter Rückbildung des Kohlenwasserstoffes.

$\alpha$ -Metaxylenol,  $C_8H_9 \cdot OH$ , aus der Sulfosäure erhalten durch Schmelzen mit Kali; farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von phenolartigem Geruch; Siedepunkt  $211,5^\circ$ .

$\beta$ -Metaxylolsulfosäure, bleibt in den Mutterlaugen von der Bereitung der  $\alpha$ -Säure. Um sie rein zu erhalten, muß sie in das Amid übergeführt und dies durch Krystallisation gereinigt werden. Letzteres wird dann durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $140^\circ$  (nicht höher!) zersetzt. Die Salze dieser Säure sind im Allgemeinen leichter löslich und weniger gut krystallisirbar als die der  $\alpha$ -Säure.

Bariumsalz, mikroskopische, sternförmig gruppirte, wasserfreie Nadeln.

Kaliumsalz, ebenfalls wasserfrei; seidenglänzende Schuppen.

Kupfersalz, krystallisirt in wasserhaltigen, hellbraunen Nadeln.

Chlorid, ölige, bei  $0^\circ$  sehr dickflüssige, aber nicht erstarrende Flüssigkeit.

Amid, krystallisirt aus Wasser in biegsamen, flachen, aus Alkohol in rosettförmigen Nadeln, oder in derberen Krystallen. Schmelzpunkt  $95$  bis  $96^\circ$ .

Metaxylolsulfinsäure,  $C_8H_9 \cdot SO_2H$ , bildet eine krystallinische Masse, die nahe über  $50^\circ$  schmilzt (wegen der Darstellung s. die Orthosäure). Das Kupfersalz krystallisirt in ziemlich großen, zu Rosetten vereinigten, gelbgrünen, rhombischen Blättern.

$\beta$ -Metaxylenol,  $C_8H_9 \cdot OH$ , wie die  $\alpha$ -Verbindung erhalten. Flache Nadeln, welche bei  $74,5^\circ$  schmelzen und bei  $211$  bis  $212^\circ$  sieden.

Paraxylole,  $(1,4) C_6H_4(CH_3)_2$ . Von seinen Isomeren wird es durch wiederholtes Schütteln mit warmer Schwefelsäure getrennt, wobei es ungelöst zurückbleibt, während Ortho- und Metaxylole in Lösung gehen. Zur völligen Reinigung <sup>1)</sup> wird es durch Schütteln mit schwach rauchender Schwefelsäure unter

<sup>1)</sup> Jacobsen, Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 1009.

mäßigem Erwärmen in die Paraxylolsulfosäure übergeführt. Hierbei bleibt ein, bei 150° siedendes, noch nicht näher untersuchtes Paraffin zurück.

Aus der Paraxylolsulfosäure, welche sehr leicht vollkommen rein erhalten werden kann, wird dann der reine Kohlenwasserstoff nach einer der oben angegebenen Methoden abgetrennt.

Synthetisch entsteht derselbe durch Einwirkung von Natrium auf eine abgekühlte Mischung von Jodmethyl und Parabromtoluol nach derselben Gleichung wie das Orthoxylol<sup>1)</sup>. Auch bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Toluol bei Anwesenheit von Chloraluminium wird eine kleine Menge Paraxylol gebildet; das Hauptproduct der Reaction ist jedoch Metaxylol (s. d.).

Das Paraxylol bildet farblose, monokline Prismen, welche bei 15° schmelzen und bei 136 bis 137° sieden. Von verdünnter Salpetersäure wird es zu

Paratoluylsäure, (1,4)  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow CH_3 \\ \searrow COOH \end{matrix}$ ; von Chromsäure zu Terephthalsäure, (1,4)

$C_6H_4(COOH)_2$ , oxydirt.

Monobromparaxylol,  $C_6H_3Br(CH_3)_2$ . Farblose, glänzende Tafeln; Schmelzpunkt 10°; Siedepunkt 200°.

Dibromparaxylol,  $C_6H_2Br_2(CH_3)_2$ , gleicht ganz dem Dibrommetaxylol und schmilzt wie dieses bei 72°.

Auch beim Paraxylol läßt sich die Seitenkette chloriren und bromiren, indem man die Halogene auf den siedenden Kohlenwasserstoff einwirken läßt; aber während beim Metaxylol nur in eine Methylgruppe Halogen eintritt, findet diese Substitution beim Paraxylol in beiden Seitenketten statt:

Tollylencchlorid,  $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ , farblose Krystallblätter, die bei 100° schmelzen und bei 240 bis 250° unter theilweiser Zersetzung sieden.

Tollylenbromid,  $C_6H_4(CH_2Br)_2$ , bildet gleichfalls farblose Blättchen, die bei 145 bis 147° schmelzen.

Tollylencyanid,  $C_6H_4(CH_2.CN)_2$ , wird aus den beiden vorigen durch Einwirkung von Cyanalium in alkoholischer Lösung erhalten. Krystallinisch; Schmelzpunkt 98°.

Nitroparaxylol,  $C_8H_9(NO_2)$ . Schwach gelbe, in einer Kältemischung nicht erstarrende, bei 234 bis 237° siedende Flüssigkeit.

Dinitroparaxylol,  $C_8H_8(NO_2)_2$ . Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Paraxylol entstehen gleichzeitig zwei isomere Modificationen, von denen die eine in Alkohol schwerer löslich ist und lange, dünne, bei 123,5° schmelzende Nadeln bildet; die andere ist in Alkohol leichter löslich und stellt große, wie das Dinitrometaxylol bei 93° schmelzende, monokline Krystalle dar.

Trinitroparaxylol,  $C_8H_7(NO_2)_3$ , entsteht, wenn man Paraxylol in eine anfangs abgekühlte Mischung von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 2 Vol.

<sup>1)</sup> Glinzer und Fittig, Siebig's Annalen 136, 303; Zannasch, Jahresber. d. Chem. 1871, 453; Siebig's Annalen 171, 79.

Schwefelsäure einträgt, als weißer Niederschlag, der aus Alkohol krystallisiert erhalten wird. Bildet lange, farblose Nadeln, oder sternförmig gruppirte Krystalle. Sie sind in heißem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem wenig löslich. Schmelzpunkt  $137^{\circ}$ .

Paraxylolsulfosäure<sup>1)</sup>,  $C_8H_9 \cdot SO_3H + 2H_2O$ ; wird erhalten durch Schütteln von Paraxylol mit erwärmter, schwach rauchender Schwefelsäure; sie scheidet sich durch vorsichtigen Zusatz von Wasser aus der schwefelsauren Lösung krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus warmer verdünnter Schwefelsäure gereinigt. Sie bildet große Blätter oder lange, flache Prismen. — In Folge ihrer ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit ist sie sehr leicht rein zu erhalten.

Kaliumsalz,  $C_8H_9 \cdot SO_3K + H_2O$ . Seideglänzende, zu großen Gruppen vereinigte, flache Nadeln; in trockner Luft verwitternd.

Natriumsalz,  $C_8H_9 \cdot SO_3Na + H_2O$ , bildet wohlausgebildete, flache, in der Längsrichtung gestreifte Prismen.

Bariumsalz,  $(C_8H_9 \cdot SO_3)_2Ba$ , scheidet sich beim Verdampfen und Erkalten seiner Lösungen, so lange sie noch Spuren von Isomeren enthalten, in Form harter, schneeweißer, undurchsichtiger Krusten ab; beim langsamen Erkalten völlig reiner Lösungen dagegen in kleinen, glänzenden Krystallschuppen oder in warzenförmigen Gruppen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $0^{\circ}$  2,27 Thle., bei  $100^{\circ}$  5,53 Thle. des Salzes.

Zinksalz,  $(C_8H_9 \cdot SO_3)_2Zn + 10H_2O$ , krystallisiert sehr gut in langen, feinen, ziemlich leicht verwitternden Nadeln.

Kupfersalz,  $(C_8H_9 \cdot SO_3)_2Cu + 8H_2O$ . Sehr große, hellblaue, trikline Prismen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur an trockner Luft verwittern.

Chlorid,  $C_8H_9 \cdot SO_2Cl$ , erhalten wie die Isomeren; krystallisiert namentlich beim theilweisen Erstarren der noch nicht völlig reinen Verbindung in sehr großen, flachen Prismen. Schmelzpunkt 24 bis  $26^{\circ}$ .

Amid,  $C_8H_9 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ , aus dem Vorigen durch Ammoniak erhalten. Es ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in heißem Wasser, woraus es in prächtigen, langen Nadeln krystallisiert. Schmelzpunkt 147 bis  $148^{\circ}$ .

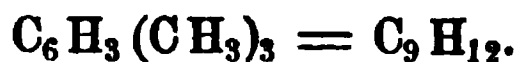
Paraxylolsulfinsäure,  $C_8H_9 \cdot SO_2H$  (Darstellung s. d. Orthosäure). In Alkohol und Aether leicht löslich, viel schwerer in Wasser, woraus sie in flachen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisiert. Schmelzpunkt 84 bis  $85^{\circ}$ .

Paraxylenol,  $C_8H_9 \cdot OH$ , wird erhalten durch Schmelzen der Sulfosäure mit Kali. Flache Nadeln von phenolartigem Geruche, mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Schmelzpunkt  $74,5^{\circ}$ ; Siedepunkt  $211,5^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Jacobsen, Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1009; 1878, 22.



## T r i m e t h y l b e n z o l e.



Wie bereits ausgeführt wurde, läßt die Kekulé'sche Theorie auch die Existenz von drei isomeren Trimethylbenzolen voraussehen. Bis jetzt sind nur zwei derselben wirklich bekannt; — sie finden sich beide im Steinkohlentheer, und zwar sind sie in der bei 163 bis 168° siedenden Fraction des leichten Theeröls enthalten. Diese wurde zuerst von Beilstein und Rögler<sup>1)</sup> genauer untersucht, welche darin außer einem bei 171° siedenden Terpen,  $C_{10}H_{16}$ , einen Cumol genannten Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_9H_{12}$  und dem Siedepunkte 166° auffanden. — Da dieser Körper nur die Zusammensetzung mit dem aus Cuminsäure gewonnenen Cumol gemein hat (letzteres ist Isopropylbenzol,  $C_6H_5 \cdot C_3H_7$ ), so wurde später für den im Steinkohlentheer enthaltenen Körper der Name Pseudocumol angenommen. Im Jahre 1868 zeigte dann Fittig in Verbindung mit mehreren Schülern<sup>2)</sup>, daß das Pseudocumol ein Gemenge zweier isomerer Kohlenwasserstoffe sei, von denen der eine nichts anderes ist als das bereits früher bekannte Mesitylen; für den anderen behielt Fittig den Namen Pseudocumol bei. In dem von Fittig untersuchten Theercumol bildete das Mesitylen den Hauptbestandtheil, während das Pseudocumol in verhältnißmäßig geringer Menge vorhanden war.

Neuere Untersuchungen von Jacobsen<sup>3)</sup> haben dann ergeben, daß, außer den genannten beiden aromatischen Kohlenwasserstoffen<sup>4)</sup>, in der betreffenden Fraction noch ein bei 170 bis 171° siedendes Paraffin von der Formel  $C_{10}H_{22}$  enthalten ist, und ferner ein Terpen, das sich aber unter dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure mit der größten Leichtigkeit in eine polymere, bei 320 bis 325° siedende Verbindung umwandelt. Ob dieses Terpen mit dem von Beilstein und Rögler aufgefundenen zusammenfällt, ist aus den vorliegenden Angaben nicht zu entnehmen.

Die beiden Isomeren, das Mesitylen und das Pseudocumol, lassen sich, wie die im Theeröl enthaltenen isomeren Xylole, durch fractionirte Destillation nicht von einander trennen. Doch gelingt diese Trennung hier wie dort unter Zuhilfenahme der Sulfosäuren. Zwar lassen sich auch die Salze der beiden Sulfosäuren durch Krystallisation nicht vollständig trennen; insbesondere bilden die beiden Bariumsalze ein Doppelsalz, welches allen weiteren Zerfallsversuchen widersteht. Führt man aber die Sulfosäuren in die Amide über, so gelangt man in gleicher Weise zum Ziele wie bei den Xylolen.

<sup>1)</sup> Siebig's Annalen 137, 317. — <sup>2)</sup> Siebig's Annalen 157, 257 ff. — <sup>3)</sup> Siebig's Annalen 184, 179. — <sup>4)</sup> Dieselben sind nicht immer in dem von Fittig angegebenen Mengenverhältnisse vorhanden; Jacobsen untersuchte ein Theercumol, welches nahezu gleiche Mengen von beiden enthielt.

Man verfährt nach Jacobsen in folgender Weise. Durch systematische Fractionirung, zuletzt unter Zuhilfenahme kleiner Colonnenapparate oder ähnlicher, den letzteren nachgebildeter Vorrichtungen wird das rohe Theercumol so weit gereinigt, daß es constant zwischen 160 bis 168° übergeht. Durch wiederholtes Schütteln mit gewöhnlicher, schwach verdünnter Schwefelsäure werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe gelöst, während das erwähnte Paraffin und das polymerisirte Terpen zurückbleiben. Die Sulfosäuren werden dann durch Bariumcarbonat in Bariumsalze verwandelt, und dadurch zugleich von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt, welche als Bariumsulfat zurückbleibt. Von diesem abfiltrirt werden die sulfosauren Bariumsalze durch Umsetzung mit Natriumcarbonat in Natriumsalze verwandelt, diese eingedampft und scharf getrocknet durch Zusammenreiben mit dem gleichen Gewicht Phosphorpentachlorid in die Sulfochloride übergeführt. Das entstandene Phosphororychlorid wird dann durch Erwärmen zum größten Theile entfernt und die rückständige, halbflüssige Masse nach dem Erkalten in einen großen Ueberschuß concentrirter Ammoniakflüssigkeit eingetragen. Die nach einigen Tagen unter der Flüssigkeit krystallinisch erhärteten Sulfamide, zusammen mit einer kleineren Menge, die sich beim Verdunsten der ammoniakalischen Flüssigkeit abscheidet, werden nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sich zuerst das Pseudocumolsulfamid und später das Mesitylensulfamid ausscheidet. Aus den Mutterlaugen großer Mengen unreinen Pseudocumolsulfamides scheidet sich zuletzt, neben etwas Mesitylensulfamid, auch noch eine gewisse Menge der beiden Metaxylolsulfamide aus.

Die Abscheidung der Kohlenwasserstoffe aus den Sulfamiden geschieht durch Erhitzen mit Salzsäure. Die Zersetzung des Mesitylensulfamids findet zwischen 160 bis 165°, die des Pseudocumolsulfamids zwischen 173 bis 175° statt.

Der größte Theil des Pseudocumols läßt sich übrigens aus dem Theercumol auch abscheiden mit Umgehung des Sulfamids in Folge des ausgezeichneten Krystallisationsvermögens der Pseudocumolsulfosäure. Diese kann leicht rein erhalten werden und liefert dann bei der Zersetzung mit Salzsäure unmittelbar reines Pseudocumol.

Armstrong<sup>1)</sup> benutzt die ungleiche Stabilität der Sulfosäuren des Mesitylens und Pseudocumols zur Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe. Die erstere wird durch Salzsäure schon bei 100° in einer Stunde zersetzt; die letztere bedarf einer ein- bis zweistündigen Erhitzung auf 140 bis 150°.

Bei der Destillation des Camphers mit schmelzendem Chlorzink entsteht ein „Cumol“, welches anscheinend ebenso wie das Theercumol eine Mischung von Mesitylen und Pseudocumol ist<sup>2)</sup>.

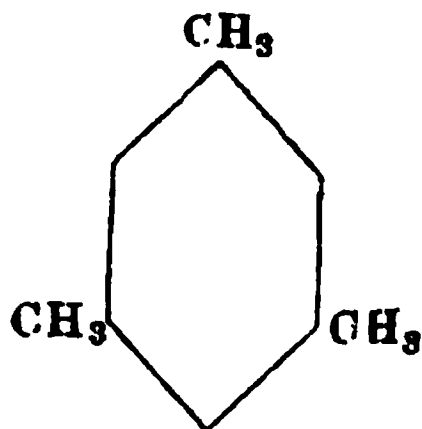
Mesitylen, (1, 3, 5) C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, wurde von Kane<sup>3)</sup> entdeckt, welcher es durch Destillation von Aceton mit Schwefelsäure erhielt. Diese Bildung ist für die theoretische Chemie vom allerhöchsten Interesse, weil sie einen einfachen

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1697. — <sup>2)</sup> Fittig, Liebig's Annalen 145, 129; 151, 292. — <sup>3)</sup> Berzelius, Jahresber. 1839, 479.

Uebergang von den Körpern der Fettreihe zu den aromatischen Verbindungen darstellt. Sie erfolgt nach der Gleichung:



Auch aus Phoron und Mesityloxid<sup>1)</sup>, zwei Condensationsproducten des Acetons, welche aus diesem durch Einwirkung von Salzsäure erhalten werden, sowie aus Allylen<sup>2)</sup>, entsteht durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure Mesitylen. Das Mesitylen ist nach Kane zuerst näher von Cahours<sup>3)</sup> und von Hofmann<sup>4)</sup> untersucht worden, in neuerer Zeit sehr eingehend von Fittig und seinen Schülern<sup>5)</sup>. Die durch die obige Formel angedeutete symmetrische Structur, welche schon aus seiner Bildungsweise mit Wahrscheinlichkeit zu schließen war<sup>6)</sup>, and welche durch das Schema



ihren Ausdruck findet, wurde nach einem sehr sinnreichen Verfahren durch Ladenburg<sup>7)</sup> bewiesen.

Die Abscheidung und Reindarstellung des Mesitylens aus dem Steinkohlentheeröl wurde bereits oben besprochen. Es bildet eine farblose, bei 163° siedende Flüssigkeit. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure giebt es Mesitylen-



Werden diese beiden Säuren noch weiter mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt, so entsteht die Trimesinsäure,  $C_6 H_3 (COOH)_3$ . Letztere entsteht neben Uvitinsäure auch direct bei der Oxydation des Mesitylens mit Kaliumpermanganat. Durch Erhitzen mit Jodphosphonium auf 280° geht das Mesitylen in Hexahydromesitylen,  $C_9 H_{18}$ , über<sup>8)</sup>.

Monochlormesitylen,  $C_6 H_2 Cl (CH_3)_3$ . Farblose, bei — 20° nicht erstarrende Flüssigkeit. Siedepunkt 204 bis 206°.

Dichlormesitylen,  $C_6 H Cl_2 (CH_3)_3$ , krystallisirt in Prismen; schmilzt bei 59°; siedet bei 243 bis 244°.

1) Claisen, Ber. d. d. Chem. Ges. 1874, 1168. — 2) Fittig und Schroe, Ber. d. d. Chem. Ges. 1875, 17, 367. — 3) Liebig's Annalen 69, 244. — 4) Ibid. 71, 121. — 5) Liebig's Annalen 141, 129; 147, 1, 42, 292; 150, 323. Holtmeyer, Jahresber. d. Chem. 1867, 708. — 6) Diese Vermuthung wurde zuerst von Baeyer ausgesprochen (Liebig's Annalen 140, 306). — 7) Liebig's Annalen 179, 163. — 8) Baeyer, Liebig's Annalen 155, 266.

Trichlormesitylen,  $C_6Cl_3(CH_3)_3$ , lange, feine, bei 204 bis 205° schmelzende Nadeln.

Monobrommesitylen,  $C_6H_2Br(CH_3)_3$ . Farblose, bei 225° siedende, unter 0° erstarrende Flüssigkeit.

Dibrommesitylen,  $C_6HBr_2(CH_3)_3$ , schmilzt bei 60°.

Tribrommesitylen,  $C_6Br_3(CH_3)_3$ . Schmelzpunkt 224°.

Mononitromesitylen,  $C_6H_2(NO_2)(CH_3)_3$ , in Alkohol leicht lösliche, fast farblose Prismen. Schmilzt bei 42° (nach Biedermann und Ledoux<sup>1)</sup> bei 44°), siedet bei 255°.

Dinitromesitylen,  $C_6H(NO_2)_2(CH_3)_3$ . Feine, farblose, stark glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 86°.

Trinitromesitylen,  $C_6(NO_2)_3(CH_3)_3$ , in Alkohol sehr schwer lösliche, bei 232° schmelzende Nadeln.

Mesitylensäure,  $C_9H_{11}SO_3H + 2H_2O$ <sup>2)</sup>; wird durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zu der Lösung des Mesitylens in überschüssiger englischer Schwefelsäure kristallisiert erhalten und kann aus verdünnter Schwefelsäure, in der sie weniger löslich ist als in reinem Wasser, umkristallisiert werden.

Die Mesitylensäure schmilzt bei 77°; sie ist nicht hygroskopisch und verliert das Kristallwasser bei längerem Aufbewahren über Schwefelsäure.

Kaliumsalz,  $C_9H_{11}.SO_3K + H_2O$ , kristallisiert in meist zu rundlichen Gruppen vereinigten, seideglänzenden Blättchen.

Ammoniumsalz,  $C_9H_{11}.SO_3(NH_4) + H_2O$ . Rhombische Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Bariumsalz,  $(C_9H_{11}.SO_3)_2Ba + 9H_2O$ , kristallisiert in langen, flachen, zweiseitig zugespitzten Prismen, oder in rhombischen Tafeln des monoklinen Systems, welche an trockner Luft leicht verwittern.

Strontiumsalz, sternförmig zusammengesetzte Blätter.

Calciumsalz,  $(C_9H_{11}.SO_3)_2Ca + 5H_2O$ , deutliche, harte, wasserklare Kristallkrusten, die an trockner Luft verwittern.

Magnesiumsalz,  $(C_9H_{11}.SO_3)_2Mg + 6H_2O$ ; große, durchsichtige Tafeln.

Kupfersalz,  $(C_9H_{11}.SO_3)_2Cu + 4H_2O$ , kristallisiert in kugeligen Aggregaten seideglänzender, weißgrüner Blättchen.

Bleisalz,  $(C_9H_{11}.SO_3)_2Pb + 9H_2O$ , bildet eine großblättrig kristallinische Masse von starkem Perlmutterglanz. Es verwittert sehr schnell.

Amid,  $C_9H_{11}.SO_2.NH_2$ , erhalten wie oben beschrieben. Es bildet, aus Alkohol kristallisiert, nach dem Trocknen eine weiche, langfaserige, asbestähnliche

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1875, 57. — <sup>2)</sup> Jacobsen, Siebig's Annalen 146, 85. Rose, ibid. 164, 53. Jacobsen, ibid. 184, 197.

Masse; aus wässriger Lösung scheidet es sich beim Erkalten in langen, haarfeinen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt ist 141 bis 142°; es läßt sich sublimiren. 1 Thl. löst sich in 185 Thln. siedendem Wasser und in ungefähr 3000 Thln. Wasser von 0°. Alkohol löst es ziemlich leicht, Aether weniger. Sehr reichlich wird es von verdünnten Alkalien gelöst; Kohlensäure fällt es aus dieser Lösung.

Dimesitylensulfamid,  $(C_9H_{11} \cdot SO_2)_2NH$ , entsteht aus dem Amid, wenn es durch eine zur Abscheidung des Kohlenwasserstoffes unzureichende Menge Salzsäure zerlegt wird. Scheidet sich beim Erkalten der heißen, wässrigen Lösung in feinen, langen, biegsamen Nadeln aus. Schmelzpunkt 124°.

Mesitol,  $C_9H_{11} \cdot OH$ . Beim Schmelzen der Mesitylensäure mit Kali entsteht nach Biedermann und Ledoux <sup>1)</sup> zunächst und in beträchtlicher Menge

das Phenol des Mesitylens, sodann Oxymesitylsäure,  $C_6H_2(CH_3)_2$   $\begin{matrix} \diagup OH \\ \cdot \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ .

Der erstere Körper entsteht auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf ein Salz des Mesidins,  $C_9H_{11} \cdot NH_2$ , und Zersetzung der entstandenen Diazoverbindung mit Wasser.

Das Mesitol bildet eine farblose, bei 68 bis 69° schmelzende, bei 220° siedende Krystallmasse.

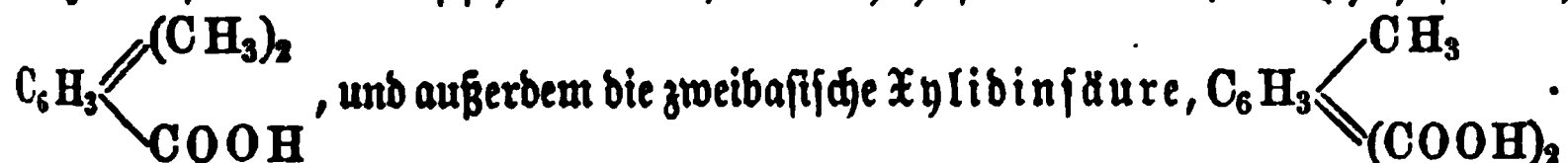
Pseudocumol, (1, 3, 4)  $C_6H_3(CH_3)_3$ . Dieser Kohlenwasserstoff, dessen Anwesenheit im leichten Steinkohlentheeröl längst bekannt ist, konnte gleichwohl bis vor Kurzem im reinen Zustande daraus nicht abgeschieden werden. Dagegen wurde er auf synthetischem Wege leicht rein erhalten, und zwar sowohl aus dem Para- als aus dem Meta-xylol. Beide werden bromirt und dann mit Jodmethyl und Natrium behandelt:



Seine Reindarstellung aus dem Theeröl wurde bereits besprochen.

Endlich entsteht Pseudocumol nach Jacobsen <sup>3)</sup> durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Phoron, während derselbe Körper durch concentrirte Schwefelsäure in Mesitylen verwandelt wird (s. o.).

Das reine Pseudocumol ist eine farblose, bei 166° siedende Flüssigkeit. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Kaliumpermanganat giebt es zwei isomere einbasische Säuren, die Xyllylsäure und Paraxyllylsäure,



Monobrompseudocumol,  $C_6H_2Br(CH_3)_3$ . Farblose, in heißem Alkohol leicht, in kaltem wenig lösliche Blätter. Schmelzpunkt 73°.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1875, 57, 250. — <sup>2)</sup> Fittig, Liebig's Annalen 139, 184; 151, 257. Zannasch, ibid. 176, 283. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 855.

Tribrompseudocumol,  $C_6Br_3(CH_3)_3$ . Feine, farblose, in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln. Schmelzpunkt  $224^\circ$ .

Mononitropseudocumol,  $C_6H_2(NO_2)(CH_3)_3$ . Lange, in heißem Alkohol leicht lösliche Nadeln. Schmelzpunkt  $71^\circ$ ; Siedepunkt  $265^\circ$ .

Trinitropseudocumol,  $C_6(NO_2)_3(CH_3)_3$ . Farblose, quadratische Prismen. Schmelzpunkt  $185^\circ$ .

Pseudocumolsulfosäure,  $C_9H_{11} \cdot SO_3H + 2H_2O^1$ ). Die Lösung des Pseudocumols in der genügenden Menge gewöhnlicher, heißer Schwefelsäure erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse der wasserfreien Sulfosäure. Wendet man aber so viel Schwefelsäure an, daß beim Erkalten keine Ausscheidung der festen Säure stattfindet, und setzt sodann vorsichtig eine geeignete Menge Wasser zu, so erstarrt die ganze Masse durch Bildung wasserhaltiger, in verdünnter Schwefelsäure schwer löslicher Krystalle der Säure. Diese lassen sich aus schwefelsäurehaltigem Wasser leicht umkrystallisiren; sie bilden Würfel von zuweilen 1 bis 2 cm Durchmesser.

Bariumsalz,  $(C_9H_{11} \cdot SO_3)_2Ba$ , scheidet sich aus seinen Lösungen bei mittlerer Temperatur in wasserfreien Krystallschüppchen aus. Verdunstet man aber die Lösung über Schwefelsäure bei einer nahe über  $0^\circ$  liegenden Temperatur, so bilden sich wasserklare rhombische Tafeln oder deutlich ausgebildete rhomboëdrische Krystalle von der Formel  $(C_9H_{11} \cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$ .

Ueber andere Salze liegen keine zuverlässigen Angaben vor, da die früher als solche beschriebenen sich als Gemische von pseudocumol- und mesitylensulfosäuren erwiesen haben.

Chlorid,  $C_9H_{11} \cdot SO_2Cl$ , krystallisirt beim Verdunsten der trocknen ätherischen Lösung in sehr großen, wasserhellen, monoklinen Prismen. Schmelzpunkt  $61^\circ$ .

Amid,  $C_9H_{11} \cdot SO_2 \cdot NH_2$ , krystallisirt aus Alkohol in harten, durchsichtigen kurzen Prismen, aus heißem Wasser in schuppenförmigen Krystallblättern. Schmelzpunkt  $175$  bis  $176^\circ$ . Erst bei weit höherer Temperatur siedet es unter theilweiser Zersetzung. — 1 Thl. löst sich in 380 Thln. siedendem und etwa 7000 Thln. kaltem Wasser ( $0^\circ$ ). Alkohol löst es viel leichter, Aether weniger. Gegen Alkalien verhält es sich wie das Mesitylensulfamid.

Dipseudocumolsulfamid,  $(C_9H_{11} \cdot SO_2)_2NH$ , bildet sich bei unvollständiger Zersetzung des Amids durch Salzsäure. Wird aus seiner alkalischen Lösung in feinen Krystallschuppen abgeschieden. Schmelzpunkt  $177^\circ$ .

Pseudocumolsulfinsäure,  $C_9H_{11} \cdot SO_2H$ , wird aus dem Chlorid durch Reduction mit Natriumamalgam erhalten. Wasserfreie, lange Nadeln. Schmelzpunkt  $98^\circ$ .

Natriumsalz,  $C_9H_{11} \cdot SO_2Na$ , leicht lösliche, rechtwinklige Tafeln.

<sup>1)</sup> Jacobsen, Liebig's Annalen 146, 85; 184, 198. Reuter, Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 29. Radloff, ibid. 32.

Ammoniumsalz, leicht löslich und undeutlich krystallisirbar.

Bariumsalz,  $(C_9H_{11} \cdot SO_2)_2 Ba$ , dünne rhombische Tafeln.

Silbersalz,  $C_9H_{11} \cdot SO_2 Ag$ , schwer lösliche, rechtwinklige Blättchen.

Pseudocumenol,  $C_9H_{11} \cdot OH$ , erhalten durch Schmelzen der Pseudocumol-sulfosäure mit Kali. Feine, biegsame Nadeln, welche bei  $69^\circ$  schmelzen, bei  $240^\circ$  sieden. Es ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Eisenchlorid werden die Lösungen nicht gefärbt.



Dieser Kohlenwasserstoff kommt zwar nicht in denjenigen Fractionen des Steinkohlentheeröles vor, welche zur Fabrication des Anilins und seiner Homologen dienen; aber er ist um so mehr hier kurz zu erwähnen, als Derivate desselben unter gewissen Bedingungen in der Anilinfabrication auftreten können.

Das Diphenyl wurde von Fittig<sup>1)</sup> im Jahre 1862 entdeckt. Er erhielt es durch Einwirkung von Natrium auf Monobrombenzol:



Berthelot<sup>2)</sup> zeigte später, daß es sich in reichlicher Menge bildet beim Durchleiten von Benzoldampf durch eine stark rothglühende Röhre:



Dieser Weg ist für die Darstellung am geeignetsten. Er liefert nach Schulz<sup>3)</sup> 30 Proc. vom angewandten Benzol an Diphenyl, wenn man eine im Holzohlenfeuer zum lebhaften Glühen (nicht aber zu intensiver Weißgluth) erhitzte eiserne Röhre (Flintenlauf) verwendet und in einer Stunde 100 bis 200 g Benzol hindurch destillirt. — Lüdden<sup>4)</sup> fand es zweckmäßig, den Benzoldampf zugleich mit einem Kohlen säure strome durch die glühende Röhre zu leiten.

Diese Erfahrungen ließen vermuthen, daß das Diphenyl auch bei der Destillation der Steinkohlen oder des Theers entsteht; und in der That ist es denn auch von Büchner<sup>5)</sup> im Steinkohlentheeröle aufgefunden worden. Man scheidet es aus diesem ab durch Abkühlen der von 5 zu 5° zwischen  $242$  und  $263^\circ$  aufgefangenen Fractionen, Abpressen der erstarrten Masse und Umkrystallisiren aus Alkohol.

Das Diphenyl entsteht übrigens bei einer ganzen Anzahl von Reactionen; so z. B. in geringer Menge bei der Darstellung des Benzols durch Erhitzen von

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 121, 361. Der Kohlenwasserstoff wurde von Fittig anfangs Phenyl genannt. — <sup>2)</sup> Jahresber. d. Chemie 1866, 541. — <sup>3)</sup> Liebig's Annalen 174, 201. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 870. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 22.

Benzoësäure mit Kalk; ferner beim Glühen von Phenanthrenchinon mit Natronkalk<sup>1)</sup> zc. Es bildet große, farblose Krystallblätter von angenehmem Geruch; in Alkohol und Aether ist es leicht löslich. — Schmelzpunkt  $70,5^{\circ}$ ; Siedepunkt  $254^{\circ}$ . Durch Chromsäure wird es in essigsaurer Lösung zu Benzoësäure oxydirt.

Monochlordiphenyl,  $C_{12}H_9Cl$ , wird erhalten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Phenol des Diphenyls (Diphenylol). — Farblose Krystalle. Schmelzpunkt  $75^{\circ}$ .

Dichlordiphenyl,  $C_{12}H_8Cl_2$ , entsteht aus dem durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamidodiphenyl bereiteten Tetrazodiphenyl, indem man das Platindoppelsalz desselben erhitzt. Es bildet farblose, in siedendem Alkohol schwer lösliche Prismen. Schmelzpunkt  $148^{\circ}$ . Es ist ohne Zersetzung flüchtig.

Ein isomeres Dichlordiphenyl entsteht bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Dioxydiphenyl,  $C_{12}H_8(OH)_2$ , welches durch Schmelzen der Diphenyldisulfosäure mit Kali erhalten wird. — Schmelzpunkt  $179^{\circ}$ .

Perchlordiphenyl,  $C_{12}Cl_{10}$ , wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Diphenyl und schließliches Erhitzen des Productes mit Chlorjod. — Weiße, glänzende Krystallkörner, oder große Tafeln oder Prismen. Der Schmelzpunkt liegt über  $270^{\circ}$ , der Siedepunkt über  $440^{\circ}$ .

Monobromdiphenyl,  $C_{12}H_9Br$ , entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. in Schwefelkohlenstoff gelöstes Diphenyl. — Farblose Blätter. Schmelzpunkt  $98^{\circ}$ ; Siedepunkt  $310^{\circ}$ .

Dibromdiphenyl,  $C_{12}H_8Br_2$ , erhalten durch Einwirkung von Brom auf unter Wasser befindliches Diphenyl. Große, farblose Prismen. Schmelzpunkt  $164^{\circ}$ ; Siedepunkt  $355$  bis  $360^{\circ}$ . Unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Alkohol.

Mononitrodiphenyl,  $C_{12}H_9.NO_2$ . Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Diphenyl in der Kälte, oder besser auf eine Lösung von Diphenyl in Eisessig entstehen zwei durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol zu trennende, isomere Nitroderivate:

Paranitrodiphenyl, in kaltem Alkohol schwer löslich, krystallisirt in farblosen Nadeln. Schmelzpunkt  $113^{\circ}$ ; Siedepunkt  $340^{\circ}$ .

Ortho(?)nitrodiphenyl, in Alkohol leichter löslich, bildet große, dicke Tafeln. Schmelzpunkt  $37^{\circ}$ <sup>2)</sup>.

Dinitrodiphenyl,  $C_{12}H_8(NO_2)_2$ , gleichfalls in zwei isomeren Modificationen bekannt, welche beide gleichzeitig beim Auflösen von Diphenyl in kalter rauchender Salpetersäure entstehen, und sich wie die vorigen durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol trennen lassen. Die eine wird als Dinitrodiphenyl, die andere als Isodinitrodiphenyl bezeichnet.

1) Gräbe, Ber. d. d. Chem. Ges. 1873, 63. — 2) Südens, l. c.



Dinitrodiphenyl (Para-Para) bildet feine, farblose, in heißem Alkohol schwer lösliche Nadeln. Schmelzpunkt  $233^{\circ}$ .

Isodinitrodiphenyl, lange, harte, spießige Krystalle; in heißem Alkohol leicht löslich. Schmelzpunkt  $93,5^{\circ}$ .

Diphenylsulfosäure,  $C_{12}H_9 \cdot SO_3H$ <sup>1)</sup>, entsteht zugleich mit etwas Diphenylsulfosäure, wenn Diphenyl mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge concentrirter Schwefelsäure (auf 5 Thle. Diphenyl 7 Thle. Schwefelsäure) erwärmt wird. Von der Disulfosäure läßt sie sich am besten trennen durch Bereitung ihres selbst in siedendem Wasser schwer löslichen Kupfersalzes.

Die freie Diphenylsulfosäure schmilzt gegen  $130^{\circ}$  (Schulz).

Kaliumsalz,  $C_{12}H_9 \cdot SO_3K + 2H_2O$ , flache Nadeln oder Tafeln; in Wasser schwer löslich.

Bariumsalz,  $(C_{12}H_9 \cdot SO_3)_2Ba$ , ist in siedendem Wasser löslich und krystallisirt daraus in kleinen Blättchen.

Diphenyldisulfosäure,  $C_{12}H_8(SO_3H)_2$ <sup>2)</sup>, bildet sich beim Erwärmen von Diphenyl mit concentrirter Schwefelsäure, und zwar bei Anwendung eines Ueberschusses der letzteren allein, sonst neben der Monosulfosäure. Sie krystallisirt in langen, farblosen, in Wasser leicht löslichen Prismen. Schmelzpunkt  $72,5^{\circ}$ .

Kaliumsalz,  $C_{12}H_8(SO_3K)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ , krystallisirt in großen, farblosen, in kaltem Wasser schwer löslichen Säulen.

Bariumsalz } selbst in siedendem Wasser unlöslich.  
Bleisalz }

Diphenylol (Paraoxydiphenyl),  $C_{12}H_9 \cdot OH$ , wird durch Schmelzen von diphenylsulfosaurem Kalium<sup>3)</sup> mit Kali, und durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf schwefelsaures Amidodiphenyl<sup>4)</sup> erhalten. — Farblose, mikroskopische Krystalle, in Alkohol, Aether und Alkalien leicht löslich. Schmelzpunkt  $164$  bis  $165^{\circ}$ ; Siedepunkt  $305$  bis  $308^{\circ}$ . Mit Wasserdämpfen flüchtig. — Bildet ein Nitrodiphenylol,  $C_{12}H_8(NO_2)OH$ , welches in citronengelben Prismen oder Blättchen krystallisirt und bei  $67^{\circ}$  schmilzt, und ein Dinitrodiphenylol,  $C_{12}H_7(NO_2)_2 \cdot OH$ , goldgelbe, bei  $154^{\circ}$  schmelzende Blättchen oder Tafeln. Die Mononitroverbindung ist mit Wasserdämpfen flüchtig, die Dinitroverbindung nicht.

Dioxydiphenyl, existirt in vier isomeren Modificationen.

1. Diphenol, (Para-Paradioxydiphenyl),  $C_{12}H_8(OH)_2 = C_6H_4 \cdot OH - C_6H_4 \cdot OH$ . Wird erhalten, wenn salpetersaures Benzidin (s. d.) durch salpetrige Säure in salpetersaures Tetrazodiphenyl,  $C_{12}H_8N_4(NO_3)_2$ , verwandelt, und dieses durch Kochen mit Wasser zerlegt wird<sup>5)</sup>. In kleiner Menge bildet es sich neben viel Phenol beim Erhitzen von paraphenolsulfosaurem Kalium mit Kali<sup>6)</sup>. —

1) Engelhardt und Latschinoff, Jahresber. d. Chemie 1871, 679. Latschinoff, Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 194. — 2) S. Diphenyl und die Monosäure. — 3) S. Diphenylsulfosäure. — 4) Ostf. Ber. d. chem. Ges. 1874, 173. — 5) Grieß, Jahresber. d. Chemie 1862, 342. — 6) Linde, ibid. 1873, 438.

Farblose, rhombische, in Wasser wenig, in Alkohol, Aether und Alkalien leicht lösliche Krystalle. Schmelzpunkt 156 bis 158°. Destillirt unzerlegt.

2. Wahrscheinlich  $C_6H_5 - C_6H_3(OH)_2$ , entsteht durch Schmelzen der Diphenylbisulfosäure mit Kali<sup>1)</sup>. Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen. Schmelzpunkt 269 bis 270°.

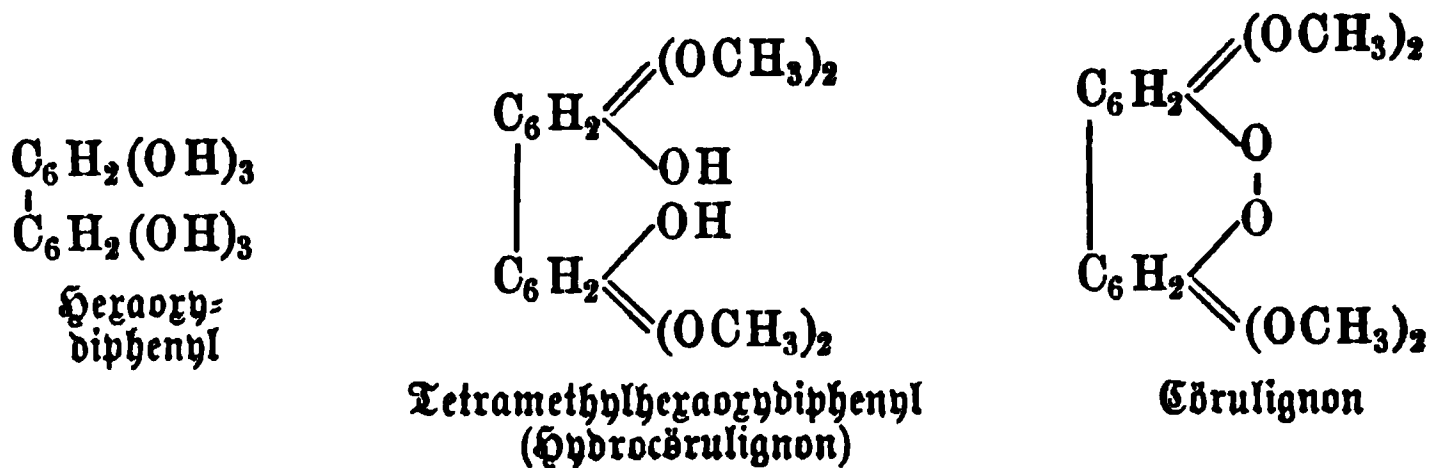
3. Ein drittes Isomeres entsteht zugleich mit geringen Mengen des vierten, beim Schmelzen von Phenol mit Kali<sup>2)</sup>. Die beiden Isomeren lassen sich nur sehr schwierig durch wiederholte fractionirte Krystallisationen von einander trennen. Neben ihnen bildet sich noch Salicylsäure und Metaoxybenzoesäure.

Das in überwiegender Menge vorhandene Phenol — von den Entdeckern  $\alpha$ -Diphenol genannt — ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem bedeutend löslicher. Es krystallisirt daraus in langen, feinen, platten Nadeln (bis 2 cm und mehr); in Alkohol, Aether, Chloroform zc. ist es leicht löslich. Mit Eisenchlorid giebt es eine sehr beständige, kornblumenblaue Färbung. — Schmelzpunkt 123°.

4. Das zweite beim Schmelzen des Phenols mit Kali erhaltene Diphenol — als  $\beta$ -Diphenol bezeichnet — bildet kleine, flimmernde Blättchen, welche im Wasser schwerer löslich sind als das  $\alpha$ -Diphenol. Mit Eisenchlorid giebt es eine hellgrüne Farbenreaction. — Schmelzpunkt 190°.

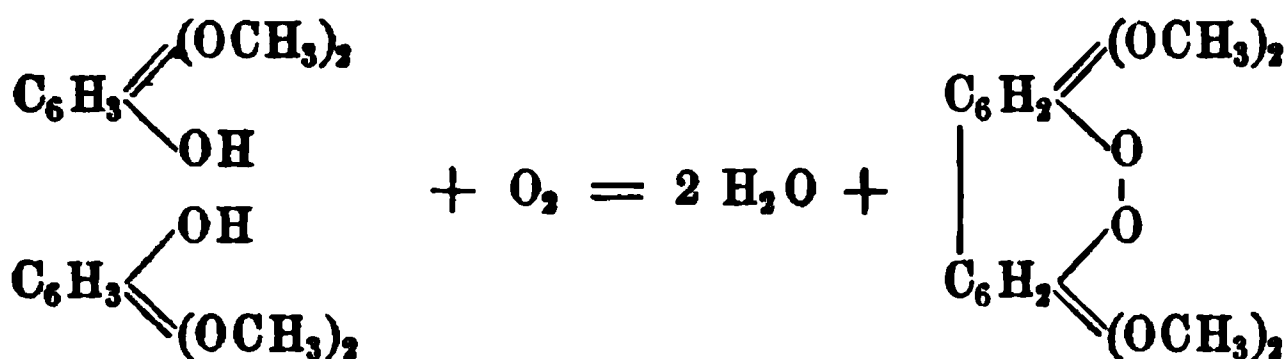
Hexaorydiphenyl,  $\begin{matrix} C_6H_2(OH)_3 \\ | \\ C_6H_2(OH)_3 \end{matrix} = C_{12}H_4(OH)_6$ . Dieses Phenol er-

hielt Liebermann<sup>3)</sup> aus dem Cörlignon (s. Phenolfarbstoffe), einer blauen, krystallinischen Substanz, welche bei der Fabrication des Holzessigs gebildet wird. Das Cörlignon ist der Tetramethyläther eines chinonartigen Derivates des Hexaorydiphenyls, dessen Zusammenhang mit dem letzteren durch die folgenden Formeln klar werden wird:



Hofmann zeigte dann später, daß sich das Cörlignon durch Drydation des Pyrogallussäuredimethyläthers darstellen lasse, eine interessante Synthese eines Diphenylderivates:

<sup>1)</sup> Engelhardt und Latschinoff *ibid*, 1871, 457. Döbner, *Ber. d. d. chem. Ges.* 1876, 129. — <sup>2)</sup> Barth und Schreder, *Ber. d. d. chem. Ges.* 1878, 1332. — <sup>3)</sup> Liebig's *Annalen* 169, 221. *Ber. d. d. chem. Ges.* 1872, 746; 1873, 381.



Zur Darstellung des Hexaorydiphenyls aus dem Cörolignon wird dieses zuerst durch Reductionsmittel — Schwefelwasserstoff oder Zink und Salzsäure — in Hydrocörolignon verwandelt, und aus diesem durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180 bis 200° die Methylgruppen in Form von Chlormethyl abgespalten:



Das Hexaorydiphenyl bildet silberglänzende, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser weniger lösliche Blättchen. — Mit Alkalien giebt es eine schön blauviolette Färbung, welche, wie es scheint, auf Oxidation durch den Sauerstoff der Luft beruht; mit Bariumhydroxyd giebt es einen, im ersten Augenblick weissen Niederschlag, der aber sofort blau wird. Auch mit Metallsalzen giebt es Niederschläge, welche bald ihre Farbe ändern. — Mit Essigsäureanhydrid giebt es ein in farblosen Säulen krystallisirendes, bei 145° schmelzendes Hexaacetylderivat,  $\text{C}_{12}\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_6$ . Durch Destillation über erhitzten Zinkstaub wird es zu Diphenyl reducirt.

## Die Basen.

### Monamine.

Die in diesem Lehrbuch (S. 279) beschriebene fabrikmäßige Vereitung des Anilins durch Reduction des Nitrobenzols mittelst Eisen und Essigsäure ist jetzt wohl von den meisten Fabriken verlassen worden, indem man die Essigsäure durch die wohlfeilere Salzsäure ersetzt. Häuffermann<sup>1)</sup> versichert, daß diese Methode in Frankreich schon 1864 benutzt wurde, und daß sie in Deutschland vor etwa zwölf Jahren Eingang gefunden hat, während sie in England vielleicht noch früher angewendet worden ist. Die Anwendung der Salzsäure an Stelle der Essigsäure bietet, abgesehen von dem billigeren Preise der ersteren, und dem Umstand, daß die immer mit Verlust verknüpfte Regeneration in Wegfall kommt, namentlich den Vortheil, daß die Bildung von Acetanilid (Bolley S. 271) vermieden wird und daß sich in Folge dessen die Ausbeute an Anilin erhöht.

Man verwendet in der Fabrikpraxis auf 100 kg Nitrobenzol nur etwa 5 bis 10 kg gewöhnliche, mit ihrem mehrfachen Gewichte Wasser verdünnte Salzsäure. Diese Menge ist zur Reduction vollkommen genügend, indem das zuerst

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journ. 228, 179.

Man verfährt nach Jacobsen in folgender Weise. Durch systematische Fractionirung, zuletzt unter Zuhilfenahme kleiner Colonnenapparate oder ähnlicher, den letzteren nachgebildeter Vorrichtungen wird das rohe Theercumol so weit gereinigt, daß es constant zwischen 160 bis 168° übergeht. Durch wiederholtes Schütteln mit gewöhnlicher, schwach verdünnter Schwefelsäure werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe gelöst, während das erwähnte Paraffin und das polymerisirte Terpen zurückbleiben. Die Sulfosäuren werden dann durch Bariumcarbonat in Bariumsalze verwandelt, und dadurch zugleich von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt, welche als Bariumsulfat zurückbleibt. Von diesem abfiltrirt werden die sulfosauren Bariumsalze durch Umsetzung mit Natriumcarbonat in Natriumsalze verwandelt, diese eingedampft und scharf getrocknet durch Zusammenreiben mit dem gleichen Gewicht Phosphorpentachlorid in die Sulfochloride übergeführt. Das entstandene Phosphororychlorid wird dann durch Erwärmen zum größten Theile entfernt und die rückständige, halbflüssige Masse nach dem Erkalten in einen großen Ueberschuß concentrirter Ammoniakflüssigkeit eingetragen. Die nach einigen Tagen unter der Flüssigkeit krystallinisch erhärteten Sulfamide, zusammen mit einer kleineren Menge, die sich beim Verdunsten der ammoniakalischen Flüssigkeit abscheidet, werden nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sich zuerst das Pseudocumolsulfamid und später das Mesitylensulfamid ausscheidet. Aus den Mutterlaugen großer Mengen unreinen Pseudocumolsulfamides scheidet sich zuletzt, neben etwas Mesitylensulfamid, auch noch eine gewisse Menge der beiden Metaxylolsulfamide aus.

Die Abscheidung der Kohlenwasserstoffe aus den Sulfamiden geschieht durch Erhitzen mit Salzsäure. Die Zersetzung des Mesitylensulfamids findet zwischen 160 bis 165°, die des Pseudocumolsulfamids zwischen 173 bis 175° statt.

Der größte Theil des Pseudocumols läßt sich übrigens aus dem Theercumol auch abscheiden mit Umgehung des Sulfamids in Folge des ausgezeichneten Krystallisationsvermögens der Pseudocumolsulfosäure. Diese kann leicht rein erhalten werden und liefert dann bei der Zersetzung mit Salzsäure unmittelbar reines Pseudocumol.

Armstrong<sup>1)</sup> benutzt die ungleiche Stabilität der Sulfosäuren des Mesitylens und Pseudocumols zur Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe. Die erstere wird durch Salzsäure schon bei 100° in einer Stunde zersetzt; die letztere bedarf einer ein- bis zweistündigen Erhitzung auf 140 bis 150°.

Bei der Destillation des Camphers mit schmelzendem Chlorzink entsteht ein „Cumol“, welches anscheinend ebenso wie das Theercumol eine Mischung von Mesitylen und Pseudocumol ist<sup>2)</sup>.

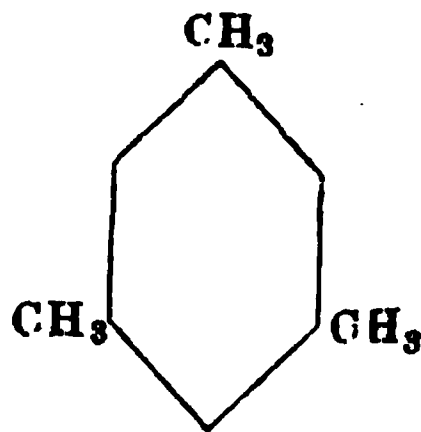
Mesitylen, (1, 3, 5) C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, wurde von Kane<sup>3)</sup> entdeckt, welcher es durch Destillation von Aceton mit Schwefelsäure erhielt. Diese Bildung ist für die theoretische Chemie vom allerhöchsten Interesse, weil sie einen einfachen

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1697. — <sup>2)</sup> Fittig, Siebig's Annalen 145, 129; 151, 292. — <sup>3)</sup> Berzelius, Jahresber. 1839, 479.

Uebergang von den Körpern der Fettreihe zu den aromatischen Verbindungen darstellt. Sie erfolgt nach der Gleichung:



Auch aus Phoron und Mesityloxid<sup>1)</sup>, zwei Condensationsproducten des Acetons, welche aus diesem durch Einwirkung von Salzsäure erhalten werden, sowie aus Allylen<sup>2)</sup>, entsteht durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure Mesitylen. Das Mesitylen ist nach Kane zuerst näher von Cahours<sup>3)</sup> und von Hofmann<sup>4)</sup> untersucht worden, in neuerer Zeit sehr eingehend von Fittig und seinen Schülern<sup>5)</sup>. Die durch die obige Formel angedeutete symmetrische Structur, welche schon aus seiner Bildungsweise mit Wahrscheinlichkeit zu schließen war<sup>6)</sup>, und welche durch das Schema



ihren Ausdruck findet, wurde nach einem sehr sinnreichen Verfahren durch Ladenburg<sup>7)</sup> bewiesen.

Die Abscheidung und Reindarstellung des Mesitylens aus dem Steinkohlentheeröl wurde bereits oben besprochen. Es bildet eine farblose, bei 163° siedende Flüssigkeit. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure giebt es Mesitylensäure,



Werden diese beiden Säuren noch weiter mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt, so entsteht die Trimesinsäure,  $\text{C}_6 \text{H}_3 (\text{COOH})_3$ . Letztere entsteht neben Uvitinsäure auch direct bei der Oxydation des Mesitylens mit Kaliumpermanganat. Durch Erhitzen mit Jodphosphonium auf 280° geht das Mesitylen in Hexahydromesitylen,  $\text{C}_9 \text{H}_{18}$ , über<sup>8)</sup>.

Monochlormesitylen,  $\text{C}_6 \text{H}_2 \text{Cl} (\text{CH}_3)_3$ . Farblose, bei — 20° nicht erstarrende Flüssigkeit. Siedepunkt 204 bis 206°.

Dichlormesitylen,  $\text{C}_6 \text{HCl}_2 (\text{CH}_3)_3$ , krystallisirt in Prismen; schmilzt bei 59°; siedet bei 243 bis 244°.

<sup>1)</sup> Claisen, Ber. d. d. Chem. Ges. 1874, 1168. — <sup>2)</sup> Fittig und Schroe, Ber. d. d. Chem. Ges. 1875, 17, 367. — <sup>3)</sup> Liebig's Annalen 69, 244. — <sup>4)</sup> Ibid. 71, 121. — <sup>5)</sup> Liebig's Annalen 141, 129; 147, 1, 42, 292; 150, 323. Holtmeyer, Jahresber. d. Chem. 1867, 708. — <sup>6)</sup> Diese Vermuthung wurde zuerst von Baeyer ausgesprochen (Liebig's Annalen 140, 306). — <sup>7)</sup> Liebig's Annalen 179, 163. — <sup>8)</sup> Baeyer, Liebig's Annalen 155, 266.

Metanitrilan übergehen. Nach den nicht ganz deutlichen Angaben scheint es, daß man die letzteren durch Umkrystallisation aus Benzol oder Wasser trennen kann. — Werden aber alle drei Nitraniline aus Wasser umkrystallisirt, so erhält man schließlich eine constant bei 94° schmelzende Mischung der Para- und Meta-Verbindung. — Ortho- und Paranitrilan kann man auch erhalten, indem man zunächst Acetanilid durch Salpetersäure in eine Mischung von Ortho- und Paranitracetanilid,  $C_6H_4(NO_2)NH(C_2H_3O)$ , überführt<sup>1)</sup>. Das letztere entsteht dabei als Hauptproduct, aber die Menge der Orthoverbindung wächst mit der Stärke der angewandten Säure, deren Dichte 1,465 nicht überschreiten darf, da sich anderenfalls die Mischung selbst unter 0° entzündet. Man verfährt folgendermaßen: 20 g durch Eis gekühlter Salpetersäure von 1,464 bis 1,465 specif. Gew., die von niederen Oxyden des Stickstoffs frei ist, versetzt man auf einmal mit je 6 g gepulvertem Acetanilid, gießt das Product nach Beendigung der heftigen Reaction zu gepulvertem Eis, filtrirt möglichst rasch ab, wäscht mit eiskaltem Wasser nach und trägt rasch in überschüssige concentrirte Kalilauge ein. Das so erhaltene Gemenge der beiden Nitraniline wird dann durch Destilliren mit überhitztem Wasserdampfe getrennt. — Auch durch partielle Reduction der Dinitrobenzole können die Nitraniline dargestellt werden, am besten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit etwas concentrirtem Ammoniak versetzte alkoholische Lösung; ferner durch Erhitzen von Chlor-, Brom- oder Jodnitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak:



Endlich in gleicher Weise aus den Methyl- oder Aethyläthern der Nitrophenole (Nitroanisole), z. B.:



Orthonitrilan, (1,2)  $C_6H_4(NO_2)NH_2$ <sup>3)</sup>. Es kann außer nach den angegebenen Methoden auch durch zweistündiges Erhitzen von Orthodinitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak auf 100 bis 110° erhalten werden, wobei die eine Nitrogruppe durch  $NH_2$  ersetzt wird und als Ammoniumnitrit austritt<sup>4)</sup>:



Die Reaction findet sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, braucht aber dann lange Zeit (z. B. 10 Wochen).

Das Orthonitrilan bildet lange, orangegelbe Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leichter löslich sind, als die beiden Isomeren. — Schmelzpunkt 71,5°. In kleinen Mengen verflüchtigt es sich unzersezt. Mit Säuren bildet es deutlich gelb gefärbte Salze von geringer Beständigkeit; die Lösung in concentrirter Salzsäure giebt beim freiwilligen Verdunsten lange, gelbliche Nadeln des Chlorhydrates;

<sup>1)</sup> Rörner, Jahresbericht d. Chemie 1875, 344. — <sup>2)</sup> Salkowski, Ber. d. d. Chem. Ges. 1873, 140. — <sup>3)</sup> Walder und Zinde, Ber. d. d. Chem. Ges. 1872, 114. Rinne und Zinde, ibid. 1874, 1372. Rörner l. c. Hüner und Frerichs, l. c. — <sup>4)</sup> Laubenheimer, Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1155.

das Nitrat krystallisirt beim vorsichtigen Verdunsten der Lösung in kleinen, gelben Nadeln.

**Metanitranilin**, (1,3)  $C_6H_4(NO_2)NH_2$ , ist die S. 273 als  $\beta$ -Nitranilin beschriebene Verbindung. Der Schmelzpunkt ist nach neueren sorgfältigen Untersuchungen 109 bis 110°.

**Paranitranilin**, (1,4)  $C_6H_4(NO_2)NH_2$ , S. 273 als  $\alpha$ -Nitranilin beschrieben. Nach genauerer Bestimmung ist der Schmelzpunkt 146°.

**Dinitraniline**. Es sind zwei isomere Dinitraniline bekannt, welche in ganz analoger Weise gebildet werden, wie die Mononitroderivate.

$\alpha$ -Dinitranilin,  $C_6H_3 \cdot N^2O_2 \cdot N^4O_2 \cdot N^1H_2$ , entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Dinitrochlor-<sup>1)</sup> oder Dinitrobrombenzol<sup>2)</sup>; ferner durch Zersetzung des Dinitroanisols mittelst desselben Reagens<sup>3)</sup> und durch Spaltung des Dinitroacetanilids mittelst alkoholischen Kalis<sup>4)</sup>. — Das  $\alpha$ -Dinitranilin ist der S. 274 besprochene Körper. Der Schmelzpunkt liegt nach den neueren Arbeiten bei 175° (Fittig giebt ihn in seinem Grundriß der organischen Chemie, X. Aufl. 1877, S. 358, zu 182 bis 183° an).

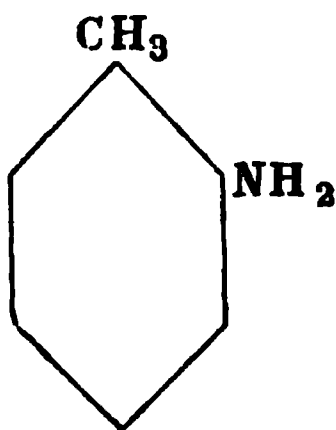
$\beta$ -Dinitranilin,  $C_6H_3 \cdot N^1H_2 \cdot N^2O_2 \cdot N^6O_2$ , wurde zuerst von Salkowski und Rehs<sup>5)</sup> durch mehrstündiges Erhitzen des entsprechenden Dinitroanisols mit wässerigem Ammoniak auf 130° dargestellt. Körner<sup>6)</sup> erhielt es durch Einwirkung von Ammoniak auf Dinitrojobbenzol. — Es krystallisirt aus Alkohol in langen, dunkelgelben Nadeln, schmilzt bei 138° und sublimirt in kleinen, glänzenden, irisirenden Blättchen.

**Trinitranilin, Pikramid**,  $C_6H_2(NO_2)_3NH_2$ , wurde zuerst von Pisani<sup>7)</sup> durch Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf Trinitrochlorbenzol (Pikrylchlorid, erhalten aus Pikrinsäure und Phosphorpentachlorid) dargestellt. Es ist unlöslich in kaltem und siedendem Wasser, von Aether und kaltem Alkohol wird es wenig, von siedendem Alkohol leicht gelöst, desgleichen von Eisessig. Aus ersterem krystallisirt es in langen, gerieften, orangerothern Nadeln; aus letzterem in dicken, gelben Platten mit blauem Flächenschimmer. Es schmilzt nach Clemm<sup>8)</sup> bei 179 bis 180°, nach Liebermann und Palm<sup>9)</sup> bei 188°; Fittig (Lehrb. X. Aufl. 358) giebt den Schmelzpunkt zu 186° an.

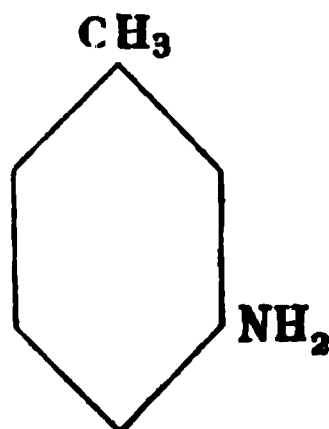
1) Engelhardt und Ratschinoff, Jahresber. d. Chemie 1870, 520. Clemm, Ber. d. d. chem. Ges. 1870, 126. — 2) Clemm, l. c. — 3) Salkowski, Ber. d. d. chem. Ges. 1872, 872; 1873, 139. — 4) Rudnew, Jahresber. d. Chem. 1871, 708. — 5) Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 370. — 6) Jahresber. d. Chem. 1875, 345. — 7) Siebig's Annalen 92, 326. — 8) Ber. d. d. chem. Ges. 1870, 126. — 9) Ibid. 1875, 378.

## Toluidine.

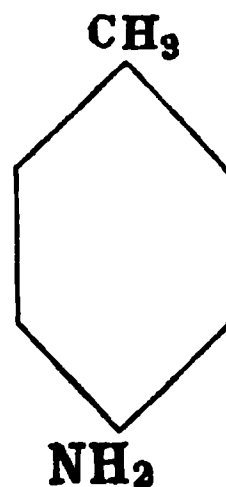
Das Toluidin oder Amidotoluol,  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow CH_3 \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$ , ist ein zweifach substituirtes Benzol und es muß nach der Kekulé'schen Theorie der aromatischen Verbindungen (s. o. Kohlenwasserstoffe) in drei isomeren Modificationen vorhanden sein, welche sich durch die relative Stellung der Methyl- und der Amidogruppe von einander unterscheiden. Sie können durch die folgenden Schemata dargestellt werden, in welchen das Sechseck den bekannten, aus 6 Atomen Kohlenstoff bestehenden Benzolring bedeutet:



Orthotoluidin  
(1,2) = (1,6)



Metatoluidin  
(1,3) = (1,5)



Paratoluidin  
(1,4)

Zwei dieser drei Isomeren sind schon seit längerer Zeit bekannt. Sie bilden die beiden Hauptbestandtheile des käuflichen Toluidins: das in größerer Menge darin enthaltene feste Toluidin ist die Paraverbindung; die in etwas geringerer Menge im Handelsproduct anwesende flüssige Base, welche von ihrem Entdecker Rosenstiehl mit dem Namen Pseudotoluidin belegt wurde, ist die Orthoverbindung. Das Metatoluidin ist zuerst, und zwar auf einem Umwege, von Beilstein und Kuhlberg dargestellt worden; in allerjüngster Zeit sind auch von diesem Körper kleine Mengen in dem Toluidin des Handels entdeckt worden.

Das Ortho- und Paratoluidin ist in einer früheren Lieferung (S. 275 ff.) bereits beschrieben worden. Aus neueren Arbeiten ist hier Folgendes nachzutragen.

Zur Trennung des Ortho- und Paratoluidins empfiehlt K. Bindschedler<sup>1)</sup> die folgende Methode:

Man löst in 25 Liter kochendem Wasser 2500 g Oxalsäure, setzt 6 Liter concentrirte Salzsäure (20 Bé.) zu und gießt langsam 10 kg käufliches Toluidin ein, erhitzt nochmals zum Kochen, läßt unter beständigem Umrühren auf 60° erkalten und filtrirt rasch den krystallinischen Niederschlag ab. Der Niederschlag, gepreßt und mit etwas Wasser gewaschen, giebt durch Zersetzen mit Natronlauge und Destillation krystallisirtes Toluidin. Zu dem erkalteten Filtrat setzt man

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 448.



unter Umrühren weitere 2 kg Oxalsäure, wodurch der krystallinische Niederschlag vermehrt wird; derselbe besteht aus einem Gemisch von Ortho- und Paratoluidinoxalat; als sehr reich an der Paraverbindung dient er bei einer neuen Operation für Darstellung des letzteren. Ist die Flüssigkeit vollständig erkaltet, so wird nach heftigem Umrühren eine Probe derselben filtrirt. Siebt diese auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Oxalsäurelösung beim Schütteln durchaus keine Abscheidung mehr, so wird die ganze Menge der Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat mit Natronlauge destillirt und das vom Wasser abgehobene ölige Destillat rectificirt.

Das so erhaltene, technisch reine Orthotoluidin kann nur Spuren von Anilin und höchstens sehr geringe Mengen von Paratoluidin enthalten. — Das Verfahren kann auch bei Verarbeitung kleinerer Mengen, z. B. 200 g Aniline lourde, angewendet werden.

Schab<sup>1)</sup> verfährt zur Abscheidung des Orthotoluidins aus käuflichem Anilin in folgender Weise:

10 Pfund des Rohproductes werden mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. in Nitrat verwandelt, die heiße Lösung wird kalt gerührt, das Krystallmehl abfiltrirt und stark gepreßt. Der Preßkuchen wird in soviel kochendem Wasser gelöst, daß die heiße Lösung 1,1 specif. Gew. zeigt; dann rührt man kalt, filtrirt und preßt die Krystalle. Letztere werden nun in soviel kochendem Wasser gelöst, daß die heiße Lösung 1,075 specif. Gew. zeigt, dann kalt gerührt und die Krystalle gepreßt. — Dieser Preßkuchen wird wieder in kochendem Wasser gelöst, auf 1,05 specif. Gew. gebracht, kalt gerührt und die Krystalle gepreßt.

Der zuletzt erhaltene Preßkuchen liefert bei Zersetzung mit Aegnatron und Rectification ein Del, das hauptsächlich nur noch mit höher siedenden Basen verunreinigt ist. Zu ihrer Abscheidung verwandelt man das Del mit Salzsäure von 20 Proc. in das Chlorid, rührt kalt und zieht die Mutterlauge mit der Bunsen'schen Pumpe ab. Die erhaltenen Krystalle werden dann noch zweimal in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, jedesmal kalt gerührt und die Mutterlauge abgesaugt. — Nach der Zersetzung der zuletzt erhaltenen Krystalle mit Aegnatron resultirt reines Orthotoluidin.

Zur quantitativen Bestimmung des Paratoluidins neben Orthotoluidin benutzt Rosenstiehl<sup>2)</sup> die Schwerlöslichkeit des sauren Oxalates der ersteren Base in alkoholfreiem Aether (bei 15° in 6660 Thln.). Man löst 0,2 g des Basengemenges in 80 g Aether und fügt aus einer Burette eine ätherische Oxalsäurelösung (1,062 g Oxalsäure in 250 ccm Aether)<sup>3)</sup> so lange hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Jedes verbrauchte Cubiccentimeter Oxalsäure zeigt 0,005 g Paratoluidin an. — Lorenz<sup>4)</sup> findet, daß bei dieser Methode der Endpunkt besser zu erkennen ist, wenn man ein Stückchen blaues Lackmuspapier in die Flüssigkeit wirft. Es tritt Rothfärbung ein, sobald alles Paratoluidin als Oxalat gefällt ist; die dann noch zugesetzte Oxalsäure bildet in Aether lösliches

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 1361. — <sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. 26, 249; in einer anderen Form Dingler's polyt. Journ. 204, 326. — <sup>3)</sup> Es wird wegen der Flüchtigkeit des Aethers besonderer Vorrichtungen bedürfen, um den Titer dieser Lösung constant zu erhalten. — <sup>4)</sup> Liebig's Annalen 172, 190.

oxalsaures Orthotoluidin, welches Lackmuspapier röthet. — Noch genauer wird die Bestimmung, wenn zur ätherischen Lösung der Basen mehr Oxalsäurelösung gesetzt wird, als zur Umwandlung beider in Oxalate erforderlich ist. Man filtrirt vom ausgeschiedenen oxalsauren Paratoluidin, wäscht den Niederschlag mit etwas Aether nach, verdunstet das Filtrat, löst den Rückstand in wenig Wasser und titrirt nach Zusatz von Lackmustrinctur mit  $\frac{1}{10}$  Normalnatronlauge die überschüssige Oxalsäure zusammen mit dem sauer reagirenden oxalsauren Orthotoluidin. Die Differenz zwischen der jetzt verbrauchten Anzahl von Cubiccentimetern und der anfangs hinzugesetzten Menge Oxalsäure ergiebt mit 0,005 multiplicirt die Menge des vorhandenen Paratoluidins.

Orthotoluidin (Pseudotoluidin). Ueber die Löslichkeit seiner Salze etc. sind von Beilstein und Ruhlberg<sup>1)</sup> Angaben gemacht worden. Die in Nadeln krystallisirende Acetylverbindung,  $C_7H_7 \cdot NH(C_2H_3O)$ , schmilzt bei  $107^\circ$  und siedet bei  $296^\circ$ . Das Orthotoluidin läßt sich, selbst in sehr kleiner Menge, scharf erkennen, indem man 1 g des fraglichen Basengemisches in Aether löst, ein gleiches Volumen Wasser und dann allmählig 5 ccm Chlorkalklösung hinzufügt. Ist das Alkaloïd anilinhalzig, so färbt sich die wässerige Schicht violett. Man hebt nun die Aetherschicht ab, gießt Wasser und einen Tropfen Säure dazu und schüttelt, wobei eine prachtvolle intensive Rothfärbung, ähnlich der des Kaliumpermanganats, entsteht. Anilin und Paratoluidin zeigen diese Reaction nicht. — Eine sehr empfindliche Reaction auf Orthotoluidin, welches dasselbe scharf von seinen Isomeren unterscheidet, gründet sich auf sein Verhalten zu Eisenchlorid bei Gegenwart von etwas Paradiamidotoluol, wobei eine prachtvoll grüne Färbung auftritt. In einer Lösung von 1:10 000 ist die Färbung noch ziemlich intensiv, bei 1:100 000 noch eben sichtbar. Sämmtliche Aniline des Handels, auch das aus Indigo, zeigen die Reaction<sup>2)</sup>.

Metatoluidin wurde zuerst von Beilstein und Ruhlberg<sup>3)</sup> dargestellt durch Reduction des Metanitrotoluols,  $(1,3)C_6H_4(NO_2)CH_3$ , mit Zinn und Salzsäure. Dieses erhielten sie, indem sie die Acetylverbindung des festen Paratoluidins nitrirten; dann die Acetylgruppe entfernten und schließlich aus dem so erhaltenen Nitrotoluidin nach dem Verfahren von Griess auch die Amidogruppe eliminirten. Die eingetretene Nitrogruppe nimmt hierbei zu der Methylgruppe die Metastellung ein. — Man verfährt in folgender Weise: Man trägt Acetparatoluid (s. o.) in kleinen Antheilen in gut gekühlte Salpetersäure von 1,475 specif. Gewicht ein, bis keine weitere Einwirkung mehr stattfindet, und gießt die Flüssigkeit in Schnee, wäscht den Niederschlag mit Wasser und krystallisirt wiederholt aus heißem Wasser. Man erhält dann das Nitroacetparatoluid in prächtig citronengelben, bei  $92^\circ$  schmelzenden Nadeln. Durch Behandeln mit weingeistigem Kali in der Wärme, Füllen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist wird

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 156, 66. — <sup>2)</sup> Niekki, Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1158. — <sup>3)</sup> Liebig's Annalen 156, 66. (Beilstein u. Ruhlberg bezeichneten die Metaverbindung als Ortho-, die Orthoverbindung als Metatoluidin.)

aus jenem das Nitrotoluidin,  $C_6H_3(NO_2)(NH_2)CH_3$ , bereitet, kleine rothe Säulen, die bei  $114^\circ$  schmelzen. Sie werden durch salpetrige Säure in die Diazoverbindung und diese durch Alkohol (s. Azofarbstoffe) in das Metanitrotoluol,  $C_6H_4(NO_2)CH_3$ , verwandelt.

Kleine Mengen von Metatoluidin haben Monnet, Reverdin und Mölling kürzlich auch im technischen Toluidin nachgewiesen<sup>1)</sup>.

In aller neuester Zeit hat Widmann<sup>2)</sup> das Metatoluidin aus Metanitrobenzaldehyd dargestellt durch Ueberführen desselben mittelst  $PCl_5$  in Metanitrobenzalchlorid,  $C_6H_4(NO_2)CHCl_2$ , Reduciren des letzteren zu  $C_6H_4(NH_2)CHCl_2$  und Eliminirung des Chlors durch Wasserstoff nascens. Die Reaction soll fast quantitativ verlaufen.

Das Metatoluidin<sup>3)</sup> ist ein farbloses Del, das beim Aufbewahren an der Luft dunkler wird und verharzt. Es erstarrt bei  $-13^\circ$  nicht; siedet bei  $197^\circ$ . Sein specifisches Gewicht ist bei  $25^\circ$  0,998.

Die Salze des Metatoluidins nehmen leicht eine röthliche Färbung an; sie besitzen saure Reaction, während die freie Base nicht auf Lackmus reagirt.

Schwefelsaures Metatoluidin,  $(C_7H_9N)_2H_2SO_4$ , bildet schwach röthlich gefärbte, durchsichtige, strahlig gruppirte, lange, spröde Nadeln, nicht in Aether, schwer in Weingeist, leichter in Wasser löslich (bei  $14^\circ$ : 6,25 Thle. Salz in 100 Thln. Wasser).

Salpetersaures Metatoluidin,  $C_7H_9N.HNO_3$ , bildet bei langsamer Krystallisation große, dicke, rhombische Tafeln von blaßrother Farbe, schwer in Aether, sehr leicht in Weingeist, weniger leicht in Wasser löslich und damit häufig übersättigte Lösungen bildend (100 Thle. Wasser lösen bei  $15,5^\circ$  16,42 Thle. Salz).

Salzsaures Metatoluidin,  $C_7H_9N.HCl$ , krystallisirt aus der sehr concentrirten wässerigen Lösung in rosettförmig gruppirten, dünnen Blättchen, aus Weingeist in blaßrothen, dünnen Schuppen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet damit sehr leicht übersättigte Lösungen, die dann noch große Mengen der freien Base zur klaren Flüssigkeit auflösen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $12^\circ$  96,30 Thle. Salz.

Saures Oxalat,  $C_7H_9N.C_2H_2O_4$ . Feine, seidenglänzende, zu großen Warzen vereinigte Nadeln, die sehr leicht röthlich werden und sich in Wasser, Weingeist und Aether schwer lösen. (2,65 Thle. in 100 Thln. Wasser von  $13^\circ$ ; 1,77 Thle. Salz in 100 Thln. Weingeist von 94 Vol.-Proc. von  $15^\circ$ ; 0,130 Thle. Salz in 100 Thln. Aether bei  $15^\circ$ .)

Zweidrittelsaures Oxalat,  $(C_7H_9N)_3.(C_2H_2O_4)_2$ , scheidet sich beim Erwärmen der Lösung des sauren Salzes mit Metatoluidin aus dem warmen Filtrat in harten, über einander geschobenen, rhombischen Blättchen ab. — In Wasser, Alkohol und Aether noch schwerer löslich als das vorige.

Neutrales Oxalat,  $(C_7H_9N)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$  (?), scheidet sich beim Vermischen warmer Lösungen von Oxalsäure und stark überschüssigem Metatoluidin in starkem Weingeist beim Erkalten in zarten rhombischen Blättchen so reich-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 443. — 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 676. —

3) Beilstein und Kuhlberg l. c. Lorenz, Liebig's Annalen 172, 177.

lich ab, daß die Flüssigkeit gallertartig geseht. Sie gleichen dem Cholesterin und sind sehr unbeständig; wird z. B. von der, überschüssiges Metatoluidin enthaltenden weingeistigen Lösung ein Theil des Weingeistes abdestillirt, so scheidet sich das  $\frac{2}{3}$  saure Salz ab.

Acetmetatoluid,  $C_6H_4.NH(C_2H_3O).CH_3$ , entsteht durch Einwirkung von Chloracetyl auf Metatoluidin. Krystallisirt in Büscheln, schmilzt bei  $65,5^\circ$  und siedet bei  $303^\circ$ .

Paratoluidin, der Hauptbestandtheil des käuflichen Toluidins, früher einfach Toluidin genannt. Es entsteht synthetisch durch „Atomwanderung im Molekül“ (s. d.), wenn salzsaures Methylanilin in geschlossenen Gefäßen auf  $350^\circ$  erhitzt wird<sup>1)</sup>. Auch über die Salze dieser Base haben Beilstein und Ruhlberg (l. c.) nähere Angaben gemacht. — Mit Chloralkali erzeugt es keine farbige Reaction; mit Chloracetyl giebt es das gut krystallisirende, bei  $145^\circ$  schmelzende und bei  $306^\circ$  siedende Acetparatoluid,  $C_7H_7.NH(C_2H_3O)$ .

### Nitrierte Toluidine.

Mononitrotoluidine können erhalten werden durch Nitriren der drei Acettoluide und Zersetzen der gebildeten Nitroacettoluide durch Alkalien; oder durch partielle Reduction der Dinitrotoluole. Im ersteren Falle ergiebt sich die Stellung der Amidogruppe zur Methylgruppe aus der Bildungsweise: der Nitrokörper ist ein Derivat desjenigen Toluidins, aus dessen Acetylverbindung er bereitet wurde. Im letzteren Falle muß die gegenseitige Stellung der Amido- und der Nitrogruppe besonders ermittelt werden.

Nitroorthotoluidin,  $C_6H_3.CH_3.NH_2.NO_2$  oder  $C_6H_3CH_3.NH_2.NH_2$ <sup>2)</sup>. Acetorthotoluid,  $C_6H_4.CH_3.NH(C_2H_3O)$ , giebt durch allmähliges Eintragen in gut gekühlte Salpetersäure von  $45^\circ$  B., Fällen mit Schnee und Krystallisiren des mit Wasser gewaschenen Productes aus Alkohol ein bei  $196$  bis  $197^\circ$  schmelzendes Nitroacetorthotoluid. Dieses wird durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit der theoretischen Menge alkoholischer Kalilauge in Essigsäure und das entsprechende Nitrotoluidin zerlegt.

Das Nitroorthotoluidin krystallisirt aus kochendem Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, in citronengelben kleinen Nadeln, die nach dem Trocknen eine verfilzte Masse bilden. In Alkohol ist es leicht löslich. Basische Eigenschaften besitzt es nicht: aus der heißen Lösung in verdünnter Salpetersäure krystallisirt das freie Nitrotoluidin in langen, flachen, glänzenden, gelben Nadeln. Schmelzpunkt  $127$  bis  $128^\circ$ . [Nach Ladenburg<sup>3)</sup>  $129$  bis  $130,5^\circ$ . Uebrigens scheint sich bei der Nitrirung des Acetorthotoluids noch eine isomere Verbindung zu bilden.]

<sup>1)</sup> Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. 1872, 720. — <sup>2)</sup> Beilstein und Ruhlberg, Siebig's Annalen 158, 341. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1652.

Nitrometatoluidin,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{3}{NH_2}$  <sup>1)</sup>, erhalten aus Acetmetatoluid wie das vorige aus der Orthoverbindung. Das Nitroacetmetatoluid bildet kleine, gelbe Würfel oder rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 101 bis 102°. Das Nitrometatoluidin bildet, aus Wasser krystallisirt, safrangelbe, lange, feine Nadeln, welche sich in Säuren lösen und daraus durch Ammoniak gefällt werden. Die Salze sind sehr wenig beständig. — Die Basis schmilzt bei 133 bis 134°.

**Nitroparatoluidin.** Es sind zwei Nitroderivate des Paratoluidins bekannt:

I.  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{4}{NH_2}$  <sup>2)</sup> wird, wie die beiden vorigen, aus Acetparatoluid dargestellt. Die Nitrirung soll leichter als nach der von Beilstein und Kuhlberg befolgten Methode vor sich gehen, wenn sie in essigsaurer Lösung ausgeführt wird <sup>3)</sup>. Das Nitroacetparatoluid bildet citronengelbe, glänzende, bei 92° schmelzende Nadeln. — Das daraus erhaltene Nitrotoluidin krystallisirt aus Weingeist in kleinen rothen Nadeln, die bei 114° schmelzen. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich und verdichtet sich zu rothen, aus Krystallnadeln bestehenden Flocken. — Reibe <sup>4)</sup> stellte denselben Körper dar durch Nitriren von Benzoylparatoluid,  $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH(C_7H_5O)$ . Dabei entsteht eine Mono- und eine Dinitroverbindung, welche sich durch alkoholisch alkalische Lösung trennen lassen (die Mononitroverbindung krystallisirt daraus, während die Dinitroverbindung gelöst bleibt). Das Nitrobenzoylparatoluid zerfällt durch Erhitzen mit Salzsäure in Benzoësäure und Nitroparatoluidin. — Auch Friederici <sup>5)</sup> untersuchte die Verbindung. Während Beilstein und Kuhlberg angaben, daß sie keine basischen Eigenschaften besitzt, stellte Friederici ein Chlorhydrat,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2, HCl$ , und ein Nitrat,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2, HNO_3$ , dar. Ersteres schießt aus der heißen Lösung der Base in mäßig concentrirter Salzsäure in hellgelben gut ausgebildeten Prismen an, wird aber durch Wasser augenblicklich in Nitrotoluidin und Salzsäure gespalten. Das Nitrat bildet sechsseitige, stark glänzende, hellgelbe Täfelchen, welche ebenfalls durch Wasser leicht zersezt werden.

2.  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{4}{NH_2}$  <sup>6)</sup> entsteht durch Reduction des bei 71° schmelzenden Dinitrotoluols mit Schwefelammonium. Man übergießt das Dinitrotoluol mit Weingeist, fügt etwas concentrirtes Ammoniak hinzu und leitet in die abgekühlte Flüssigkeit unter häufigem Umschütteln Schwefelwasserstoff. Nach mehreren Stunden leitet man nochmals Schwefelwasserstoff ein, und fällt endlich, sobald keine weitere Einwirkung mehr sichtbar, mit Wasser. Das gefällte Nitrotoluidin löst man in verdünnter Säure, fällt es wieder durch Ammoniak und krystallisirt es aus siedendem Wasser um. Es bildet dann breite, glänzende, gelbe

<sup>1)</sup> Beilstein und Kuhlberg, Jahresb. d. Chemie 1871, 712. — <sup>2)</sup> Beilstein und Kuhlberg, Siebig's Annalen 155, 23. — <sup>3)</sup> Ladenburg, Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 591. Anmerkung. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1875, 875. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1971. — <sup>6)</sup> Beilstein und Kuhlberg, Siebig's Annalen 155, 14.

Nadeln und schmilzt bei  $77,5^{\circ}$ . In kaltem Alkohol löst es sich ziemlich leicht, sehr leicht in siedendem. Mit Säuren giebt es gut krystallisirende Salze:

Nitrat,  $C_7H_6 \cdot NO_2 \cdot NH_2$ ,  $HNO_3$ , kleine, gelbliche, glänzende Blättchen, welche bei  $185^{\circ}$  unter Bräunung schmelzen.

Chlorhydrat,  $C_7H_6 \cdot NO_2 \cdot NH_2$ ,  $HCl$ , gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln. In heißem Wasser sehr leicht löslich. Schmelzpunkt  $220^{\circ}$ .

Sulfat,  $(C_7H_6 \cdot NO_2 \cdot NH_2)_2 H_2SO_4 + 2H_2O$ . Fleischfarbene, sehr feine, sternförmig gruppirte Nadeln. In kochendem Wasser sehr leicht, in kaltem schwerer löslich.

Ein fünftes Nitrotoluidin, bei dem es aber noch zweifelhaft ist, von welchem Toluidin es sich ableitet, stellte Cunerth<sup>1)</sup> dar, indem er flüssiges Dinitrotoluol (s. d.) in starkem Weingeiste löste, concentrirtes Ammoniak hinzufügte und anhaltend Schwefelwasserstoff einleitete. Dabei entstehen zwei isomere Nitrotoluidine, welche mittelst Chlorbenzoyl in die gut krystallisirenden Benzoyltoluide übergeführt werden. Diese lassen sich durch Krystallisation aus Alkohol trennen. Das eine schmilzt bei  $145$  bis  $146^{\circ}$ , das andere bei  $168^{\circ}$ ; es leitet sich von dem bei  $77,5^{\circ}$  schmelzenden Nitroparatoluidin ab.

Die bei  $145$  bis  $146^{\circ}$  schmelzende Verbindung liefert durch Zersetzung mit der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilösung oder besser durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf  $150^{\circ}$  das entsprechende Nitrotoluidin. Dasselbe krystallisirt in langen, hellgelben, concentrisch gruppirten Nadeln, die schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich sind. Schmelzpunkt  $94,5^{\circ}$ . — Seine Salze sind sehr unbeständig. — Die Nitrogruppe steht zum Methyl in der Stellung 1,2; die Stellung der Amidgruppe ist noch nicht ermittelt.

Dinitrotoluidin. Es ist bis jetzt nur ein zweifach nitriertes Toluidin bekannt, das

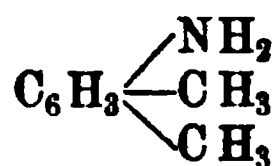
Dinitroparatoluidin,  $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3 \cdot NH_2$ . Zu seiner Darstellung wird Paraacettoluid<sup>2)</sup>,  $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH(C_2H_3O)$ , in kleinen Portionen in gut gekühlte Salpetersäure von  $49^{\circ}$  B. eingetragen, mit Schnee gefällt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Dinitroacettoluid,  $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3 \cdot NH(C_2H_3O)$ , bildet lange, blaßgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $190,5$  (nach Friederici  $195$ ). Durch kurzes Kochen mit der nöthigen Menge alkoholischen Kalis wird die Acetylgruppe abgespalten und Dinitroparatoluidin erhalten, welches mit Wasser gefällt und durch Umkrystallisiren aus Benzol und schließlich aus siedendem Schwefelkohlenstoff gereinigt wird. — Reibe<sup>3)</sup> erhielt denselben Körper aus Dinitrobenzoylparatoluid,  $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3 \cdot NH(C_7H_5O)$

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 172, 228. — <sup>2)</sup> Beilstein und Ruhlberg, Liebig's Annalen 158, 341. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1875, 875.

(s. o. Nitroparatoluidin). — Friederici <sup>1)</sup> desgleichen aus Dinitrotrichloracetparatoluid,  $C_6H_2(NO_2)_2CH_3NH(C_2Cl_3O)$ . — Endlich kann er nach Tiemann <sup>2)</sup> erhalten werden durch Reduction von Trinitrotoluol mit starkem Schwefelammonium. Dabei bildet sich gleichzeitig Nitrodiamidotoluol,  $C_6H_2NO_2.CH_3(NH_2)_2$  (Nitrotoluylendiamin). — Das Dinitroparatoluidin bildet kleine, gelbe Nadeln, welche in Alkohol, selbst siedendem, schwer löslich, in Aether so gut wie unlöslich sind. Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen es leichter. Es schmilzt bei  $168^\circ$  und läßt sich in kleinen Mengen unzersezt sublimiren. — In heißer, concentrirter Salzsäure ist es löslich, wird aber daraus durch Wasser gefällt <sup>3)</sup>.

## Xylidine.

Die Theorie läßt die Existenz von sechs verschiedenen Verbindungen der Formel



voraussehen. Da nun, wie wir sahen, alle drei isomeren Dimethylbenzole im Theeröle enthalten sind, so wäre es möglich, daß bei der Nitrirung und Amidirung derselben auch die sechs denkbaren Amidoxyle gebildet würden. Bisher ist nun eine so große Anzahl der genannten isomeren Verbindungen noch nicht bekannt geworden; aber es scheint festzustehen, daß bei der Nitrirung und Amidirung des rohen Theerxylols mindestens drei isomere Xylidine entstehen, welche sich von den drei Xylole ableiten, während ein viertes Xylidin auf einem Umwege erhalten werden kann.

Orthoxylidin wurde von Wroblewsky <sup>4)</sup> aus dem rohen Xylidin des Steinkohlenxylols abgetrennt, indem er dieses durch Erwärmen mit Eisessig acetylrte. Das erhaltene Gemisch von isomeren Acetylxylididen soll sich durch fractionirte Destillation in das unter  $310^\circ$  übergehende Acetylderivat des Orthoxylidins und das über dieser Temperatur siedende entsprechende Derivat des Metaxylidins zerlegen lassen. Das aus dem ersteren abgetrennte Orthoxylidin ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt und einen dem Anilin ähnlichen Geruch besitzt. Es siedet bei  $215^\circ$  und wird bei  $-20^\circ$  nicht fest. Die Salze krystallisiren gut.

Chlorhydrat,  $C_6H_5NH_2.HCl + \frac{1}{2}H_2O$ , bildet leicht lösliche, große Tafeln. Es läßt sich wie Salmiak sublimiren und wird aus der wässerigen Lösung durch starke Salzsäure niedergeschlagen.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1976. — <sup>2)</sup> Ibid. 1870, 217. — <sup>3)</sup> Nach einer, während des Druckes erschienenen Mittheilung von Beilstein (Ber. d. d. Chem. Ges. 1880, 242) sind die beiden Dinitroparatoluidine aus Paraacetoluid und aus Trinitrotoluol, trotz ihres gleichen Schmelzpunktes, nicht identisch, sondern verschieden. —

<sup>4)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 1226.

Nitrat,  $C_8H_9NH_2 \cdot HNO_3$ . Große, rhombische Tafeln von leichter rosa Farbe.

Saures Sulfat,  $C_8H_9NH_2 \cdot H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Große, weiße, leicht lösliche Tafeln. Verliert das Kristallwasser bei  $135^\circ$  noch nicht vollständig.

Saures Oxalat,  $C_8H_9NH_2 \cdot C_2H_2O_4$ .

Acetylxylidid,  $C_8H_9 \cdot NH(C_2H_3O)$ , krystallisirt aus wässerigem Alkohol in Tafeln. Schmelzpunkt  $131$  bis  $132^\circ$ .

**Metaxylidin.** Diese Base ist schon S. 278 als Xylidin oder Amidoxylol beschrieben. Es ist zweifelhaft, ob sie früher schon frei von Isomeren erhalten wurde. Hofmann<sup>1)</sup> schied sie später, zunächst noch unrein, in Form eines gut krystallisirenden, schwer löslichen Nitrates aus dem zwischen  $200$  bis  $240^\circ$  siedenden Antheil des Rohanilins ab; dabei bleibt das Salz einer isomeren Base, vermuthlich des Paraxylidins, in der Mutterlauge. Zur weiteren Reinigung wird das Metaxylidin durch drei- bis vierstündiges Kochen mit Eisessig in eine schön krystallisirende Acetylverbindung übergeführt, welche so lange aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird, bis sie den constanten Schmelzpunkt  $127$  bis  $128^\circ$  zeigt. Aus dieser wird dann die reine Base durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure abgeschieden.

Dieselbe Base stellte Wroblewsky<sup>2)</sup> aus reinem Metaxylol dar. — Sie wird nach Hofmann auch erhalten durch Erhitzen von salzsaurem Paratoluidin mit Methylalkohol auf  $300^\circ$  (s. u. Atomwanderung im Molekül).

Das Metaxylidin bildet, frisch dargestellt, ein farbloses, schnell dunkelndes Del, welches bei  $212^\circ$  siedet.

Das Platindoppelsalz,  $(C_8H_9NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , krystallisirt in schönen Nadeln.

Das Acetylxylidid, erhalten, wie oben angegeben, stellt schöne, weiße, abgeplattete, mehrere Centimeter lange Nadeln dar, welche in heißem Wasser ziemlich leicht, viel weniger löslich in kaltem sind. In Alkohol lösen sie sich leicht. Sie schmelzen bei  $127$  bis  $128^\circ$ .

Nitrometaxylidin,  $C_8H_8 \cdot (NO_2)NH_2$ , entsteht aus Nitracetylxylidid (s. u.) durch Kochen mit concentrirter Salzsäure, bis die Lösung eine tief rothe Farbe angenommen hat, und Füllen mit Wasser. Bildet nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder aus Alkohol schöne, orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkt  $69^\circ$ . Es hat noch basische Eigenschaften, die Salze werden aber schon durch viel Wasser zersezt.

Eine mit diesem isomere, bei  $128^\circ$  schmelzende Verbindung erhielten Ruhmann<sup>3)</sup>, sowie Fittig, Ahrens und Mattheides<sup>4)</sup> durch partielle Reduction des Dinitrometaxylols (s. d.), oder vielleicht auch des isomeren Dinitroparaxylols.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 1292. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1248.

<sup>3)</sup> Liebig's Annalen 144, 274. — <sup>4)</sup> Liebig's Annalen 147, 15.



Nitracetmetaxylidid,  $C_8H_9(NO_2)NH(C_2H_5O)$ , wird erhalten, indem man das Acetylxylidid (s. o.) in kleinen Portionen in eine abgekühlte Mischung von 5 Thln. rauchender und 1 Thl. gewöhnlicher Salpetersäure einträgt, mit Wasser fällt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt 172 bis 173°.

Ein mit dem beschriebenen isomeres Metaxylidin erhielt Wroblewski (l. c.), indem er das aus reinem Metaxylol dargestellte Xylidin in die Acetylverbindung überführte, diese nitrirte, und aus der erhaltenen Nitroverbindung die Acetylgruppe durch Schwefelsäure eliminirte. Das so erhaltene Nitroxylidin (wahrscheinlich identisch mit dem oben beschriebenen) wurde durch Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol durch die Diazoverbindung in ein festes, bei 67° schmelzendes, bei 255° siedendes Nitroxylol verwandelt und dieses amidirt. Das so erhaltene Xylidin ist eine bei 220 bis 221° siedende Flüssigkeit.

Das Chlorhydrat,  $C_8H_9NH_2 \cdot HCl$ , krystallisirt in langen, glänzenden, farblosen Nadeln.

Das Nitrat,  $C_8H_9NH_2 \cdot HNO_3$ , bildet lange, weiße, perlmutterglänzende Nadeln.

Das Sulfat,  $(C_8H_9 \cdot NH_2)_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$ , gleichfalls lange, weiße Nadeln.

Acetylderivat,  $C_8H_9 \cdot NH(C_2H_5O)$ , erhalten durch Erwärmen des Xylidins mit Essigsäure, krystallisirt aus Weingeist in großen, flachen Nadeln. Schmelzpunkt 144,5°.

Paraxylidin, wurde von Schaumann <sup>1)</sup> durch Nitriren von reinem Paraxylol und Reduction des gebildeten Nitroxylols mit Eisenfeile und Essigsäure erhalten. Es wurde durch Krystallisation des Sulfates gereinigt.

Das Paraxylidin ist eine ölige, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, zunächst farblos, aber an der Luft sich allmählig gelb färbend, in heißem Wasser ziemlich reichlich, in kaltem viel weniger löslich. Siedepunkt 220 bis 221° (also gleich dem des oben beschriebenen isomeren Metaxylidins). Die gut krystallisirenden Salze zeigen in Lösungen etwas röthliche Färbung; sie lassen sich nur aus sauren Lösungen krystallisiren, da sie sich beim Eindampfen ihrer neutralen Lösungen spalten.

Sulfat,  $(C_8H_9 \cdot NH_2)_2 H_2SO_4$ . Fast farblose, harte Blättchen, die häufig zu großen Warzen gruppirt sind und beim Trocknen leicht zu einem feinen, schuppig krystallinischen Pulver zerfallen. In Wasser ziemlich schwer löslich.

Chlorhydrat,  $C_8H_9NH_2 \cdot HCl + H_2O$ . Große, glänzende Blätter von schwach rosenrother Farbe. Leichter löslich als das vorige.

Nitrat,  $C_8H_9NH_2 \cdot HNO_3$ , krystallisirt weitaus am besten und bildet beim langsamen Erkalten seiner Lösung große Gruppen gerader, flacher, federförmig verwachsener Nadeln. Es ist deutlich rosenroth gefärbt und schwerer löslich, als das Chlorhydrat.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1587.

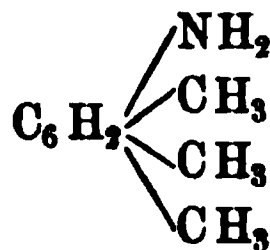
Oxalat,  $(C_8H_9.NH_2)_2.C_2H_2O_4$ . Zerbe, zu Büscheln gruppirte, prismatische, schwach rosenrothe Krystalle. — Beim Erhitzen auf 125 bis 130° giebt es Oxalparaxylidid,  $(C_8H_9NH)_2C_2O_2$ , welches feine, seidenglänzende, in Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Nadeln bildet, die bei 125° ohne zu schmelzen sublimiren.

Nitroparaxylidin,  $C_8H_8(NO_2)NH_2$ , erhielten Fittig, Ahrens und Mattheides<sup>1)</sup> durch partielle Reduction des bei 123,5° schmelzenden Dinitroparaxylols (s. d.). Es schmilzt bei 96°.

Acetparaxylidid,  $C_8H_9.NH(C_2H_3O)$ , durch Kochen von Paraxylidin mit dem gleichen Volumen Eisessig erhalten. Es erstarrt beim Erkalten der Flüssigkeit zu einer strahlig krystallinischen Masse. Durch Umkrystallisiren wird es in büschelförmig gruppirten Prismen erhalten. Schmelzpunkt 138 bis 139°.

Nitracetparaxylidid,  $C_8H_8(NO_2)NH(C_2H_3O)$ , durch Nitriren des Vorigen mit einer Mischung von 5 Thln. rauchender und 1 Thl. gewöhnlicher Salpetersäure erhalten. Bildet aus heißem Wasser krystallisirt eine schwach gelbliche, moosartige Masse. Schmelzpunkt 192°.

### Amidoderivate der Trimethylbenzole.



**Amidomesitylen, Mesidin.** Diese Base wurde zuerst von Fittig und Storer<sup>2)</sup> und später von Ladenburg<sup>3)</sup> und von Biedermann und Ledoux<sup>4)</sup> durch Kochen des Nitromesitylens (s. d.) mit Zinn und Salzsäure erhalten. Es wird aus dem Chlorhydrat durch Ammoniak abgeschieden. — Hofmann<sup>5)</sup> erhielt es durch Erhitzen von Trimethylphenylammoniumjodid auf 335° (s. u. Atomwanderung im Molekül. Hofmann nannte zuerst die von ihm dargestellte Base Cumidin). Das Mesidin ist eine farblose, bei — 15° nicht erstarrende Flüssigkeit. Es siedet bei 227°. Wird es mit reinem Anilin gemengt und die Mischung mit Quecksilberchlorid erhitzt, so entsteht sofort ein carmoisinrother Farbstoff aus der Klasse des Rosanilins. Mesidin allein giebt mit Sublimat keinen Farbstoff (Hofmann).

Chlorhydrat,  $C_9H_{11}NH_2.HCl$ . Federartige Krystalle oder große, durchsichtige Säulen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

1) Liebig's Annalen 147, 15. — 2) Liebig's Annalen 147, 1. — 3) Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 1133. — 4) Ibid. 1875, 57. — 5) Ibid. 1872, 715; 1875, 61.

Oxalat,  $(C_9H_{11}NH_2)_2C_2H_2O_4$ , ist ein aus Krystallblättern bestehender, in Wasser schwer löslicher Niederschlag, aus dessen Lösung in siedendem Wasser das Salz sich nicht wieder gewinnen läßt.

Platindoppelsalz,  $(C_9H_{11}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , krystallisirt aus concentrirter Salzsäure in Nadeln mit goldgelbem Schimmer; in heißem Wasser ist es kaum löslich.

Zinndoppelsalz,  $(C_9H_{11}NH_2 \cdot HCl)_2SnCl_2$ . Nadel förmige, ziemlich schwer lösliche Krystalle, die durch reines Wasser zersetzt werden.

Nitromesidin,  $C_9H_{10}(NO_2)NH_2$ , zuerst von Maule<sup>1)</sup> dargestellt, später von Ladenburg sowie von Biedermann und Ledoux untersucht. Es kann durch partielle Reduction des Dinitromesitylens mittelst Schwefelammonium, oder durch Spaltung des Nitroacetmesidids (s. d.) mittelst Salzsäure bei 160° erhalten werden. — Dicke, gelbe Prismen. Schmelzpunkt 74°.

Dinitromesidin,  $C_9H_9(NO_2)_2NH_2$ , bildet schwefelgelbe, kurze Prismen. Schmelzpunkt 193 bis 194°.

Acetmesidid,  $C_9H_{11} \cdot NH(C_2H_3O)$ , wird aus dem Mesidin durch Acetylchlorid oder durch Erhitzen mit Eisessig dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Lange, seidenglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 213 bis 214° (Ladenburg); 216° (Biedermann und Ledoux).

Nitroacetmesidid,  $C_9H_{10}(NO_2)NH(C_2H_3O)$ , erhalten durch Nitriren des Vorigen. Krystallisirt aus Alkohol in weißen Nadeln. Schmelzpunkt 186 bis 188° (Ladenburg); 182° (Biedermann und Ledoux). Es kann auch aus Nitromesidin durch Acetylierung gewonnen werden.

Amidopseudocumol erhielt Schaper<sup>2)</sup> durch Reduction des Nitropseudocumols mit Zinn und Salzsäure und Fällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff als Chlorhydrat. Aus diesem wird die Base durch Ammoniak abgeschieden. Sie krystallisirt aus heißem Wasser oder Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 62°.

Chlorhydrat,  $C_9H_{11}NH_2 \cdot HCl$ , bildet lange, prismatische Krystalle.

Zinndoppelsalz,  $(C_9H_{11}NH_2 \cdot HCl)_2SnCl_2$ , krystallisirt in glänzenden Blättchen.

Nitroamidopseudocumol,  $C_9H_{10}(NO_2)NH_2$ , wurde von Fittig und Laubinger<sup>3)</sup> erhalten durch Reduction des Trinitropseudocumols, wobei vermuthlich die dritte, in letzterem enthaltene Nitrogruppe nach der Reduction als Ammoniak abgespalten wird. Es ist in Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser schwer und krystallisirt aus heißem Wasser in gelben, glänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 137° und ist unzersezt sublimirbar.

Chlorhydrat,  $C_9H_{10}(NO_2)NH_2 \cdot HCl$ , krystallisirt in fast farblosen, gut ausgebildeten, quadratischen Tafeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 71, 137. — <sup>2)</sup> Jahresber. d. Chem. 1867, 699. — <sup>3)</sup> Liebig's Annalen 151, 257.

oxalsaures Orthotoluidin, welches Lackmuspapier röthet. — Noch genauer wird die Bestimmung, wenn zur ätherischen Lösung der Basen mehr Oxalsäurelösung gesetzt wird, als zur Umwandlung beider in Oxalate erforderlich ist. Man filtrirt vom ausgeschiedenen oxalsauren Paratoluidin, wäscht den Niederschlag mit etwas Aether nach, verdunstet das Filtrat, löst den Rückstand in wenig Wasser und titrirt nach Zusatz von Lackmustrinctur mit  $\frac{1}{10}$  Normalnatronlauge die überschüssige Oxalsäure zusammen mit dem sauer reagirenden oxalsauren Orthotoluidin. Die Differenz zwischen der jetzt verbrauchten Anzahl von Cubiccentimetern und der anfangs hinzugesetzten Menge Oxalsäure ergiebt mit 0,005 multiplicirt die Menge des vorhandenen Paratoluidins.

Orthotoluidin (Pseudotoluidin). Ueber die Löslichkeit seiner Salze etc. sind von Beilstein und Ruhlberg<sup>1)</sup> Angaben gemacht worden. Die in Nadeln krystallisirende Acetylverbindung,  $C_7H_7 \cdot NH(C_2H_3O)$ , schmilzt bei  $107^\circ$  und siedet bei  $296^\circ$ . Das Orthotoluidin läßt sich, selbst in sehr kleiner Menge, scharf erkennen, indem man 1 g des fraglichen Basengemisches in Aether löst, ein gleiches Volumen Wasser und dann allmählig 5 ccm Chlorkalklösung hinzufügt. Ist das Alkoloïd anilinhaltig, so färbt sich die wässerige Schicht violett. Man hebt nun die Aetherschicht ab, gießt Wasser und einen Tropfen Säure dazu und schüttelt, wobei eine prachtvolle intensive Rothfärbung, ähnlich der des Kaliumpermanganats, entsteht. Anilin und Paratoluidin zeigen diese Reaction nicht. — Eine sehr empfindliche Reaction auf Orthotoluidin, welches dasselbe scharf von seinen Isomeren unterscheidet, gründet sich auf sein Verhalten zu Eisenchlorid bei Gegenwart von etwas Paradiamidotoluol, wobei eine prachtvoll grüne Färbung auftritt. In einer Lösung von 1:10 000 ist die Färbung noch ziemlich intensiv, bei 1:100 000 noch eben sichtbar. Sämmtliche Aniline des Handels, auch das aus Indigo, zeigen die Reaction<sup>2)</sup>.

Metatoluidin wurde zuerst von Beilstein und Ruhlberg<sup>3)</sup> dargestellt durch Reduction des Metanitrotoluols,  $(1,3)C_6H_4(NO_2)CH_3$ , mit Zinn und Salzsäure. Dieses erhielten sie, indem sie die Acetylverbindung des festen Paratoluidins nitrirten; dann die Acetylgruppe entfernten und schließlich aus dem so erhaltenen Nitrotoluidin nach dem Verfahren von Griess auch die Amidogruppe eliminirten. Die eingetretene Nitrogruppe nimmt hierbei zu der Methylgruppe die Metastellung ein. — Man verfährt in folgender Weise: Man trägt Acetparatoluid (s. o.) in kleinen Antheilen in gut gekühlte Salpetersäure von 1,475 specif. Gewicht ein, bis keine weitere Einwirkung mehr stattfindet, und gießt die Flüssigkeit in Schnee, wäscht den Niederschlag mit Wasser und krystallisirt wiederholt aus heißem Wasser. Man erhält dann das Nitroacetparatoluid in prächtig citronengelben, bei  $92^\circ$  schmelzenden Nadeln. Durch Behandeln mit weingeistigem Kali in der Wärme, Fällern mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist wird

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 156, 66. — <sup>2)</sup> Niekki, Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 1158. — <sup>3)</sup> Liebig's Annalen 156, 66. (Beilstein u. Ruhlberg bezeichneten die Metaverbindung als Ortho-, die Orthoverbindung als Metatoluidin.)

aus jenem das Nitrotoluidin,  $C_6H_5(NO_2)(NH_2)CH_3$ , bereitet, kleine rothe Säulen, die bei  $114^\circ$  schmelzen. Sie werden durch salpetrige Säure in die Diazoverbindung und diese durch Alkohol (s. Azofarbstoffe) in das Metanitrotoluol,  $C_6H_4(NO_2)CH_3$ , verwandelt.

Kleine Mengen von Metatoluidin haben Monnet, Reberdin und Rötting kürzlich auch im technischen Toluidin nachgewiesen<sup>1)</sup>.

In aller neuester Zeit hat Widmann<sup>2)</sup> das Metatoluidin aus Metanitrobenzaldehyd dargestellt durch Ueberführen desselben mittelst  $PCl_5$  in Metanitrobenzalchlorid,  $C_6H_4(NO_2)CHCl_2$ , Reduciren des letzteren zu  $C_6H_4(NH_2)CHCl_2$  und Eliminirung des Chlors durch Wasserstoff nascons. Die Reaction soll fast quantitativ verlaufen.

Das Metatoluidin<sup>3)</sup> ist ein farbloses Oel, das beim Aufbewahren an der Luft dunkler wird und verharzt. Es erstarrt bei  $-13^\circ$  nicht; siedet bei  $197^\circ$ . Sein specifisches Gewicht ist bei  $25^\circ$  0,998.

Die Salze des Metatoluidins nehmen leicht eine röthliche Färbung an; sie besitzen saure Reaction, während die freie Base nicht auf Lackmus reagirt.

Schwefelsaures Metatoluidin,  $(C_7H_9N)_2H_2SO_4$ , bildet schwach röthlich gefärbte, durchsichtige, strahlig gruppirte, lange, spröde Nadeln, nicht in Aether, schwer in Weingeist, leichter in Wasser löslich (bei  $14^\circ$ : 6,25 Thle. Salz in 100 Thln. Wasser).

Salpetersaures Metatoluidin,  $C_7H_9N.HNO_3$ , bildet bei langsamer Krystallisation große, dicke, rhombische Tafeln von blagrother Farbe, schwer in Aether, sehr leicht in Weingeist, weniger leicht in Wasser löslich und damit häufig übersättigte Lösungen bildend (100 Thle. Wasser lösen bei  $15,5^\circ$  16,42 Thle. Salz).

Salzsaures Metatoluidin,  $C_7H_9N.HCl$ , krystallisirt aus der sehr concentrirten wässerigen Lösung in rosettförmig gruppirten, dünnen Blättchen, aus Weingeist in blagrothen, dünnen Schuppen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet damit sehr leicht übersättigte Lösungen, die dann noch große Mengen der freien Base zur klaren Flüssigkeit auflösen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $12^\circ$  96,30 Thle. Salz.

Saures Oxalat,  $C_7H_9N.C_2H_2O_4$ . Feine, seideglänzende, zu großen Warzen vereinigte Nadeln, die sehr leicht röthlich werden und sich in Wasser, Weingeist und Aether schwer lösen. (2,65 Thle. in 100 Thln. Wasser von  $13^\circ$ ; 1,77 Thle. Salz in 100 Thln. Weingeist von 94 Vol.-Proc. von  $15^\circ$ ; 0,130 Thle. Salz in 100 Thln. Aether bei  $15^\circ$ .)

Zweidrittelsaures Oxalat,  $(C_7H_9N)_3.(C_2H_2O_4)_2$ , scheidet sich beim Erwärmen der Lösung des sauren Salzes mit Metatoluidin aus dem warmen Filtrat in harten, über einander geschobenen, rhombischen Blättchen ab. — In Wasser, Alkohol und Aether noch schwerer löslich als das vorige.

Neutrales Oxalat,  $(C_7H_9N)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$  (?), scheidet sich beim Vermischen warmer Lösungen von Oxalsäure und stark überschüssigem Metatoluidin in starkem Weingeist beim Erkalten in zarten rhombischen Blättchen so reich-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 443. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 676. —

<sup>3)</sup> Beilstein und Kuhlberg l. c. Lorenz, Liebig's Annalen 172, 177.

lich ab, daß die Flüssigkeit gallertartig geseht. Sie gleichen dem Cholesterin und sind sehr unbeständig; wird z. B. von der, überschüssiges Metatoluidin enthaltenden weingeistigen Lösung ein Theil des Weingeistes abdestillirt, so scheidet sich das  $\frac{2}{3}$  saure Salz ab.

Acetmetatoluid,  $C_6H_4 \cdot NH(C_2H_3O) \cdot CH_3$ , entsteht durch Einwirkung von Chloracetyl auf Metatoluidin. Krystallisirt in Büscheln, schmilzt bei  $65,5^\circ$  und siedet bei  $303^\circ$ .

Paratoluidin, der Hauptbestandtheil des käuflichen Toluidins, früher einfach Toluidin genannt. Es entsteht synthetisch durch „Atomwanderung im Molekül“ (s. d.), wenn salzsaures Methylanilin in geschlossenen Gefäßen auf  $350^\circ$  erhitzt wird<sup>1)</sup>. Auch über die Salze dieser Base haben Beilstein und Ruhlberg (l. c.) nähere Angaben gemacht. — Mit Chloralkali erzeugt es keine farbige Reaction; mit Chloracetyl giebt es das gut krystallisirende, bei  $145^\circ$  schmelzende und bei  $306^\circ$  siedende Acetparatoluid,  $C_7H_7 \cdot NH(C_2H_3O)$ .

### Nitrierte Toluidine.

Mononitrotoluidine können erhalten werden durch Nitriren der drei Acettoluide und Zersetzen der gebildeten Nitroacettoluide durch Alkalien; oder durch partielle Reduction der Dinitrotoluole. Im ersteren Falle ergibt sich die Stellung der Amidogruppe zur Methylgruppe aus der Bildungsweise: der Nitrokörper ist ein Derivat desjenigen Toluidins, aus dessen Acetylverbindung er bereitet wurde. Im letzteren Falle muß die gegenseitige Stellung der Amido- und der Nitrogruppe besonders ermittelt werden.

Nitroorthotoluidin,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{3}{NO_2}$  oder  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{5}{NH_2}$ <sup>2)</sup>. Acetorthotoluid,  $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH(C_2H_3O)$ , giebt durch allmähliches Eintragen in gut gekühlte Salpetersäure von  $45^\circ$  B., Fällen mit Schnee und Krystallisiren des mit Wasser gewaschenen Productes aus Alkohol ein bei  $196$  bis  $197^\circ$  schmelzendes Nitroacetorthotoluid. Dieses wird durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit der theoretischen Menge alkoholischer Kalilauge in Essigsäure und das entsprechende Nitrotoluidin zerlegt.

Das Nitroorthotoluidin krystallisirt aus kochendem Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, in citronengelben kleinen Nadeln, die nach dem Trocknen eine verfilzte Masse bilden. In Alkohol ist es leicht löslich. Basische Eigenschaften besitzt es nicht: aus der heißen Lösung in verdünnter Salpetersäure krystallisirt das freie Nitrotoluidin in langen, flachen, glänzenden, gelben Nadeln. Schmelzpunkt  $127$  bis  $128^\circ$ . [Nach Ladenburg<sup>3)</sup>  $129$  bis  $130,5^\circ$ . Uebrigens scheint sich bei der Nitrirung des Acetorthotoluids noch eine isomere Verbindung zu bilden.]

<sup>1)</sup> Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. 1872, 720. — <sup>2)</sup> Beilstein und Ruhlberg, Siebig's Annalen 158, 341. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1652.

Nitrometatoluidin,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{3}{NH_2}$  <sup>1)</sup>, erhalten aus Acetmetatoluid wie das vorige aus der Orthoverbindung. Das Nitroacetmetatoluid bildet kleine, gelbe Würfel oder rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 101 bis 102°. Das Nitrometatoluidin bildet, aus Wasser krystallisiert, safrangelbe, lange, feine Nadeln, welche sich in Säuren lösen und daraus durch Ammoniak gefällt werden. Die Salze sind sehr wenig beständig. — Die Basis schmilzt bei 133 bis 134°.

Nitroparatoluidin. Es sind zwei Nitroderivate des Paratoluidins bekannt:

1.  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{4}{NH_2}$  <sup>2)</sup> wird, wie die beiden vorigen, aus Acetparatoluid dargestellt. Die Nitrierung soll leichter als nach der von Beilstein und Kuhlberg befolgten Methode vor sich gehen, wenn sie in essigsaurer Lösung ausgeführt wird <sup>3)</sup>. Das Nitroacetparatoluid bildet citronengelbe, glänzende, bei 92° schmelzende Nadeln. — Das daraus erhaltene Nitrotoluidin krystallisiert aus Weingeist in kleinen rothen Nadeln, die bei 114° schmelzen. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich und verdichtet sich zu rothen, aus Krystallnadeln bestehenden Floden. — Reibe <sup>4)</sup> stellte denselben Körper dar durch Nitriren von Benzoylparatoluid,  $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH(C_7H_5O)$ . Dabei entsteht eine Mono- und eine Dinitroverbindung, welche sich durch alkoholisch alkalische Lösung trennen lassen (die Mononitroverbindung krystallisiert daraus, während die Dinitroverbindung gelöst bleibt). Das Nitrobenzoylparatoluid zerfällt durch Erhitzen mit Salzsäure in Benzoësäure und Nitroparatoluidin. — Auch Friederici <sup>5)</sup> untersuchte die Verbindung. Während Beilstein und Kuhlberg angaben, daß sie keine basischen Eigenschaften besitzt, stellte Friederici ein Chlorhydrat,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2, HCl$ , und ein Nitrat,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2, HNO_3$ , dar. Ersteres schießt aus der heißen Lösung der Base in mäßig concentrirter Salzsäure in hellgelben gut ausgebildeten Prismen an, wird aber durch Wasser augenblicklich in Nitrotoluidin und Salzsäure gespalten. Das Nitrat bildet sechsseitige, stark glänzende, hellgelbe Täfelchen, welche ebenfalls durch Wasser leicht zerlegt werden.

2.  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{4}{NH_2}$  <sup>6)</sup> entsteht durch Reduction des bei 71° schmelzenden Dinitrotoluols mit Schwefelammonium. Man übergießt das Dinitrotoluol mit Weingeist, fügt etwas concentrirtes Ammoniak hinzu und leitet in die abgekühlte Flüssigkeit unter häufigem Umschlütteln Schwefelwasserstoff. Nach mehreren Stunden leitet man nochmals Schwefelwasserstoff ein, und fällt endlich, sobald keine weitere Einwirkung mehr sichtbar, mit Wasser. Das gefällte Nitrotoluidin löst man in verdünnter Säure, fällt es wieder durch Ammoniak und krystallisiert es aus siedendem Wasser um. Es bildet dann breite, glänzende, gelbe

1) Beilstein und Kuhlberg, Jahresb. d. Chemie 1871, 712. — 2) Beilstein und Kuhlberg, Siebig's Annalen 155, 23. — 3) Badenburg, Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 591. Anmerkung. — 4) Ber. d. d. Chem. Ges. 1875, 875. — 5) Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1971. — 6) Beilstein und Kuhlberg, Siebig's Annalen 155, 14.

Nadeln und schmilzt bei  $77,5^{\circ}$ . In kaltem Alkohol löst es sich ziemlich leicht, sehr leicht in siedendem. Mit Säuren giebt es gut krystallisirende Salze:

Nitrat,  $C_7H_6 \cdot NO_2 \cdot NH_2$ ,  $HNO_3$ , kleine, gelbliche, glänzende Blättchen, welche bei  $185^{\circ}$  unter Bräunung schmelzen.

Chlorhydrat,  $C_7H_6 \cdot NO_2 \cdot NH_2$ ,  $HCl$ , gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln. In heißem Wasser sehr leicht löslich. Schmelzpunkt  $220^{\circ}$ .

Sulfat,  $(C_7H_6 \cdot NO_2 \cdot NH_2)_2 H_2SO_4 + 2H_2O$ . Fleischfarbene, sehr feine, sternförmig gruppirte Nadeln. In kochendem Wasser sehr leicht, in kaltem schwerer löslich.

Ein fünftes Nitrotoluidin, bei dem es aber noch zweifelhaft ist, von welchem Toluidin es sich ableitet, stellte Cunerth<sup>1)</sup> dar, indem er flüssiges Dinitrotoluol (s. d.) in starkem Weingeiste löste, concentrirtes Ammoniak hinzufügte und anhaltend Schwefelwasserstoff einleitete. Dabei entstehen zwei isomere Nitrotoluidine, welche mittelst Chlorbenzoyl in die gut krystallisirenden Benzoyltoluide übergeführt werden. Diese lassen sich durch Krystallisation aus Alkohol trennen. Das eine schmilzt bei  $145$  bis  $146^{\circ}$ , das andere bei  $168^{\circ}$ ; es leitet sich von dem bei  $77,5^{\circ}$  schmelzenden Nitroparatoluidin ab.

Die bei  $145$  bis  $146^{\circ}$  schmelzende Verbindung liefert durch Zersetzung mit der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilösung oder besser durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf  $150^{\circ}$  das entsprechende Nitrotoluidin. Dasselbe krystallisirt in langen, hellgelben, concentrisch gruppirten Nadeln, die schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich sind. Schmelzpunkt  $94,5^{\circ}$ . — Seine Salze sind sehr unbeständig. — Die Nitrogruppe steht zum Methyl in der Stellung 1,2; die Stellung der Amidgruppe ist noch nicht ermittelt.

Dinitrotoluidin. Es ist bis jetzt nur ein zweifach nitrirtes Toluidin bekannt, das

Dinitroparatoluidin,  $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3 \cdot NH_2$ . Zu seiner Darstellung wird Paraacettoluid<sup>2)</sup>,  $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH(C_2H_3O)$ , in kleinen Portionen in gut gekühlte Salpetersäure von  $49^{\circ}$  B. eingetragen, mit Schnee gefällt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Dinitroacettoluid,  $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3 \cdot NH(C_2H_3O)$ , bildet lange, blaßgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $190,5$  (nach Friederici  $195$ ). Durch kurzes Kochen mit der nöthigen Menge alkoholischen Kalis wird die Acetylgruppe abgespalten und Dinitroparatoluidin erhalten, welches mit Wasser gefällt und durch Umkrystallisiren aus Benzol und schließlich aus siedendem Schwefelkohlenstoff gereinigt wird. — Pelbe<sup>3)</sup> erhielt denselben Körper aus Dinitrobenzoylparatoluid,  $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3 \cdot NH(C_7H_5O)$

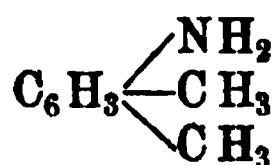
<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 172, 223. — <sup>2)</sup> Beilstein und Ruhlberg, Liebig's Annalen 158, 341. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1875, 875.



(s. o. Nitroparatoluidin). — Friederici <sup>1)</sup> desgleichen aus Dinitrotrichloracetparatoluid,  $C_6H_2(NO_2)_2CH_3NH(C_2Cl_3O)$ . — Endlich kann er nach Tiemann <sup>2)</sup> erhalten werden durch Reduction von Trinitrotoluol mit starkem Schwefelammonium. Dabei bildet sich gleichzeitig Nitrodiamidotoluol,  $C_6H_2NO_2.CH_3(NH_2)_2$  (Nitrotoluyldiamin). — Das Dinitroparatoluidin bildet kleine, gelbe Nadeln, welche in Alkohol, selbst siedendem, schwer löslich, in Aether so gut wie unlöslich sind. Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen es leichter. Es schmilzt bei  $168^\circ$  und läßt sich in kleinen Mengen unzersezt sublimiren. — In heißer, concentrirter Salzsäure ist es löslich, wird aber daraus durch Wasser gefällt <sup>3)</sup>.

## Xylidine.

Die Theorie läßt die Existenz von sechs verschiedenen Verbindungen der Formel



voraussehen. Da nun, wie wir sahen, alle drei isomeren Dimethylbenzole im Theeröle enthalten sind, so wäre es möglich, daß bei der Nitrirung und Amidirung derselben auch die sechs denkbaren Amidoxylole gebildet würden. Bisher ist nun eine so große Anzahl der genannten isomeren Verbindungen noch nicht bekannt geworden; aber es scheint festzustehen, daß bei der Nitrirung und Amidirung des rohen Theerxylols mindestens drei isomere Xylidine entstehen, welche sich von den drei Xylole ableiten, während ein viertes Xylidin auf einem Umwege erhalten werden kann.

Orthoxylidin wurde von Wroblewsky <sup>4)</sup> aus dem rohen Xylidin des Steinkohlenxylols abgeschieden, indem er dieses durch Erwärmen mit Eisessig acetylrte. Das erhaltene Gemisch von isomeren Acetylxylididen soll sich durch fractionirte Destillation in das unter  $310^\circ$  übergehende Acetylderivat des Orthoxylidins und das über dieser Temperatur siedende entsprechende Derivat des Metaxylidins zerlegen lassen. Das aus dem ersteren abgeschiedene Orthoxylidin ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt und einen dem Anilin ähnlichen Geruch besitzt. Es siedet bei  $215^\circ$  und wird bei  $-20^\circ$  nicht fest. Die Salze krystallisiren gut.

Chlorhydrat,  $C_8H_9NH_2.HCl + \frac{1}{2}H_2O$ , bildet leicht lösliche, große Tafeln. Es läßt sich wie Salmiak sublimiren und wird aus der wässerigen Lösung durch starke Salzsäure niedergeschlagen.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1976. — <sup>2)</sup> Ibid. 1870, 217. — <sup>3)</sup> Nach einer, während des Druckes erschienenen Mittheilung von Beilstein (Ber. d. d. Chem. Ges. 1880, 242) sind die beiden Dinitroparatoluidine aus Paraacetoluid und aus Trinitrotoluol, trotz ihres gleichen Schmelzpunktes, nicht identisch, sondern verschieden. —

<sup>4)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 1226.

Nitrat,  $C_8H_9NH_2 \cdot HNO_3$ . Große, rhombische Tafeln von leichter rosa Farbe.

Saures Sulfat,  $C_8H_9NH_2 \cdot H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Große, weiße, leicht lösliche Tafeln. Verliert das Krystallwasser bei  $135^\circ$  noch nicht vollständig.

Saures Oxalat,  $C_8H_9NH_2 \cdot C_2H_2O_4$ .

Acetylxylidid,  $C_8H_9 \cdot NH(C_2H_3O)$ , krystallisirt aus wässrigem Alkohol in Tafeln. Schmelzpunkt  $131$  bis  $132^\circ$ .

**Metaxylidin.** Diese Basis ist schon S. 278 als Xylidin oder Amidoxylol beschrieben. Es ist zweifelhaft, ob sie früher schon frei von Isomeren erhalten wurde. Hofmann<sup>1)</sup> schied sie später, zunächst noch unrein, in Form eines gut krystallisirenden, schwer löslichen Nitrates aus dem zwischen  $200$  bis  $240^\circ$  siedenden Antheil des Rohanilins ab; dabei bleibt das Salz einer isomeren Base, vermuthlich des Paraxylidins, in der Mutterlauge. Zur weiteren Reinigung wird das Metaxylidin durch drei- bis vierstündiges Kochen mit Eisessig in eine schön krystallisirende Acetylverbindung übergeführt, welche so lange aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird, bis sie den constanten Schmelzpunkt  $127$  bis  $128^\circ$  zeigt. Aus dieser wird dann die reine Base durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure abgeschieden.

Dieselbe Base stellte Wroblewsky<sup>2)</sup> aus reinem Metaxylol dar. — Sie wird nach Hofmann auch erhalten durch Erhitzen von salzsaurem Paratoluidin mit Methylalkohol auf  $300^\circ$  (s. u. Atomwanderung im Molekül).

Das Metaxylidin bildet, frisch dargestellt, ein farbloses, schnell dunkelndes Del, welches bei  $212^\circ$  siedet.

Das Platindoppelsalz,  $(C_8H_9NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , krystallisirt in schönen Nadeln.

Das Acetylxylidid, erhalten, wie oben angegeben, stellt schöne, weiße, abgeplattete, mehrere Centimeter lange Nadeln dar, welche in heißem Wasser ziemlich leicht, viel weniger löslich in kaltem sind. In Alkohol lösen sie sich leicht. Sie schmelzen bei  $127$  bis  $128^\circ$ .

Nitrometaxylidin,  $C_8H_8 \cdot (NO_2)NH_2$ , entsteht aus Nitracetylxylidid (s. u.) durch Kochen mit concentrirter Salzsäure, bis die Lösung eine tief rothe Farbe angenommen hat, und Fällern mit Wasser. Bildet nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder aus Alkohol schöne, orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkt  $69^\circ$ . Es hat noch basische Eigenschaften, die Salze werden aber schon durch viel Wasser zersezt.

Eine mit diesem isomere, bei  $123^\circ$  schmelzende Verbindung erhielten Ruhmann<sup>3)</sup>, sowie Fittig, Ahrens und Mattheides<sup>4)</sup> durch partielle Reduction des Dinitrometaxylols (s. d.), oder vielleicht auch des isomeren Dinitroparaxylols.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 1292. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1248.

<sup>3)</sup> Liebig's Annalen 144, 274. — <sup>4)</sup> Liebig's Annalen 147, 15.

Nitracetmetaxylidid,  $C_8H_8(NO_2)NH(C_2H_3O)$ , wird erhalten, indem man das Acetylxylidid (s. o.) in kleinen Portionen in eine abgekühlte Mischung von 5 Thln. rauchender und 1 Thl. gewöhnlicher Salpetersäure einträgt, mit Wasser fällt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt 172 bis 173°.

Ein mit dem beschriebenen isomeres Metaxylidin erhielt Wroblewsky (l. c.), indem er das aus reinem Metaxylol dargestellte Xylidin in die Acetylverbindung überführte, diese nitrirte, und aus der erhaltenen Nitroverbindung die Acetylgruppe durch Schwefelsäure eliminirte. Das so erhaltene Nitroxylidin (wahrscheinlich identisch mit dem oben beschriebenen) wurde durch Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol durch die Diazoverbindung in ein festes, bei 67° schmelzendes, bei 255° siedendes Nitroxylol verwandelt und dieses amidirt. Das so erhaltene Xylidin ist eine bei 220 bis 221° siedende Flüssigkeit.

Das Chlorhydrat,  $C_8H_9NH_2 \cdot HCl$ , krystallisirt in langen, glänzenden, farblosen Nadeln.

Das Nitrat,  $C_8H_9NH_2 \cdot HNO_3$ , bildet lange, weiße, perlmutterglänzende Nadeln.

Das Sulfat,  $(C_8H_9 \cdot NH_2)_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$ , gleichfalls lange, weiße Nadeln.

Acetylderivat,  $C_8H_9 \cdot NH(C_2H_3O)$ , erhalten durch Erwärmen des Xylidins mit Essigsäure, krystallisirt aus Weingeist in großen, flachen Nadeln. Schmelzpunkt 144,5°.

Paraxylidin, wurde von Schaumann<sup>1)</sup> durch Nitriren von reinem Paraxylol und Reduction des gebildeten Nitroxylols mit Eisenfeile und Essigsäure erhalten. Es wurde durch Krystallisation des Sulfates gereinigt.

Das Paraxylidin ist eine ölige, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, zunächst farblos, aber an der Luft sich allmählig gelb färbend, in heißem Wasser ziemlich reichlich, in kaltem viel weniger löslich. Siedepunkt 220 bis 221° (also gleich dem des oben beschriebenen isomeren Metaxylidins). Die gut krystallisirenden Salze zeigen in Lösungen etwas röthliche Färbung; sie lassen sich nur aus sauren Lösungen krystallisiren, da sie sich beim Eindampfen ihrer neutralen Lösungen spalten.

Sulfat,  $(C_8H_9 \cdot NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ . Fast farblose, harte Blättchen, die häufig zu großen Warzen gruppirt sind und beim Trocknen leicht zu einem feinen, schuppig krystallinischen Pulver zerfallen. In Wasser ziemlich schwer löslich.

Chlorhydrat,  $C_8H_9NH_2 \cdot HCl + H_2O$ . Große, glänzende Blätter von schwach rosenrother Farbe. Leichter löslich als das vorige.

Nitrat,  $C_8H_9NH_2 \cdot HNO_3$ , krystallisirt weitaus am besten und bildet beim langsamen Erkalten seiner Lösung große Gruppen gerader, flacher, federförmig verwachsener Nadeln. Es ist deutlich rosenroth gefärbt und schwerer löslich, als das Chlorhydrat.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1537.

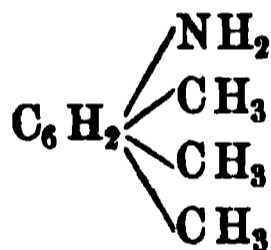
Dralat,  $(C_8H_9 \cdot NH_2)_2 \cdot C_2H_2O_4$ . Zerbe, zu Büscheln gruppirte, prismatische, schwach rosenrothe Krystalle. — Beim Erhitzen auf 125 bis 130° giebt es Dralparaxylidid,  $(C_8H_9NH)_2C_2O_2$ , welches feine, seidenglänzende, in Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Nadeln bildet, die bei 125° ohne zu schmelzen sublimiren.

Nitroparaxylidin,  $C_8H_8(NO_2)NH_2$ , erhielten Fittig, Ahrens und Mattheides<sup>1)</sup> durch partielle Reduction des bei 123,5° schmelzenden Dinitroparaxylols (s. d.). Es schmilzt bei 96°.

Acetparaxylidid,  $C_8H_9 \cdot NH(C_2H_3O)$ , durch Kochen von Paraxylidin mit dem gleichen Volumen Eisessig erhalten. Es erstarrt beim Erkalten der Flüssigkeit zu einer strahlig krystallinischen Masse. Durch Umkrystallisiren wird es in büschelförmig gruppirten Prismen erhalten. Schmelzpunkt 138 bis 139°.

Nitracetparaxylidid,  $C_8H_8(NO_2)NH(C_2H_3O)$ , durch Nitriren des Vorigen mit einer Mischung von 5 Thln. rauchender und 1 Thl. gewöhnlicher Salpetersäure erhalten. Bildet aus heißem Wasser krystallisirt eine schwach gelbliche, moosartige Masse. Schmelzpunkt 192°.

### Amidoderivate der Trimethylbenzole.



**Amidomesitylen, Mesidin.** Diese Base wurde zuerst von Fittig und Storer<sup>2)</sup> und später von Ladenburg<sup>3)</sup> und von Biedermann und Ledoux<sup>4)</sup> durch Kochen des Nitromesitylens (s. d.) mit Zinn und Salzsäure erhalten. Es wird aus dem Chlorhydrat durch Ammoniak abgeschieden. — Hofmann<sup>5)</sup> erhielt es durch Erhitzen von Trimethylphenylammoniumjodid auf 335° (s. u. Atomwanderung im Molekül. Hofmann nannte zuerst die von ihm dargestellte Base Cumidin). Das Mesidin ist eine farblose, bei — 15° nicht erstarrende Flüssigkeit. Es siedet bei 227°. Wird es mit reinem Anilin gemengt und die Mischung mit Quecksilberchlorid erhitzt, so entsteht sofort ein carmoisinrother Farbstoff aus der Klasse des Rosanilins. Mesidin allein giebt mit Sublimat keinen Farbstoff (Hofmann).

Chlorhydrat,  $C_9H_{11}NH_2 \cdot HCl$ . Federartige Krystalle oder große, durchsichtige Säulen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 147, 15. — <sup>2)</sup> Liebig's Annalen 147, 1. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 1133. — <sup>4)</sup> Ibid. 1875, 57. — <sup>5)</sup> Ibid. 1872, 715; 1875, 61.

Oxalat,  $(C_9H_{11}NH_2)_2C_2H_2O_4$ , ist ein aus Krystallblättern bestehender, in Wasser schwer löslicher Niederschlag, aus dessen Lösung in siedendem Wasser das Salz sich nicht wieder gewinnen läßt.

Platindoppelsalz,  $(C_9H_{11}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , krystallisiert aus concentrirter Salzsäure in Nadeln mit goldgelbem Schimmer; in heißem Wasser ist es kaum löslich.

Zinndoppelsalz,  $(C_9H_{11}NH_2 \cdot HCl)_2SnCl_2$ . Nadel förmige, ziemlich schwer lösliche Krystalle, die durch reines Wasser zersetzt werden.

Nitromesidin,  $C_9H_{10}(NO_2)NH_2$ , zuerst von Maule<sup>1)</sup> dargestellt, später von Ladenburg sowie von Biedermann und Ledoux untersucht. Es kann durch partielle Reduction des Dinitromesitylens mittelst Schwefelammonium, oder durch Spaltung des Nitroacetmesidids (s. d.) mittelst Salzsäure bei 160° erhalten werden. — Dicke, gelbe Prismen. Schmelzpunkt 74°.

Dinitromesidin,  $C_9H_9(NO_2)_2NH_2$ , bildet schwefelgelbe, kurze Prismen. Schmelzpunkt 193 bis 194°.

Acetmesidid,  $C_9H_{11} \cdot NH(C_2H_3O)$ , wird aus dem Mesidin durch Acetylchlorid oder durch Erhitzen mit Eisessig dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Lange, seidenglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 213 bis 214° (Ladenburg); 216° (Biedermann und Ledoux).

Nitroacetmesidid,  $C_9H_{10}(NO_2)NH(C_2H_3O)$ , erhalten durch Nitriren des Vorigen. Krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln. Schmelzpunkt 186 bis 188° (Ladenburg); 182° (Biedermann und Ledoux). Es kann auch aus Nitromesidin durch Acetylierung gewonnen werden.

Amidopseudocumol erhielt Schaper<sup>2)</sup> durch Reduction des Nitropseudocumols mit Zinn und Salzsäure und Fällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff als Chlorhydrat. Aus diesem wird die Base durch Ammoniak abgeschieden. Sie krystallisiert aus heißem Wasser oder Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 62°.

Chlorhydrat,  $C_9H_{11}NH_2 \cdot HCl$ , bildet lange, prismatische Krystalle.

Zinndoppelsalz,  $(C_9H_{11}NH_2 \cdot HCl)_2SnCl_2$ , krystallisiert in glänzenden Blättchen.

Nitroamidopseudocumol,  $C_9H_{10}(NO_2)NH_2$ , wurde von Fittig und Laubinger<sup>3)</sup> erhalten durch Reduction des Trinitropseudocumols, wobei vermuthlich die dritte, in letzterem enthaltene Nitrogruppe nach der Reduction als Ammoniak abgespalten wird. Es ist in Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser schwer und krystallisiert aus heißem Wasser in gelben, glänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 137° und ist unzersezt sublimirbar.

Chlorhydrat,  $C_9H_{10}(NO_2)NH_2 \cdot HCl$ , krystallisiert in fast farblosen, gut ausgebildeten, quadratischen Tafeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 71, 137. — <sup>2)</sup> Jahresber. d. Chem. 1867, 699. — <sup>3)</sup> Liebig's Annalen 151, 257.

Sulfat,  $[\text{C}_9\text{H}_{10}(\text{NO}_2)\text{NH}_2]_2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt leicht in farblosen, glänzenden Blättchen, die in der Kälte sehr wenig, und auch in der Wärme schwer in Wasser löslich sind.

Dinitroamidopseudocumol,  $\text{C}_9\text{H}_9(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2$  (?), scheint sich in kleiner Menge neben dem Vorigen zu bilden. Schmelzpunkt  $187^\circ$ .

### Diphenylderivate.

Paraamidodiphenyl,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$ , wurde von Schulz<sup>1)</sup> und von Ost<sup>2)</sup> durch Reduction von Paranitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure erhalten. Es ist identisch mit einer Base, welche Hofmann<sup>3)</sup> Xenylamin oder Martylamin nannte, und die er in den hochsiedenden Fractionen (queues d'aniline) auffand, welche bei der fabrikmäßigen Bereitung des Anilins erhalten werden. Es bildet farblose Blättchen, welche sich in kaltem Wasser schwierig, in kochendem leichter, in Alkohol und Aether leicht lösen. Schmelzpunkt  $49^\circ$ ; bei  $322^\circ$  siedet es unzersezt.

Chlorhydrat,  $\text{C}_{12}\text{H}_9 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ , kleine farblose Blättchen.

Sulfat,  $(\text{C}_{12}\text{H}_9 \cdot \text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ , schwer lösliche Blättchen.

Nitrat,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ , perlmutterglänzende, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Oxalat,  $(\text{C}_{12}\text{H}_9 \cdot \text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , lange, weiße, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Platindoppelsalz,  $(\text{C}_{12}\text{H}_9 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , gelbe, glänzende Blättchen, die beim Trocknen graugelb werden.

Nitroamidodiphenyl,  $\text{C}_{12}\text{H}_8 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2$ , wird durch unvollständige Reduction des Dinitrodiphenyls mit Schwefelammonium erhalten. Krystallisirt in rothen Nadeln. Schmelzpunkt  $198^\circ$ <sup>4)</sup>.

Isonitroamidodiphenyl, isomer dem Vorigen, wird wie dieses aus Isonitrodiphenyl erhalten. Bildet gleichfalls rothe Nadeln. Schmelzpunkt  $97$  bis  $98^\circ$ .

Ortho(?)amidodiphenyl, dem Vorigen isomer, wurde von Lübbens<sup>5)</sup> erhalten durch Reduction des entsprechenden, bei  $37^\circ$  schmelzenden Nitrodiphenyls (s. d.) mittelst Zinn und Eisessig (bei Anwendung von Zinn und Salzsäure ent-

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 174, 212. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1874, 171. — <sup>3)</sup> Jahresber. d. Chem. 1862, 343. — <sup>4)</sup> Schulz, Liebig's Annalen 174, 212. Fittig hatte den Schmelzpunkt früher zu  $160^\circ$  angegeben. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1875, 870.

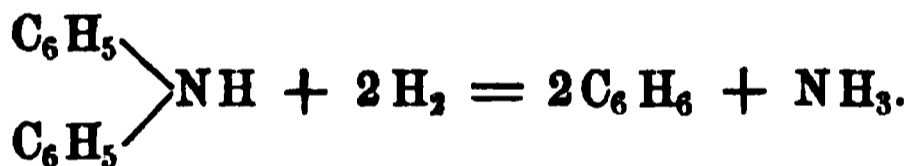
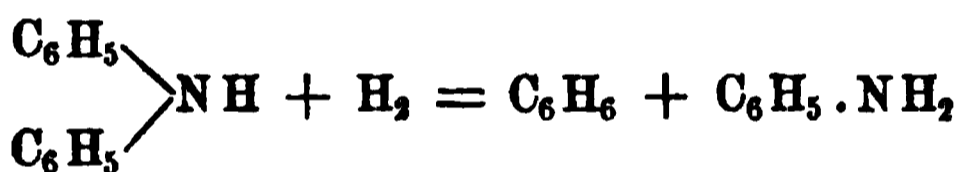
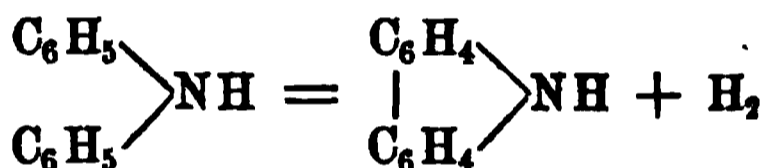
steht eine gechlorte Base). Es schmilzt bei 44 bis 45°. Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich und besitzen große Krystallisationsfähigkeit.

Imidodiphenyl, Carbazol,  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{NH}$ . Dieser merkwürdige Körper

wurde von Gräbe und Glaser<sup>1)</sup> entdeckt bei der Untersuchung eines Productes, welches bei Reinigungsversuchen des Rohanthracens im Großen erhalten worden war. Letzteres bildete eine bräunliche feste Masse, welche bei 200 bis 210° schmolz und 320 bis 360° destillirte; sie enthielt etwa 50 Proc. an Carbazol<sup>2)</sup>. — Später wies auch Zeidler<sup>3)</sup> Carbazol im Rohanthracen nach. — Braun und Greiff<sup>4)</sup> beobachteten, daß bei der Destillation größerer Mengen von Anilin mit etwas Kalk die zuletzt übergehenden Antheile Carbazol enthielten, wobei dieser Körper wahrscheinlich durch Ueberhitzung an den heißen Kesselwänden entsteht<sup>5)</sup>. Gräbe<sup>6)</sup> wies dann nach, daß das Carbazol in der That beim langsamen Durchleiten von Anilindampf durch eine stark glühende Porcellanröhre gebildet wird:



Ferner erhielt er es in gleicher Weise aus dem Diphenyl, wobei die Reaction im Sinne der folgenden drei Gleichungen verläuft:



Auch beim Durchleiten des Methylidiphenylamins durch ein glühendes Rohr entsteht unter anderem Carbazol. — Endlich erhielt N i e t z l i<sup>7)</sup> dasselbe neben anderen Körpern beim Durchleiten von Dimethylanilin durch ein glühendes Rohr.

Das Carbazol kann aus dem Rohmaterial, in dem es entdeckt worden ist, durch fractionirte Destillation gewonnen werden. Besser gelingt die Isolirung durch Krystallisation aus hochsiedenden Theerölen; bieten sich dabei Schwierigkeiten, so kann man zweckmäßig die Pikrinsäureverbindung zur Reinigung verwenden. In diesem Falle wird das Rohmaterial mit dem 1½fachen Gewicht Pikrinsäure in über 100° siedenden Theerölen aufgelöst. Enthält das Rohmaterial in den Theerölen unlösliche Bestandtheile, so filtrirt man am besten die

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 163, 343; 170, 88. — <sup>2)</sup> Ganz neuerdings hat Gräbe nähere Angaben über die Natur des Productes gemacht, in welchem das Carbazol aufgefunden wurde. Siehe darüber unter Anthracen. — <sup>3)</sup> Liebig's Ann. 191, 285. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1872, 276. — <sup>5)</sup> Das Carbazol könnte sich hiernach wohl auch in den Queues d'aniline finden, wenn die Destillation über freiem Feuer ausgeführt wird. — <sup>6)</sup> Liebig's Annalen 167, 125; 174, 180. — <sup>7)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 474.

Lösung vor dem Zusatz der Pikrinsäure. Die beim Erkalten sich ausscheidende Carbazol-Pikrinsäure wird gut mit Theerölen ausgewaschen und durch starkes Kochen mit Ammoniak zerlegt. Einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Theeröl liefert dann das Carbazol rein.

Das Carbazol wird sowohl durch Sublimation wie durch Krystallisation in weißen Blättchen oder Tafeln erhalten, welche dem Anthracen gleichen, aber nicht fluoresciren. Es schmilzt bei  $238^{\circ}$  und ist leicht sublimirbar; der Siedepunkt ist bei  $354$  bis  $355^{\circ}$  (Thermometer ganz im Dampf). In Wasser ist es unlöslich; in Alkohol, Aether, Benzol und seinen Homologen, ferner Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Chloroform in der Kälte wenig löslich, sehr viel reichlicher aber bei höherer Temperatur. Daher eignen sich höher siedende Kohlenwasserstoffe am besten zum Umkrystallisiren.

In seinem chemischen Verhalten gleicht das Carbazol sehr den Kohlenwasserstoffen; so wird es durch glühenden Zinkstaub oder Natronkalk nicht verändert (Kalikalk liefert etwas Ammoniak) und bildet mit Pikrinsäure eine gut krystallisirende Verbindung. Auch besitzt es keine basischen Eigenschaften<sup>1)</sup>.

In reiner concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte mit gelber bis gelbbrauner Farbe; durch Wasser wird es aus dieser Lösung zum größten Theile unverändert wieder gefällt. Enthält die Schwefelsäure Spuren oxydirender Körper — Salpetersäure oder salpetrige Säure, Chlor, Brom, Jod, Chromsäure —, so wird sie durch die geringste Menge Carbazol intensiv grün gefärbt. — Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich Carbazoldisulfosäure. — Salpetersäure färbt das Carbazol in der Kälte grün; beim Erwärmen entsteht je nach Concentration und Dauer der Einwirkung Mono- oder Dinitrocarbazol. Dieselben Verbindungen bilden sich auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine kochende alkoholische Carbazollösung. — Rauchende Salpetersäure wirkt mit großer Heftigkeit ein und giebt bei längerem Kochen mit Carbazol Tetranitrocarbazol.

Natriumamalgam wirkt auf eine alkoholische Carbazollösung nicht ein; auch Schmelzen mit Kalihydrat oder Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung bis auf  $300^{\circ}$  verändert es nicht. Dagegen wird es durch Oxydationsmittel leicht verändert: mit Chromsäure giebt es eine braune, nicht näher untersuchte Substanz. Chlor und Brom bewirken die Bildung von Tetrachlor- resp. Tetrabromcarbazol<sup>2)</sup>. Jodwasserstoff und Phosphor reduciren das Carbazol zu Carbazolin (siehe daselbst).

Der Amidwasserstoff läßt sich durch Acetyl und Alkoholradicale ersetzen.

<sup>1)</sup> Nach den neuesten Untersuchungen von Gräbe, welche erst während des Druckes dieses Werkes erschienen sind, kommen ihm sogar schwach saure Eigenschaften zu, da es sich z. B. mit Kali zu  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{NK}$  vereinigt (Liebig's Annalen 202, 19).

Der saure Charakter tritt in den Nitroverbindungen noch deutlicher hervor.

<sup>2)</sup> In seiner neuesten Mittheilung (l. c.) beschreibt Gräbe ein Tri-, ein Hexa- und ein Octochlorcarbazol. Bei durchgreifender Chlorirung entsteht Perchlorbenzol.



Carbazol-Pikrinsäure,  $C_{12}H_9N + C_6H_2(NO_2)_3OH$ , erhält man durch Auflösen von 1 Thl. Carbazol und  $1\frac{1}{2}$  Thln. Pikrinsäure in Kohlenwasserstoffen oder absolutem Alkohol. Sie krystallisirt in großen, rothen Säulen, etwas bräunlicher als die entsprechende Anthracenverbindung. Ein großer Ueberschuß von Alkohol zersetzt sie. Sie schmilzt bei  $182^\circ$  und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen zum Theil unzersezt. Wasser und Alkalien zerlegen sie leicht.

Acetylcarbazol,  $C_{12}H_8.NC_2H_3O$ , wird am besten erhalten durch Erwärmen gleicher Theile von Carbazol und Essigsäureanhydrid (mit Acetylchlorid läßt sich keine vollständige Umsetzung erreichen). Es krystallisirt aus Wasser, in dem es selbst in der Wärme nur sehr wenig löslich ist, in feinen weißen Nadeln; aus verdünntem Alkohol in länglichen, platten Säulen. — In Alkohol, Aether und Benzol löst es sich sehr leicht. — Schmelzpunkt  $69^\circ$ . — Destillirt über  $360^\circ$  unter theilweiser Zersetzung. — Schwefelsäure, welche etwas Salpetersäure enthält, färbt es nicht. — Mit Pikrinsäure verbindet es sich wie das Carbazol.

Carbazolin,  $C_{12}H_{15}N$ , entsteht durch acht- bis zehnstündiges Erhitzen von 6 g Carbazol, 2 g Phosphor und 7 bis 8 g Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt  $127^\circ$ ) auf  $220$  bis  $240^\circ$ . Nach dem Erkalten müssen die Röhren vorsichtig geöffnet werden, da sie immer freien Phosphorwasserstoff enthalten. Der Röhreninhalt wird mit Wasser ausgetocht, das Carbazolin mit Ammoniak oder Natronlauge gefällt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Ausbeute beträgt 50 bis 60 Proc. des Carbazols. Aus den Lösungen in Alkohol, Aether und Benzol scheidet sich das Carbazolin beim Abkühlen oder Verdampfen in langen, seidenglänzenden, flachen weißen Nadeln oder Säulen aus, die sich häufig büschelförmig gruppiren. Auch bei der Sublimation, die schon unter  $100^\circ$  beginnt, erhält man es in Nadeln. Schmelzpunkt  $99^\circ$ ; Siedepunkt  $296$  bis  $297^\circ$  (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Das Carbazolin hat einen eigenthümlichen Geruch, der besonders beim Erwärmen stark und stechend hervortritt. Es besitzt schwach basische Eigenschaften; die Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich; die Lösung in Essigsäure giebt beim Abdampfen die freie Base. Eine Pikrinsäureverbindung läßt sich nicht darstellen. Eisenchlorid wirkt oxydirend, desgleichen Kaliumbichromat, Permanganat und Platinchlorid.

Salpetersäure 1,45 specif. Gewicht wirkt sehr heftig ein; es bildet sich ein Gemisch verschiedener Nitrokörper. — Jodwasserstoffsäure spaltet das Carbazolin bei  $300$  bis  $360^\circ$  in Ammoniak und einen bei ungefähr  $225^\circ$  siedenden Kohlenwasserstoff,  $C_{12}H_{20}$ .

Chlorhydrat,  $C_{12}H_{15}N.HCl$ , wird krystallinisch erhalten durch Einleiten von  $HCl$  in eine Auflösung von Carbazolin in absolutem Aether. Es scheidet sich hierbei anfangs syrupartig ab, verwandelt sich aber allmählig in dicke, harte, in Wasser, Alkohol und Benzol außerordentlich leicht lösliche Tafeln. An trockner Luft beständig.

Bromhydrat,  $C_{12}H_{15}N.HBr$ , krystallisirt aus wässriger Lösung in Tafeln.

Jodhydrat,  $C_{12}H_{15}N.HJ$ , bildet ziemlich große Tafeln, die in heißem Wasser sehr reichlich, weniger in kaltem löslich sind.

Hydrocarbazol,  $C_{12}H_{13}N$ , entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von salzsaurem Carbazolin auf  $300^{\circ}$ :



Das unveränderte Carbazolin wird am besten durch Auflösen der Masse in Alkohol, Ausfällen des Hydrocarbazols mit angesäuertem Wasser und Auswaschen entfernt. Letzteres wird dann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol gereinigt.

Das Hydrocarbazol schmilzt etwa bei  $120^{\circ}$  und destillirt zwischen  $325$  und  $330^{\circ}$ . Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Wasser. Es krystallisirt aus den Lösungen in mikroskopischen Tafeln, welche häufig warzenförmig gruppirt sind. Es riecht unangenehm, ähnlich dem Naphthylamin. Gegen Säuren verhält es sich indifferent. — Durch Jodwasserstoff und Phosphor wird es viel leichter als das Carbazol in Carbazolin verwandelt. — Mit Pikrinsäure verbindet es sich unter denselben Umständen wie Carbazol.

Die Hydrocarbazol-Pikrinsäure,  $C_{12}H_{13}N + C_6H_2(NO_2)_3OH$ , krystallisirt in braunen Blättchen. — Sie löst sich leicht in Alkohol und Benzol und wird durch Wasser und Alkalien wie die Carbazolverbindung zerlegt.

Mit dem Carbazol isomer ist das Acridin, welches sich wie jenes im Koh-anthracen findet. Ueber seine Constitution hat die allerneueste Zeit wichtige Aufschlüsse gebracht und ist dasselbe an geeigneter Stelle (S. 627) besprochen.

### Methylirte Aniline.

Als man zuerst die Methylierung des Anilins zum Zwecke der Herstellung des Methylvioletts ausführte, hielt man das Monomethylanilin, damals schlechthin als Methylanilin bezeichnet, für das Hauptproduct der Reaction und glaubte, daß aus ihm der violette Farbstoff durch Oxydation entsteht. Lauth<sup>1)</sup> scheint zuerst gefunden zu haben, daß bei der Darstellung des Methylanilins neben Monomethylanilin auch Dimethylanilin gebildet wird; jetzt weiß man, daß gerade der letztere Körper den Ausgangspunkt für die Darstellung eines den Anforderungen an Qualität und Ausbeute entsprechenden Methylvioletts bildet, und die Methylierung des Anilins wird im fabrikmäßigen Betriebe so geleitet, daß möglichst wenig von der secundären und möglichst viel von der tertiären Base gebildet wird. Nichtsdestoweniger enthalten noch jetzt die „Methylaniline“ des Handels geringe Mengen Monomethylanilin, und früher fanden sich in denselben, neben Anilin, sogar beträchtliche Mengen jener Base. Diese Thatsache ist vor einiger Zeit von Kern<sup>2)</sup> bestritten worden; sie ist aber durch ältere und neuere Untersuchungen von A. W. Hofmann<sup>3)</sup> außer Zweifel gestellt worden.

<sup>1)</sup> Jahresber. der Chemie 1867, 502. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 195. —

<sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1874, 523; 1877, 588, 591.

Zur Trennung des Anilins, des Mono- und des Dimethylanilins bediente sich Hofmann 1) der Schwerlöslichkeit des Anilinsulfates; 2) des Umstandes, daß das Monomethylanilin als secundäre Basis noch ein Ammoniakwasserstoffatom besitzt, welches es gegen Säureradicale vertauschen kann, während dem Dimethylanilin diese Fähigkeit abgeht.

Das Basengemisch wird demgemäß mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch sich bei Gegenwart von Anilin augenblicklich das Sulfat dieser Base krystallinisch abscheidet. Diese Reaction ist so empfindlich, daß sie selbst dann noch eintritt, wenn die Chloralkreaction versagt. — Die Krystalle werden von Zeit zu Zeit entfernt, indem man die Flüssigkeit durch Leinwand abpreßt, und der Zusatz von Schwefelsäure eingestellt, sobald das Filtrat auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure keine Krystalle mehr ausscheidet. — Die Flüssigkeit, ein Gemenge von Mono- und Dimethylanilin und ihren Sulfaten, wird nun mit Alkali behandelt, wodurch man eine Mischung der genannten beiden Basen erhält, welche höchstens noch Spuren von Anilin enthalten kann.

Zur Trennung der ersteren kann Chloracetyl verwendet werden. Dasselbe wirkt mit großer Heftigkeit auf die entwässerten Amine ein; man läßt es am besten durch einen Tropftrichter in den die letzteren enthaltenden Ballon eintreten, und versieht diesen mit einem Rückflußkühler. Sobald sich die Mischung nicht mehr erheblich erwärmt, ist die Reaction vollendet. Siegt man nun das Product derselben in heißes Wasser, so scheiden sich, falls Monomethylanilin vorhanden war, beim Erkalten prachtvolle lange Nadeln von Methylacetanilid aus, während das Methylanilin als Chlorhydrat in Lösung bleibt. Die Mutterlauge liefert beim Abdampfen noch mehr Krystalle; sie wird schließlich zur Abscheidung des Dimethylanilins durch ein Alkali zerlegt. Mit der Base scheidet sich dann noch ein kleiner Rest von Methylacetanilid aus, welcher bei der Destillation der Base zurückbleibt, da er viel höher als diese siedet, und so noch gewonnen werden kann.

Später benutzte Hofmann zur Trennung des Mono- und Dimethylanilins das Essigsäureanhydrid. Werden die nach der Abscheidung des Anilins erhaltenen Basen mit diesem Reagens behandelt, so giebt sich ein erheblicherer Gehalt an Monomethylanilin sofort durch starke Temperaturerhöhung zu erkennen. Das gebildete Methylacetanilid kann dann von dem unveränderten Dimethylanilin durch Destillation leicht getrennt werden (letzteres siedet bei 192°, ersteres zwischen 240 und 250°). Diese Acetylmethode verdient besonders dann den Vorzug vor der Anwendung des Chloracetyls, wenn es sich um die Trennung kleiner Mengen Monomethylanilin von einem großen Ueberschusse von Dimethylanilin handelt. Die Ausarbeitung dieser Trennungsmethode war von großer Wichtigkeit, weil der Siedepunkt über die Zusammensetzung einer Mischung von Anilin (Siedepunkt 182°), Monomethylanilin (Siedepunkt 190 bis 191°) und Dimethylanilin (Siedepunkt 192°) keinen Aufschluß geben kann. So fand Hofmann in einem sehr constant (bei 190 bis 193°) siedenden Producte alle drei Basen neben einander vor.

Röbling und Boasson 1) benutzten zur Trennung des Monomethylanilins

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 795.

von Anilin und Dimethylanilin Natriumnitrit in salzsaurer Lösung. Anilin wird dadurch in Diazobenzolchlorid, Dimethylanilin in salzsaures Nitrosodimethylanilin,  $C_6H_4(NO)N(CH_3)_2 \cdot HCl$ , übergeführt, welche in Lösung bleiben; Monomethylanilin dagegen geht durch diese Behandlung in Methylphenylnitrosamin,

$C_6H_5N \begin{matrix} \swarrow CH_3 \\ \searrow NO \end{matrix}$ , über, das sich als gelbes Del ausscheidet <sup>1)</sup>. Letzteres wird durch

Reduktionsmittel (Zinn- und Salzsäure oder Eisen- und Essigsäure) leicht und quantitativ in Monomethylanilin zurückverwandelt. — Nach dieser Methode läßt sich in Gemischen von reinem Mono- und Dimethylanilin noch 1 Proc. des ersteren als Nitrosamin nachweisen. Dieses wird durch den Geruch und die Liebermann'sche Reaction erkannt <sup>2)</sup>.

Die letztere Trennungsmethode dürfte im Allgemeinen die schärfere sein, da die Nitrosamine der secundären Basen schwerer löslich sind, als die Acetylverbindungen; Hofmann selbst giebt deshalb die von ihm aus Basengemischen abgetriebenen Mengen von Monomethylanilin (s. f. S.) als „Minimalwerthe“ an.

Endlich verwerthet E. Fischer <sup>3)</sup> zur Trennung der verschiedenen Classen aromatischer Monamine die verschiedene Löslichkeit ihrer ferrocyanwasserstoffsäuren Salze. Dimethyl-, Diäthylanilin und andere tertiäre Basen werden schon aus sehr verdünnten sauren Lösungen durch Ferrocyankalium gefällt; Anilinsalze dagegen scheiden nur bei starker Concentration allmählig farblose Krystalle eines sauren Anilinferrocyanids aus. In der Mitte zwischen den Verbindungen der primären und der tertiären Basen stehen hinsichtlich der Löslichkeit die der secundären Basen. — Auch die Ammoniumbasen werden aus stark sauren Lösungen durch Ferrocyankalium gefällt, was für ihre Reindarstellung besonders wichtig ist, da diese sonst größere Schwierigkeiten bietet. — Die Formel des Dimethylanilinsalzes ist  $[C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2]_2 H_4 Fe(CN)_6$ .

Zur Abscheidung der Ammoniumbasen aus den Ferrocyaniden zerlegt man diese durch Kupfersulfatlösung in gelinder Wärme; aus der vom Ferrocyankupfer abfiltrirten Flüssigkeit fällt man überschüssiges Kupfer und Schwefelsäure mit Barythydrat, entfernt den Ueberschuß des letzteren durch Kohlensäure oder die äquivalente Menge Schwefelsäure und erhält aus dem Filtrate die Carbonate resp. die freien Ammoniumbasen, aus denen dann beliebige Salze dargestellt werden können.

Eine größere Zahl ferro- und ferricyanwasserstoffsäurer Salze von tertiären Basen und deren Substitutionsproducten wurden von Wurster und Roser <sup>4)</sup> dargestellt und untersucht.

Hofmann konnte mit Hilfe seiner Trennungsmethode constatiren, daß bei der Einwirkung von Chlor-, Brom- oder Jodmethyl auf Anilin neben Dimethylanilin stets auch erhebliche Mengen der secundären Base gebildet werden. So

<sup>1)</sup> E. Fischer, Liebig's Annalen 190, 151. — <sup>2)</sup> Diese Reaction ist, wie es scheint, allen Nitrosoverbindungen gemein; sie besteht darin, daß der betreffende Körper in Gegenwart einer Säure mit Phenol erhitzt wird, wodurch ein Farbstoff entsteht, der sich in Kali mit prachtvoll blauer Farbe löst. — <sup>3)</sup> Liebig's Annalen 190, 184. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 1822.

lieferte die Behandlung des Anilin mit Chlormethyl neben unverändertem Anilin auf 4 Theile Dimethylanilin wenigstens 3 Theile Monoverbindung; durch Brommethyl entsteht auf 3,3 Theile Dimethylanilin 1 Theil Monomethylanilin; durch Jodmethyl 4,2 Theile Dimethylanilin und 1 Theil Monomethylanilin. In diesen Versuchen war ein Ueberschuß von Anilin angewandt. Aber auch bei Einwirkung von 1 Mol. Jodmethyl auf 1 Mol. Anilin wird noch auf 8,5 Theile Dimethylanilin 1 Theil Monomethylanilin erhalten.

Nach der angegebenen Methode hat Hofmann auch eine Anzahl von Methylanilinen des Handels untersucht. Er fand in einigen älteren Producten aus den folgenden Fabriken:

Holliday . . . . .	0,7 Proc. Monomethylanilin,
Clavel in Basel . . . . .	2,5 " "
Bedès in Paris . . . . .	5,1 " "
Bindschedler u. Busch in Basel	5,3 " "

Von jetzt fabricirten Producten enthielt das Methylanilin von

Tillmanns u. Co. in Grefeld . . . . .	1,5 Proc.
Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin	1 bis 2 Proc.

Diese Proben enthielten übrigens viel weniger Anilin als die früher fabricirten.

Ein Product, welches nach einer älteren Methode durch Erhitzen von 40 Thln. Anilinchlorhydrat, 60 Thln. Anilin und 35 Thln. Methylalkohol zuerst 2 Stunden auf 200°, dann 10 Stunden auf 235 bis 240° im Großen dargestellt wurde, enthielt 25 Proc. Anilin, 30 Proc. Monomethylanilin und 45 Proc. Dimethylanilin. — Ein Product, welches sogar 45 Proc. Monoderivat enthielt, stellten Monnet, Reverdin und Rölting dar durch 12 stündiges Erhitzen einer Mischung von 900 Thln. Anilin, 100 Thln. Methylalkohol und 1000 Thln. Salzsäure im emaillirten Autoklaven auf 200°.

Außer der Methylierung des Anilins kann auch eine dunkle, pechartige Masse als Quelle von Methylanilin genannt werden, welche bei der Bereitung des Hofmann'schen Violetts zurückbleibt. Sie liefert durch trockne Destillation ein bei 200° siedendes Methylanilin, welches, mit Arsensäure oxydirt, ein etwas röthliches Violett liefert. — Ganz entsprechend läßt sich aus dem Harz des Acetylanilins Methylanilin gewinnen<sup>1)</sup>.

Monomethylanilin,  $C_6H_5 \cdot NHCH_3$  (s. S. 269). Wie wir sahen, bildet sich dieser Körper bei der Methylierung des Anilins stets neben bedeutenden Mengen von Dimethylanilin. Er kann von diesem und dem unangegriffenen Anilin nach einer der angegebenen Methoden getrennt werden. — Hat man dies durch Ueberführung in Methylacetanilid bewirkt, so muß die Base aus diesem abgeschieden werden. Dies gelingt mittelst der Alkalien nur langsam und schwierig, viel leichter dagegen durch Einwirkung siedender Salzsäure. Wird dann die Basis

<sup>1)</sup> J. Spiller, Jahresber. d. Chem. 1873, 703.

aus dem so erhaltenen Chlorhydrat durch Alkali in Freiheit gesetzt, so ist sie sofort vollkommen rein.

Nach Sepp <sup>1)</sup> bildet sich das Monomethylanilin auch wenn man Acetanilid durch Einwirkung von Natrium in die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} C_2H_3O \\ Na \end{matrix}$  überführt, und diese mit Jodmethyl behandelt. Das so gebildete Methylacetanilid,

$C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_3 \end{matrix}$ , wird dann durch alkoholisches Kali (oder siedende Salzsäure;

s. o.) zerlegt unter Bildung von Kaliumacetat und Monomethylanilin.

Endlich läßt sich Monomethylanilin auch durch Entmethylierung des Dimethylanilins erhalten <sup>2)</sup>. Man kocht 10 Thle. Dimethylanilin und  $12\frac{1}{2}$  Thle. Salzsäure am Rückflußkühler. Nachdem sich das Volumen um etwa  $\frac{1}{4}$  vermindert hat und die Temperatur auf 150 bis 160° gestiegen ist, setzt man noch 4 Thle. Salzsäure hinzu, kocht weiter und wiederholt denselben Zusatz bis sich Spuren Anilin im Reaktionsgemisch nachweisen lassen. Etwa 25 Proc. des Dimethylanilins lassen sich in Monomethylanilin überführen, ehe Anilin auftritt. — Schon 1873 hatte Lauth <sup>3)</sup> gezeigt, daß Methylanilin unter Entweichen von Chlormethyl in Anilin verwandelt wird, wenn es bei Siedhitze mit trockenem Chlormwasserstoffgase behandelt wird:  $C_6H_5 \cdot NHCH_3 + HCl = C_6H_5 \cdot NH_2 + CH_3Cl$ .

Das reine Monomethylanilin bildet eine dem Anilin ähnliche Flüssigkeit, welche bei 15° das specifische Gewicht 0,976 besitzt. Es siedet bei 190 bis 191°. Mit Chlorkalklösung giebt es keine Reaction. Der Geruch ist ähnlich dem des Anilins, aber angenehmer. Mit den Halogenen giebt es Substitutionsproducte; Salpetersäure wirkt lebhaft darauf ein. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure wird es zu Methan, Hexan und Ammoniak reducirt. In Berührung mit den Halogenverbindungen der Alkoholradicale vertauscht es sein letztes Ammoniakwasserstoffatom gegen diese. Das Monomethylanilin ist eine einsäurige Base.

Das Chlorhydrat,  $C_7H_9N \cdot HCl$ , krystallisirt nicht; es bildet eine syrupartige, durchscheinende, in Wasser sehr lösliche Masse. Man erhält es durch Einleiten von trockenem Chlormwasserstoffgase in die Basis.

Das Platindoppelsalz,  $(C_7H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , erhält man durch Fällung mittelst wässriger Platinchloridlösung. Es scheidet sich zuerst als durchscheinendes Del ab, welches sich schnell in blaßgelbe und sehr leicht zerseßliche Krystallbüschel verwandelt.

Methylacetanilid,  $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_3 \end{matrix}$ , wird aus Methylanilin durch Einwirkung von Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid erhalten; es bildet, aus heißem

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 795. — <sup>2)</sup> de la Harpe, Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe 1878, 126, mitgetheilt durch Rölting. — <sup>3)</sup> Jahresber. d. Chem. 1873, 692.

Wasser umkrystallisirt, prachtvolle lange Nadeln, welche bei  $99,5^{\circ}$  schmelzen und bei  $245^{\circ}$  unverändert destilliren <sup>1)</sup>).

Methylphenylnitrosamin,  $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \swarrow CH_3 \\ \searrow NO \end{matrix}$ , entsteht, wenn Monomethylanilin in verdünnter Salzsäure gelöst und mit salpetrigsaurem Natrium versetzt wird. Es ist ein hellgelbes, aromatisch riechendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Del <sup>2)</sup>).

Dimethylanilin,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ . Es wurde zuerst von *Canth* als Bestandtheil des technischen Methylanilins beschrieben; seine Eigenschaften sind in neuerer Zeit von *Hofmann* genauer festgestellt worden. Die Reindarstellung, bezw. Trennung von Anilin und Monomethylanilin geschieht nach den oben beschriebenen Methoden. Uebrigens wird die Basis auch im Zustande der Reinheit erhalten durch Destillation des Trimethylphenylammoniumhydrates,  $C_6H_5(CH_3)_3N \cdot OH$ . Auch durch Behandlung des Trimethylphenylammoniumjodids mit trockenem Chlornasserstoffgas wird ersteres in Jodmethyl und salzsaures Dimethylanilin gespalten <sup>3)</sup>).

Das Dimethylanilin ist eine dem Monomethylanilin ähnliche Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0,9553, welche bei  $+ 5^{\circ}$  erstarrt und bei  $192^{\circ}$  siedet. Das Chlorhydrat krystallisirt nicht; das Platindoppelsalz,  $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$ , bildet ziemlich leicht lösliche, wohlausgebildete vierseitige Tafeln.

Saures ferrocyanwasserstoffsaures Dimethylanilin,  $(C_8H_{11}N)_2 H_4 Fe(CN)_6$ , entsteht als schwer löslicher krystallinischer Niederschlag, selbst aus sehr verdünnten wässerigen Lösungen eines Dimethylanilinsalzes, wenn dieselben bei Gegenwart einer Säure mit Ferrocyankalium versetzt werden. Es bildet farblose Blättchen, welche sich leicht durch Bildung von Berlinerblau grünblau färben <sup>4)</sup>).

Nitrosodimethylanilin,  $C_6H_4(NO)N(CH_3)_2$ . Es ist von *Baeyer* und *Caro* <sup>5)</sup> entdeckt, und außer von ihnen von *Schraube* <sup>6)</sup> eingehender studirt worden. Zu seiner Darstellung verfährt man am zweckmäßigsten, indem man 50 Thle. Dimethylanilin, 100 Thle. concentrirte Salzsäure und 600 Thle. eines Gemisches von 1 Vol. Salzsäure mit 2 Vol. Alkohol zusammenbringt, stark mit Eis kühlt und 75 Thle. vorher auf  $0^{\circ}$  abgekühltes salpetrigsaures Amyl hinzusetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich salzsaures Nitrosodimethylanilin in gelben Nadeln aus, welche die Flüssigkeit breiartig erfüllen; nimmt ihre Menge nicht mehr zu, so bringt man sie auf ein Luftpumpenfilter und wäscht mit Aetheralkohol aus. — *Wurster* <sup>7)</sup> löst 200 g Dimethylanilin des Handels in 500 g Salzsäure, die mit 100 g Wasser verdünnt sind. Zu dieser Lösung wird langsam

<sup>1)</sup> *Hofmann*, Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 599. Anm. — <sup>2)</sup> *Hepp*, Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 329; *E. Fischer*, Liebig's Annalen 190, 150. — <sup>3)</sup> *Merrill*, Chem. Centralbl. 1878, 518. — <sup>4)</sup> *E. Fischer*, Liebig's Ann. 190, 184. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1874, 809, 963. — <sup>6)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1875, 616. — <sup>7)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 523.

unter Umschütteln und guter Kühlung etwas mehr als die berechnete Menge salpetrigsaures Natron in möglichst wenig Wasser gelöst, gebracht. Der entstandene gelbe Niederschlag von salzsaurem Nitrosodimethylanilin wird gut abgesaugt, mit concentrirter Salzsäure oder salzsäurehaltigem Alkohol ausgewaschen und abgepreßt. Etwa vorhandenes Monomethylanilin ist zum größten Theil als Nitrosamin in der Mutterlauge enthalten.

Durch kohlensaures Kalium scheidet sich aus dem mit Wasser angerührten Chlorhydrate die freie Base in grünen Blättern ab. Man extrahirt sie mit Aether und verdunstet den letzteren. Das Nitrosodimethylanilin bleibt dann in großen grünen Blättern zurück, die bei 85° schmelzen und mit Wasserdämpfen etwas flüchtig sind.

Chlorhydrat,  $C_8H_{10}N_2O \cdot HCl$ , krystallisirt in schönen, gelben, kurzen Nadeln, welche bei 177° schmelzen und sich dabei zu zersetzen scheinen. Höher erhitzt, findet plötzliche Zersetzung statt, aber ohne Verpuffung.

Nitrat, erhalten durch Zusatz der verdünnten Säure zu einer ätherischen Lösung der Base, bildet, aus Wasser umkrystallisirt, concentrisch gruppirte, sehr lange, gelbe Nadeln mit starkem Seidenglanz.

Sulfat,  $C_8H_{10}N_2O \cdot H_2SO_4$ , wird erhalten wie das Vorige. Es krystallisirt aus Wasser in schwefelgelben, mattglänzenden Krystallen.

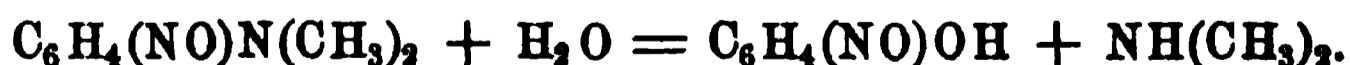
Bikrat, erhalten durch Vermischen der ätherischen Lösungen der Säure und Basis, krystallisirt aus Wasser in feinen, bräunlich gelben, stark glänzenden Blättchen, aus Alkohol in bräunlich gelben Nadeln.

Saures Oxalat,  $C_8H_{10}N_2O \cdot C_2H_2O_4$ , wird bereitet wie das Vorige und aus Holzgeist unter Zusatz von ein wenig Oxalsäure umkrystallisirt. Es bildet sehr schöne, prismatische Krystalle von honiggelber Farbe.

Neutrales Oxalat,  $(C_8H_{10}N_2O)_2C_2H_2O_4 + 2H_2O$ , erhält man aus Holzgeist krystallisirt unter Zusatz von etwas freiem Nitrosodimethylanilin, welches nach der Krystallisation durch Aether leicht abzuwaschen ist. Es bildet scharf ausgeprägte, glänzende, kurze, säulensförmige Krystalle des monoklinen Systems und unterscheidet sich übrigens durch seine braunrothe Farbe von den übrigen Salzen des Nitrosodimethylanilins.

Die Anwesenheit der Nitrosogruppe in dem Nitrosodimethylanilin läßt sich durch die Liebermann'sche Reaction (s. o. unter Monomethylanilin) nachweisen, indem man das salzsaure Salz mit Phenol erhitzt. Es entsteht eine blaue Masse, die sich in Kali mit indigblauer Farbe löst.

Durch Kochen mit Natronlauge wird das Nitrosodimethylanilin quantitativ in Nitrosophenol und Dimethylamin zerlegt, so daß diese Reaction zweckmäßig zur Darstellung des letzteren Körpers verwendet werden kann:



Das Nitrosodimethylanilin hat eine große Neigung, mit andern Körpern Additionsproducte zu geben, die jedoch meist sehr leicht in ihre Componenten zerfallen. So erhält man durch gelindes Erwärmen von gleichen Theilen Anilin

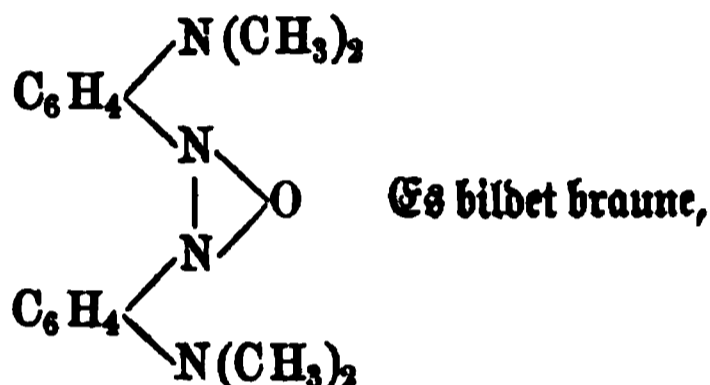


und Nitrosodimethylanilin mit dem fünffachen Gewicht Alkohol eine grüne Lösung, aus der beim Erkalten dunkel stahlblaue Krystalle in großen Massen anschießen. Sie haben die Zusammensetzung  $2 C_6 H_4 (NO) N (CH_3)_2 + C_6 H_5 . NH_2$ . Mit Paratoluidin und Dimethylanilin werden ähnliche Verbindungen gebildet; Phenol giebt einen Körper von der Formel  $2 C_6 H_4 (NO) N (CH_3)_2 + C_6 H_5 . OH$ , welcher braune Nadeln bildet, und schon bei  $70^\circ$  in Phenol und Nitrosodimethylanilin zerfällt. — Silbernitrat erzeugt in einer alkoholischen Lösung der Base einen krystallinischen Niederschlag, der aus Wasser oder Alkohol von etwa  $25^\circ$  umkrystallisirt werden kann und die Zusammensetzung  $2 C_6 H_4 (NO) N (CH_3)_2 + AgNO_3$  besitzt.

Mit Zinn- und Salzsäure reducirt, geht das Nitrosodimethylanilin in Dimethylparaphenylendiamin (s. S. 637),  $C_6 H_4 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ , über.

Mit alkoholischem Kali gelinde erwärmt, giebt das salzsaure Nitrosodimethylanilin:

Tetramethyldiamidoazoxybenzol,



stark glänzende Nadeln, und ist als freie Base, wie in seinen Salzen sehr beständig.

Durch Oxydationsmittel (Kaliumpermanganat) geht das Nitrosodimethylanilin in

Nitrodimethylanilin,  $C_6 H_4 (NO_2) N (CH_3)_2$ , über. Dieses bildet große, schwefelgelbe Krystalle, welche bei  $162^\circ$  schmelzen und keine basischen Eigenschaften zu besitzen scheinen. Dasselbe Nitrodimethylanilin wird durch directes Nitriren von Dimethylanilin erhalten<sup>1)</sup>. Die Einwirkung rauchender Salpetersäure ist sehr heftig und muß durch Verdünnen mit der 10- bis 12 fachen Menge Eisessig und durch allmählichen Zusatz gemäßiget werden. Man nimmt die theoretische Menge Salpetersäure. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich der Nitrokörper krystallinisch aus. — Auch das Nitrodimethylanilin giebt bei der Reduction mit Zinn- und Salzsäure Dimethylparaphenylendiamin.

Dinitrodimethylanilin,  $C_6 H_3 (NO_2)_2 N (CH_3)_2$ , wird aus der Nitrosoverbindung durch sehr gelindes Erwärmen mit einer, mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnten Salpetersäure erhalten. — Bildet, aus Aetheralkohol krystallisirt, große gelbe Krystalle, welche bei  $73,5^\circ$  schmelzen. — Weber<sup>2)</sup>, Mertens<sup>3)</sup> und Wurster<sup>4)</sup> erhielten Dinitrodimethylanilin durch directes

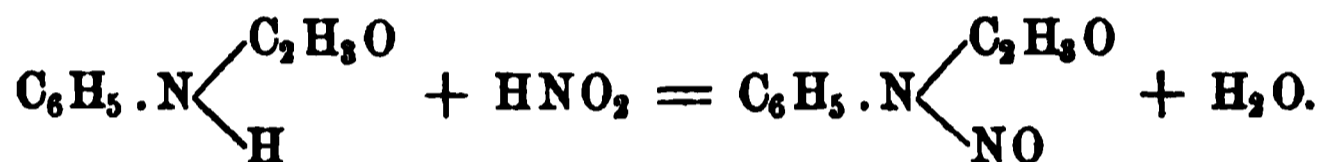
<sup>1)</sup> Weber, Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 761; Wurster, Ebendas. 1879, 528. —

<sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 763. — <sup>3)</sup> Ibid. 1877, 995. — <sup>4)</sup> Ibid. 1879, 1806.

Nitriren des Dimethylanilins. Weber giebt den Schmelzpunkt zu  $77^{\circ}$ , die beiden anderen übereinstimmend zu  $87^{\circ}$  an.

Trimethylphenylammoniumhydroxyd,  $N \cdot C_6H_5(CH_3)_3 \cdot OH$  <sup>1)</sup>. Das Jodür dieser Base,  $NC_6H_5(CH_3)_3J$ , entsteht durch die unter heftiger Reaction stattfindende, directe Vereinigung von Dimethylamin und Jodmethyl. Aus dem Jodür wird die Base durch Silberoxyd abgeschieden. Sie schmeckt stark und unangenehm bitter, löst sich sehr leicht in Wasser und erstarrt im Vacuum zu einer zerfließlichen, stark alkalischen Masse. In der Hitze zerfällt sie in Wasser, Dimethylanilin und verschiedene gasförmige Producte. — Die Salze sind, wie auch die Platinverbindung, krystallisirbar; das Nitrat ist nur wenig in Wasser löslich; das chromsaure Salz,  $[C_6H_5(CH_3)_3N]_2Cr_2O_7$ , krystallisirt in prachtvollen Prismen, die sich in etwa 200 Thln. kaltem, leichter in heißem Wasser lösen.

An dieser Stelle kann passend das Acetylphenylnitrosamin,  $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \swarrow C_2H_5O \\ \searrow NO \end{matrix}$ , Platz finden. Dasselbe wurde von D. Fischer <sup>2)</sup> durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetanilid erhalten:



Die Darstellung geschieht, indem man auf eine gut abgekühlte Lösung von Acetanilid in Eisessig so lange einen Strom von salpetriger Säure einwirken läßt, bis die Lösung durch überschüssige salpetrige Säure grün geworden. Gießt man die Lösung dann in Wasser, so fällt das Acetylphenylnitrosamin als schwach gelb gefärbter Niederschlag. Die Reaction verläuft fast quantitativ. Der Körper, der sich wegen äußerst leichter Zersezlichkeit nicht umkrystallisiren läßt, wird durch mehrmaliges Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser gereinigt, dann abgepreßt und im Vacuum getrocknet. Er läßt sich selbst über Schwefelsäure nicht längere Zeit aufbewahren, indem alsbald Zersezung eintritt unter Entwicklung von salpetriger Säure. — Beim Kochen mit Wasser schmilzt er zuerst und zersezt sich dann plötzlich zu einer schmierigen Masse. Löst man ihn in Alkohol oder Aether, so krystallisirt er zuerst aus, verwandelt sich jedoch alsbald in eine schwarze Masse, die stark nach Eisessig und Nitrophenol riecht; läßt man dagegen die ätherische Lösung rasch verdunsten, so wird er in hübschen Nadeln erhalten. — Er schmilzt bei  $40$  bis  $41^{\circ}$ , ist jedoch schon bei  $46^{\circ}$  vollständig zersezt. Sein Staub reizt stark zum Niesen. Mit Reductionsmitteln giebt er nur Acetanilid.

Das Acetylphenylnitrosamin ist ein gelber Farbstoff für Seide, und soll als solcher von A. Müller fabricirt und unter dem Namen Helioxanthin in den Handel gebracht worden sein <sup>3)</sup>. Nach den angegebenen Eigenschaften des Körpers erscheint eine praktische Anwendung nicht wohl denkbar.

<sup>1)</sup> Sauth, Jahresber. d. Chemie 1867, 502. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 463. — <sup>3)</sup> M. Reimann's Färberzeitung 1877, 172.

## Methylirte Toluidine.

Die Darstellung der methylirten Toluidine geschieht im Allgemeinen nach denselben Methoden, wie die der entsprechenden Anilinderivate. Für die Bereitung der Monomethyltoluidine aus den entsprechenden zweifach methylirten Basen hat Reverdin das gleiche Verfahren — Einwirkung von Salzsäuregas auf die siedende Base — angewendet, welches Lauth zur Ueberführung des Methylanilins in Anilin und de la Harpe zur Umwandlung des Dimethylanilins in Monomethylanilin benutzt hat (s. Methylanilin).

Monomethylorthotoluidin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NHCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ , wurde von Monnet,

Reverdin und Nölting <sup>1)</sup> genau wie das Monomethylanilin erhalten, indem sie zunächst ein an Monoderivat reiches Gemenge darstellten durch eintägiges Erhitzen von 750 g Orthotoluidin, 400 g Methylalkohol und 700 g Salzsäure auf 200 bis 220°. Aus diesem wurde dann das Methylorthotolylnitrosamin,

$C_7H_6 \cdot N \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO} \end{matrix}$ , dargestellt, und hieraus durch Reduction mit Zinn- und Salz-

säure die monomethylirte Base.

Das Monomethylorthotoluidin ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 207 bis 208° siedet und sich an der Luft schnell violettbraun färbt. Sein spezifisches Gewicht ist 0,973 bei 15°. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich vollkommen klar auf. Das Platindoppelsalz hat die Formel  $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$ . — Mit Essigsäureanhydrid giebt es ein bei 55 bis 56° schmelzendes Acetylderivat.

Dimethylorthotoluidin,  $C_6H_4 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ CH_3 \end{matrix}$ , wurde zuerst von Thom sen <sup>2)</sup>

dargestellt. Er führte reines Orthotoluidin durch wiederholte Behandlung mit Jodmethyl in Trimethylorthotolylammoniumjodid,  $(C_6H_4 \cdot CH_3)(CH_3)_3 \cdot NJ$ , über, welches in großen Nadeln krystallisirt, schied hieraus durch Silberoxyd die Ammoniumbase aus und gewann durch Destillation der letzteren das Dimethylorthotoluidin.

Es bildet ein farbloses Del von charakteristischem Geruch und dem Siedepunkt 183°. — Die Base scheint sich auch bei der von Hofmann (s. o.) beobachteten „Atomwanderung im Molecüle“ durch Einwirkung der Wärme auf Trimethylphenylammoniumjodid zu bilden. — Nölting und Boasson <sup>3)</sup> erhielten sie vollkommen frei von Monoderivat und Toluidin durch zweitägiges Erhitzen von 750 g Orthotoluidin, 670 g Methylalkohol und 700 g Salzsäure auf 200 bis 220°.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 2278. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1586. —

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 2279.

Monomethylmetatoluidin stellten Monnet, Reverdin und Nölting <sup>1)</sup> durch Behandlung von 2 Mol. Metatoluidin mit 1 Mol. Jodmethyl dar. Die Abscheidung aus dem Producte der Reaction geschieht nach der gleichen Methode, welche Hofmann zur Reindarstellung des Monomethylanilins anwandte. Die Zersetzung der Acetylverbindung wurde durch Schwefelsäure (1 Thl. Säure auf 3 Thle. Wasser) bewirkt.

Farblose, bei 206 bis 207° siedende Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruche. Mit Essigsäureanhydrid giebt es ein bei 66° schmelzendes, über 250° siedendes Methylacetatoluid, welches nach der Destillation lange flüssig bleibt. Mit salpetriger Säure liefert es Methylmetatoluidnitrosamin.

Dimethylmetatoluidin, gleichfalls von Monnet, Reverdin und Nölting dargestellt durch Behandeln von 1 Mol. Metatoluidin mit 3 Mol. Jodmethyl in Gegenwart von Natronlauge, zunächst am Rückfluszkühler, nachher bei 100°. Man erhält, neben einer ziemlichen Menge Trimethyltolylammoniumjodür vollkommen reines, von Monomethyltoluidin freies Dimethyltoluidin. Das Reactionproduct wird in Wasser gelöst, mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Das Jodür der Ammoniumbase bleibt in der wässerigen Lösung, die tertiäre Base geht in den Aether und bleibt beim Abdestilliren rein zurück. — Die alkalische Lösung wird stark angesäuert und daraus nach E. Fischer (s. o. unter Dimethylanilin) mit Ferrocyankalium saures ferrocyanwasserstoffsaures Trimethyltolylammonium gefällt. Der abfiltrirte Niederschlag wird durch Kupfersulfat in unlösliches Ferrocyankupfer und lösliches Trimethyltolylammoniumsulfat verwandelt, aus der abfiltrirten Lösung des letzteren die Schwefelsäure und das überschüssige Kupfer mit Baryt gefällt. Wird endlich etwa überschüssiger Baryt durch die eben nothwendige Menge Schwefelsäure, oder durch Kohlensäure eliminirt, so resultirt eine Lösung von reinem Trimethyltolylammoniumhydrat, welche bei der Destillation noch eine neue Menge Dimethyltoluidin liefert.

Nach Wurster und Niedel <sup>2)</sup> erhält man eine nahezu quantitative Ausbeute an Dimethylmetatoluidin, wenn man die Methylierung im geschlossenen Rohr bei 180 bis 190° vornimmt.

Das Dimethylmetatoluidin siedet bei 206 bis 208° (nach Wurster bei 215°); sein Geruch unterscheidet sich wesentlich von dem der isomeren Ortho- und Paraverbindung. — Es bildet ein wohlcharakterisirtes Platindoppelsalz; die Platinverbindung der Ammoniumbase,  $[C_7H_7N(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$ , krystallisirt in schönen gelben Würfeln.

Nitrosodimethylmetatoluidin,  $C_6H_3(NO) \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ CH_3 \end{matrix}$ , wird nach

Wurster und Niedel (l. o.) dargestellt, indem man 10 g Dimethylmetatoluidin in 20 g mit 30 g Wasser verdünnter Salzsäure löst und unter Abkühlung langsam mit der berechneten Menge einer gesättigten Natriumnitritlösung versetzt. Es entsteht ein dicker Krystallbrei von salzsaurem Nitrosodimethylmetatoluidin,

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 2279. — <sup>2)</sup> Ibid. 1879, 1797.

welchen man abfiltrirt und mit salzsäurehaltigem Alkohol wäscht. Die freie Base wird daraus mit Natriumcarbonat abgeschieden. Sie scheidet sich zuerst als grünes Del ab, krystallisirt aber bald in schönen, grünen Blättchen. Der Mutterlauge kann noch ein Theil durch Benzol entzogen werden. — Die Base kann aus heißem Wasser, Aether, Benzol oder Chloroform umkrystallisirt werden; sie schmilzt bei 92°. Ihre Lösungen sind grün gefärbt. Das Nitrosodimethylmetatoluidin verhält sich dem Nitrosodimethylanilin in jeder Hinsicht ähnlich, bildet z. B. analoge Additionsproducte mit aromatischen Basen. Siedende verdünnte Natronlauge spaltet es in Dimethylamin und Nitrosokresol. — Durch Oxidation geht es in Nitrodimethylmetatoluidin über, durch Reduction in Dimethyltoluylendiamin.

Nitrodimethylmetatoluidin,  $C_6H_3(NO_2) \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ CH_3 \end{matrix}$ . Versetzt man

eine Lösung von salzsaurem Nitrosodimethylmetatoluidin in Wasser langsam mit übermangansaurem Kalium, bis die rothe Farbe verschwindet, extrahirt dann mit viel Aether, so bleibt nach dem Abdestilliren desselben das Nitroproduct in braun-gelben Nadeln zurück. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Eisessig wird es in langen, gelben Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 84°.

Dinitrodimethylmetatoluidin,  $C_6H_2(NO_2)_2 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ CH_3 \end{matrix}$ , wird durch

Nitriren des Dimethylmetatoluidins in Eisessiglösung erhalten. Schöne gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 107°. — Nitriert man mit verdünnter Salpetersäure, so erhält man, neben diesem eine isomere, bei 168° schmelzende Verbindung.

Monomethylparatoluidin, wurde zuerst von Thomsen<sup>1)</sup> dargestellt nach dem gleichen Verfahren, welches Hofmann zur Bereitung des Monomethylanilins anwandte; nämlich durch Einwirkung von Chlormethyl auf Paratoluidin. Dabei bilden sich mindestens 3 $\frac{1}{2}$  Thle. Monomethyltoluidin auf 1 Thl. Dimethyltoluidin. Monnet, Reverdin und Nölting<sup>2)</sup> erhielten es durch Reduction des Nitrosamins in derselben Weise wie sein Isomeres der Orthoreihe. Siedepunkt 206 bis 207°.

Das Methylacetparatoluid,  $C_7H_7 \cdot N \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5O \end{matrix}$ , erhalten durch Ein-

wirkung von Essigsäureanhydrid, bildet schöne, farblose Krystalle, welche sowohl in kaltem als in heißem Wasser schwer löslich sind, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 83° und siedet bei 283°.

Das Methylparatolylnitrosamin,  $C_7H_7 \cdot N \begin{matrix} CH_3 \\ NO \end{matrix}$ , scheidet sich beim Vermischen einer gut gekühlten Lösung von Monomethylparatoluidin in

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1582. — 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 2281.

Salzsäure mit Natriumnitrit als ein braunes Del aus, welches bei gelindem Schütteln erstarrt. In Wasser ist es absolut unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus einer Mischung der beiden letzteren krystallisirt es in großen, gut ausgebildeten Prismen, welche bei  $54^{\circ}$  schmelzen.

Dinitromethylparatoluidin,  $C_7H_5(NO_2)_2NH.CH_3$ , wurde gleichfalls von Thomsen bereitet durch Hinzufügen von rauchender Salpetersäure zu einer Lösung von 1 Thl. Methyltoluidin in 15 Thln. Eisessig. Der Nitrokörper wird durch Wasser gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Schöne, hellrothe Nadeln, welche in Eisessig und heißer Salzsäure löslich sind. Schmelzpunkt  $129^{\circ}$ .

Dimethylparatoluidin, wurde zuerst von Hofmann<sup>1)</sup> neben dem Orthoderivat (s. d.) erhalten beim Erhitzen von Trimethylphenylammoniumjodür. — Thomsen<sup>2)</sup> stellte es dar durch wiederholte Behandlung von Paratoluidin mit Jodmethyl. Dabei entsteht das Jodür der entsprechenden Ammoniumbase, welches dann ebenso wie die entsprechende Orthoverbindung in die tertiäre Base übergeführt wird. Monnet, Reverdin und Nölting<sup>3)</sup> erhielten es aus Methylalkohol, Salzsäure und Paratoluidin ebenfalls nach der beim Dimethylorthotoluidin angegebenen Methode. — Farblose, bei  $206$  bis  $208^{\circ}$  siedende Flüssigkeit. Durch salpetrige Säure wird es nicht in eine Nitrosoverbindung übergeführt.

Monnet, Reverdin und Nölting haben das Verhalten der methylirten Aniline und Toluidine gegen die von Lauth<sup>4)</sup> zur Unterscheidung von aromatischen Aminen angewandten Reagentien untersucht. Die dabei auftretenden charakteristischen Farbenercheinungen, welche die Beobachtungen von Lauth ergänzen, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

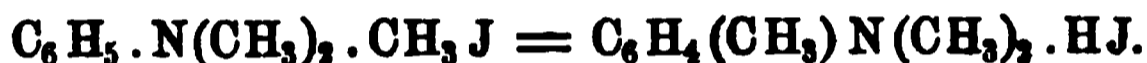
---

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 1585, Anm. — <sup>2)</sup> Ibid. 1586. — <sup>3)</sup> Ibid. 1878, 2281. — <sup>4)</sup> Volley, S. 529 ff.

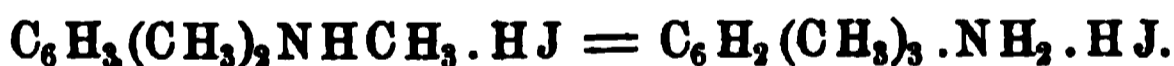
	Chromsäure	Jodsäure	Chlorkalk	Salpeter-Schwefelsäure
Monomethylanilin . . . . .	gelb, nachher schmutzig braun, in grün übergehend;	grünlichblau, dann violett in braun übergehend, wird zum Theil fest;	violett, in braun übergehend <sup>1)</sup> , + Säure: braun;	röthlich braun, nachher grün;
Dimethylanilin . . . . .	gelbbraun, wenig intensiv, nachher blau;	schwach violett, wird nach u. nach intensiver und schließlich braun;	schwach gelblich, + Säure: orange, nachher grün;	röthlich braun;
Monomethylorthotoluidin . . . . .	gelb, dann mahagonibraun;	violett, in grün übergehend; wird zum Theil fest.	nichts, + Säure: tief violett;	rothbraun, ins Grüne übergehend;
Dimethylorthotoluidin . . . . .	orange, nachher grün.	sehr schwach violett;	nichts, + Säure: rothbraun, nach und nach gelb, schließlich grün werdend;	hellorange;
Monomethylmetatoluidin . . . . .	gelb, mahagoni, grün, schließlich blau werdend;	grau, ins violette übergehend, wird theilweise fest;	violettbräunlich, + Säure: grauviolett;	gelbbraun;
Dimethylmetatoluidin . . . . .	schwach orange, nachher in grün übergehend;	violett, weniger grau und röthlicher als die Monobase, bleibt flüchtig;	nichts, + Säure: kirschroth, schnell verschwindend und in gelb übergehend;	hellorange;
Monomethylparatoluidin . . . . .	kastanienbraun;	blauviolett; bleibt flüchtig;	blauviolett, röthlich, schließlich braun werdend, + Säure: röthlicher violett und bräunlicher;	kirschroth, in Mahagonibraun übergehend;
Dimethylparatoluidin . . . . .	schwach gelbbraun.	sehr schwach violett, dann braun, bleibt flüchtig.	nichts, + Säure: gelb, in grau und bräunlich violett übergehend.	hellorange; wird fest.

<sup>1)</sup> Nach Hofmann giebt dagegen das vollkommen reine, von Anilin freie Monomethylanilin seine Reaction mit Chlorkalk (s. o.).

Eine sehr merkwürdige Reaction, welche sich unter Umständen bei der Methylierung des Anilins vollzieht, ist von Hofmann und Martius<sup>1)</sup> entdeckt worden. Wird diese Operation durch Einwirkung von Methylalkohol auf salzsaures Anilin ausgeführt, so entstehen, je nach den angewandten Verhältnissen, verschiedene Basen. In einem durch lange Digestion von reinem Anilinchlorhydrat mit einem großen Ueberschuß von Methylalkohol bei 280 bis 300° erhaltenen Producte fanden sie neben Methylanilin und Dimethylanilin noch vier andere dimethylierte Monamine, nämlich: Dimethyltoluidin,  $C_6H_4(CH_3)N(CH_3)_2$ ; Dimethylxylylidin,  $C_6H_3(CH_3)_2N(CH_3)_2$ ; Dimethylcumidin,  $C_6H_2(CH_3)_3N(CH_3)_2$ , und Dimethylcymidin,  $C_6H(CH_3)_4N(CH_3)_2$ . Die Methylierung hat sich also nicht auf den Ammoniakrest beschränkt, sondern hat auch den aromatischen Kern betroffen. — Hofmann<sup>2)</sup> hat später den Mechanismus dieser Reaction aufgeklärt, indem er zeigte, daß die methylierten Aniline durch bloße Einwirkung erhöhter Temperatur eine moleculare Umlagerung erleiden, durch welche die Methylgruppen aus dem Ammoniakrest in den Benzolkern übergehen, während die durch sie verdrängten Wasserstoffatome des letzteren an ihre Stelle treten. Hofmann führte diese Reaction zuerst mit der Jodverbindung einer Ammoniumbase aus: dem Trimethylphenylammoniumjodür. Wird dieser Körper einer Temperatur von 220 bis 230° ausgesetzt, so wird er in das Jodhydrat des Dimethyltoluidins verwandelt:

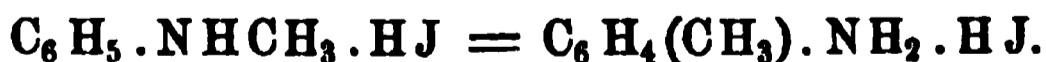


Die Reaction bleibt aber hierbei nicht stehen, sondern es bildet sich zugleich das Product eines zweiten Austauschens, der in ganz entsprechender Weise verläuft: neben dem jodwasserstoffsauren Dimethyltoluidin bildet sich zugleich eine gewisse Menge jodwasserstoffsaures Monomethylxylylidin,  $C_6H_3(CH_3)_2NHCH_3 \cdot HJ$ . Steigert man dann die Temperatur auf 335°, so wechselt auch die letzte der mit dem Stickstoff verbundenen Methylgruppen ihren Platz, es entsteht das Jodhydrat des primären Cumidins:



So ist successive die Jodverbindung einer Ammoniumbase durch moleculare Umlagerung zuerst in das Jodhydrat einer tertiären Base, dann in das einer secundären und endlich in das einer primären verwandelt worden.

Eine solche „Atomwanderung im Molecül“ kann selbstverständlich in einer großen Anzahl von Fällen mit gleichem Erfolge bewerkstelligt werden. So gelang Hofmann die Synthese des Paratoluidins aus Monomethylanilin durch bloßes Erhitzen eines Salzes dieser Base. Bei 220 bis 230° findet keine Veränderung statt; aber bei 335° verläuft die Reaction im Sinne der folgenden Gleichung:



Ähnlich wie die Methylgruppe können auch andere Alkoholradicale ihren Platz im Ammoniakreste mit dem eines Benzolwasserstoffatoms vertauschen.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1871, 742. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1872, 704, 720; 1874, 526.



Es leuchtet ein, daß diese Reaction in der Fabrication der methyilirten Aniline leicht eine wichtige Rolle spielen kann, indem sie unter geeigneten Verhältnissen die Bildung höherer Homologen zur Folge haben wird. So hat denn auch L. Seefemann<sup>1)</sup> unter den Nebenproducten der Methylanilinfabrication ein Dimethylxylydin,  $C_8H_9.N(CH_3)_2$ , angefunden. Dasselbe bildet, aus Ligroin krystallisirt, weiße Nadeln, welche bei  $87^\circ$  schmelzen, unverändert destilliren und in Weingeist und Aether leicht löslich sind. Es bildet gut krystallisirende Salze.

Ueber die fabrikmäßige Vereitung des Methylanilins sind in neuer Zeit Erfahrungen mitgetheilt worden<sup>2)</sup>. Stellt man es einerseits durch Einleiten von Chlormethyl in siedendes Anilin, andererseits nach der gewöhnlichen Methode aus Anilinchlorhydrat und Holzgeist unter Druck, und zwar unter Beobachtung verschiedener Versuchsbedingungen, so variiren die erhaltenen Producte stark in der Zusammensetzung, resp. zeigen sie bei der fractionirten Destillation ein verschiedenes Verhalten. Für die Vereitung von Violett sind aber trotzdem alle nach dem üblichen Verfahren bereiteten brauchbar, nur muß die Methode der Violettbereitung nach der Zusammensetzung des Methylanilins modificirt werden. Die angeführte Abhandlung enthält auch vielfache Angaben über die Details in der Ausführung der Methylanilinbereitung.

Wie Hüffermann<sup>3)</sup> mittheilt, wird das Dimethylanilin in Deutschland meistens durch Erhitzen von krystallisirtem Anilinchlorhydrat mit Methylalkohol dargestellt, während man in französischen Fabriken vielfach statt des festen Anilinsalzes eine Mischung von Anilin und Salzsäure anwendet. Diese Arbeitsweise gestattet ein leichteres Bescheiden der Autoklaven und liefert dieselbe Violettansbeute wie das aus festem Anilinchlorhydrat bereitete Dimethylanilin. — Was die Ausführung der Methylierung betrifft, so wendet man an Stelle von kupfernen oder sehr dicken emaillirten gußeisernen Autoklaven sehr zweckmäßig einen gewöhnlichen, nicht emaillirten Autoklaven an, der mit einem 1 cm starken, emaillirten Einsekessel versehen ist, welcher ziemlich genau in den Ueberkessel oder den eigentlichen Autoklaven paßt. (Die Zwischenräume dieser beiden, aus Gußeisen bestehenden Kessel werden mit Blei ausgegossen. Wird im Laufe der Zeit das Email angegriffen, so ersetzt man einfach den inneren Kessel, dessen Anschaffungskosten bei geringem Gewicht nur unbedeutend sind)<sup>4)</sup>.

Man verwendet durchschnittlich auf 100 Thle. Anilin 85 Thle. Methylalkohol und 100 Thle. Salzsäure und erhitzt zweckmäßig im Delbad auf etwa  $230^\circ$ , bis man eine Spannung von annähernd 20 Atm. erreicht. Sobald der Proceß der Methylierung beendet ist, sinkt der Druck auch bei verstärktem Feuer.

Von Wichtigkeit für die Methylanilinfabrication ist es natürlich, zuverlässige Methoden zur Untersuchung des Holzgeistes zu besitzen. Der rohe Holzgeist ist ein Gemisch verschiedener, zum Theil noch nicht näher gekannter Körper; er enthält außer Methylalkohol u. A. Aceton, Methylacetat, Methylacetal; ferner Aldehyd,

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 446. — <sup>2)</sup> C. C., Dingler's polyt. Journ. 230, 245, 351. — <sup>3)</sup> Dingl. polyt. Journ. 231, 469. — <sup>4)</sup> Während des Druckes ist eine neue Construction von Gefäßen für hohen Druck von Buß, Sombart u. Co. in Magdeburg bekannt geworden (Dingler's Journ. 235, 189), welche vielleicht auch bei der Methylierung des Anilins Verwendung finden könnte.

Propion (Methyläthylketon), und wahrscheinlich noch höhere Ketone; endlich sehr geringe Mengen von Methylalkohol. Von diesen Beimengungen ist das Aceton und seine Homologen, der Aldehyd und Methylalkohol selbstverständlich ohne jeden Antheil an dem Methylierungsproceß. Das essigsaure Methyl dagegen theilhaftig sich mit der in ihm enthaltenen Gruppe  $—O—CH_3$ ; vom Methylacetal,

$CH_3—CH \begin{cases} O \cdot CH_3 \\ O \cdot CH_3 \end{cases}$ , aber, welches dieselbe Gruppe zweimal enthält, ist es

ungewiß, ob dies in gleicher Weise der Fall ist; die bisherigen Erfahrungen scheinen eher gegen diese Annahme zu sprechen.

Wir verdanken G. Reil<sup>1)</sup> eine Untersuchungsmethode des Methylalkohols, welche eigentlich als eine Methode, die Menge der vorhandenen  $—O—CH_3$ -Gruppen zu bestimmen, betrachtet werden kann. Sie besteht darin, aus dem zu untersuchenden Holzgeist mittelst Jodphosphor Jodmethyl zu gewinnen und aus der Menge des letzteren einen Schluß auf den Gehalt des fraglichen Holzgeistes an Methylalkohol resp. an Methoxylgruppen zu ziehen. Reil verfährt in folgender Weise: In ein Kölbchen von ca. 100 g Inhalt giebt man 30 g trocknes Phosphorjodid ( $PJ_2$ ) und verschließt mit einem doppelt durchbohrten Stopfen (am besten aus Glas), dessen eine Bohrung ein kleines, 5 ccm fassendes Tropfgefäß, die andere Bohrung ein in etwas stumpfem Winkel gebogenes Rohr enthält. Das letztere dient, mit einer guten Kühlvorrichtung umgeben, als Rückflußkühler, und später bei geringer Neigung des Kölbchens zugleich als Abflußkühler. — In das Tropfgefäß bringt man genau 5 ccm des zu untersuchenden Holzgeistes von der Temperatur  $15^\circ C$ . und läßt denselben tropfenweise (in der Minute etwa 10 Tropfen) auf das Phosphorjodid fließen. Wenn aller Holzgeist eingetropft ist, erwärmt man das Kölbchen 5 Minuten lang mit kochendem Wasser, während welcher Zeit der Kühler als Rückflußkühler wirkt. Dann giebt man dem Apparate einige Neigung, genügend, um das Destillat ausfließen zu lassen und destillirt aus dem Wasserbade ab, so lange noch etwas übergeht. Gegen das Ende der Destillation muß sich das ganze Kölbchen in kochendem Wasser befinden.

Das Destillat wird in einer gläsernen Vorlage aufgefangen, welche am geeignetsten aus einer graduirten, unten verjüngten und zugeschmolzenen Glasröhre besteht, so daß der verjüngte Theil eine recht genaue Theilung zuläßt. Die ganze Vorlage faßt 25 ccm und wird, nachdem die Destillation beendet, bis zur Marke von 25 ccm mit Wasser gefüllt und zwar so, daß das Kühlrohr mit einem Theil dieses Wassers nachgespült wird. Sollten sich in dem Kühlrohr durchsichtige Krystalle von Jodphosphonium angelegt haben, so muß man sehr langsam tropfenweise das Wasser zum Ausspülen des Rohres zusetzen. — Das in der Vorlage so gesammelte Jodmethyl wird mit dem Wasser geschüttelt und dann die Quantität desselben bei einer Temperatur von  $15^\circ$  abgelesen.

5 ccm chemisch reiner Methylalkohol liefert auf diese Weise 7,19 ccm Jodmethyl, während die Theorie 7,8 ccm erfordert. Setzt man die empirisch fest-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 1310.

gestellte Zahl 7,19 den Berechnungen zu Grunde, so kann man durch einfache Proportion aus den bei den Proben erhaltenen Quantitäten Jodmethyl den Procentgehalt des fraglichen Holzgeistes an Methylalkohol berechnen (wobei alle  $O.CH_3$  haltigen Verbindungen als Methylalkohol in Rechnung gebracht sind).

Will man die Menge des Methylacetates besonders bestimmen, so kann dies durch Verseifung mit Normalnatronlauge und Zurücktitriren geschehen.

Die Krell'sche Methode ist von Krämer und Grodzki<sup>1)</sup> einer eingehenden Prüfung unterworfen worden. Sie fanden, daß dieselbe bei weitem zuverlässiger wird, wenn man statt 30 g nur 15 g Jodphosphor anwendet und nach dem Eintropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit 5 ccm einer Lösung von 1 Thl. Jod in 1 Thl. Jodwasserstoffsäure specif. Gewicht 1,7 zufließen läßt. Nach kurzem Digeriren am aufsteigenden Kühler wird dann abdestillirt.

Der Umstand, daß die Ueberführung des reinen Methylalkohols in Jodmethyl eine hinter der Theorie zurückbleibende Ausbeute liefert, hat verschiedene Gründe. Einer besteht darin, daß das Destillirgefäß nach Beendigung der Operation mit Jodmethyldampf gefüllt bleibt, also nicht die ganze Menge der Jodverbindung in die Vorlage übergeht. — Ein zweiter ist darin gefunden worden, daß der Methylalkohol sich äußerst schwierig vollkommen entwässern läßt. Führt man die Abscheidung des Wassers zuletzt durch mehrmalige Rectificationen über kleinen Mengen Natrium aus, so gelingt es schließlich die Menge des Jodmethyls von 7,19 auf 7,45 ccm zu steigern, wobei ein Destillirkölbchen von 30 ccm Inhalt angenommen ist. Man wird also richtiger die letztere Zahl, 7,45, der Berechnung zu Grunde legen, so daß sich für eine Probe, welche  $a$  Cubiccentimeter Jodmethyl geliefert hat, ein Gehalt von  $\frac{100 \cdot a}{7,45}$  Proc. Methylalkohol ergibt.

Eine andere Fehlerquelle besitzt die Methode nach Krämer und Grodzki, wenn der zu untersuchende Holzgeist Aceton enthält. Die Ursache ist, daß ein Theil des mit dem Jodmethyl überdestillirenden Acetons in das erstere übergeht und ihm durch Schütteln mit Wasser nicht entzogen werden kann. Dies veranlaßt etwas zu hohe Resultate. — Trotzdem hat die Methode allgemein Eingang gefunden, und kann auch für das technische Bedürfniß im Allgemeinen als scharf genug angesehen werden; abgesehen von einzelnen Fällen, deren Ursache anscheinend in der Anwesenheit von Methylacetal zu suchen ist, welches gleichfalls eine entsprechende Menge Jodmethyl liefert, aber, wie es scheint, an der Methylierung des Anilins keinen Antheil nimmt.

Krämer und Grodzki haben die Methode auch dahin modificirt, daß die Ueberführung des Methylalkohols in Jodmethyl, statt durch Jodphosphor, durch gasförmige Jodwasserstoffsäure bewirkt wird. Die Resultate sind, obwohl unter sich gut vergleichbar, doch noch etwas weniger genau als die nach Krell erhaltenen; doch soll sich die abgeänderte Methode besonders gut eignen, wenn zahlreiche Bestimmungen auszuführen sind, während die Krell'sche, zumal mit der angegebenen Modification, für einzelne Bestimmungen den Vorzug verdient.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1874, 1492; 1876, 1920, 1928.

Bardy und Bordet <sup>1)</sup> haben die Fehlerquellen der Methode noch weiter zu reduciren gesucht. Sie berücksichtigen erstens die Löslichkeit des Jodmethyls in Wasser, welche 1 : 125 beträgt. Das mit dem Jodmethyl geschüttelte Wasser enthält demnach 0,8 Proc., welche der abgelesenen Menge Jodmethyl zuzuzählen sind. Die Menge des im Apparate zurückbleibenden Jodmethyls wurde durch einen Versuch für einen 140 ccm fassenden Apparat zu 0,25 ccm bestimmt. Unter Berücksichtigung dieser beiden Verlustquellen erhält man aus 5 ccm reinem Methylalkohol 7,73 ccm Jodmethyl. — Man notirt nun die Menge des bei der Destillation erhaltenen und einmal mit Wasser gewaschenen Jodmethyls, und schüttelt es dann nochmals mit einer der Schicht des letzteren gleichen Wassermenge, wodurch das Volumen des Jodmethyls vermindert wird. Mit Hilfe einer Tabelle, welche aufgestellt ist, indem man verschiedene Gemenge von 70 bis 99 Proc. Jodmethyl und 20 bis 1 Proc. Aceton mit Wasser schüttelte und die Verminderung des Volumens notirte, bestimmt man die Menge des wirklich gebildeten Jodmethyls. [Die Angaben von Bardy und Bordet sind in einer, während des Druckes erschienenen Abhandlung von Krämer (Chem. Ind. 1880, 85) zum Theil zurückgewiesen worden.]

Die Krell'sche Methode und ihre Modificationen können natürlich nicht dazu dienen, eine absichtliche Verfälschung des Methylalkohols durch Weingeist nachzuweisen, da aus diesem eine entsprechende Menge Jodäthyl gebildet wird. Doch kann hier eine Fractionirung der erhaltenen Jodüre zum Ziel führen, da Jodmethyl bei 44° siedet, Jodäthyl dagegen erst bei 72°. Die beiden Alkohole selbst lassen sich durch fractionirte Destillation kaum trennen, da ihre Siedepunkte nur um 12° differiren (Methylalkohol: 66°; Aethylalkohol: 78°). — Nach Berthelot <sup>2)</sup> kann man Aethylalkohol im Holzgeist nachweisen, indem man ihn mit seinem doppelten Volumen Schwefelsäure erhitzt. Methylalkohol giebt dabei Methyläther, Aethylalkohol dagegen Aethylen. Beide Gase können durch Wasser oder concentrirte Schwefelsäure getrennt werden, welche den Methyläther begierig absorbiren, das Aethylen aber nur sehr langsam lösen. Man läßt dann das Aethylen durch Brom absorbiren und kann so bei sorgfältigem Arbeiten 1 bis 2 Proc. Aethylalkohol im Holzgeist nachweisen. Aceton und die übrigen Beimengungen des Holzgeistes geben unter gleichen Bedingungen kein Aethylen.

Zum qualitativen Nachweis von Aethylalkohol im Holzgeist destilliren Riche und Bardy <sup>3)</sup> einige Cubiccentimeter des letzteren mit Schwefelsäure und setzen dem Destillate einige Tropfen Schwefelsäure und etwas Kaliumpermanganatlösung hinzu, wodurch der Aethylalkohol in Aldehyd übergeführt wird. Erhört sich die Flüssigkeit nach 1 bis 2 Minuten, so wird sie durch unterschwefligsaures Natron entfärbt. Eine sehr verdünnte Fuchsinlösung tropfenweise hinzugefügt geht, wenn Aldehyd gebildet ist, sofort in Violett über. Man soll auf diese Weise  $\frac{1}{1000}$  Aethylalkohol nachweisen können.

Für die Anwendung des Methylalkohols zur Herstellung des Methylanilins ist die im rohen Holzgeiste stets vorhandene Beimengung von Aceton und anderen

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journ. 233, 245; Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 669. —

<sup>2)</sup> Jahresber. d. Chem. 1875, 965. — <sup>3)</sup> Zeitschrift f. analyt. Chemie 1878, 221.

Berunreinigungen sehr hinderlich. Dieselben bedingen eine enorme Drucksteigerung in den Autoklaven und Barby mußte in der ersten Zeit der Anwendung seiner Methode mit Gefäßen arbeiten, welche einem Druck von 200 Atmosphären widerstanden. Mit reinem Methylalkohol dagegen kann das Methylanilin bei einem Druck von 20 bis 30 Atmosphären erzeugt werden <sup>1)</sup>.

Zur Reindarstellung des Methylalkohols führt Barby denselben in Ameisensäureäther über, was durch Einwirkung eines Gemenges von Methylalkohol und wässrige Salzsäure auf trockenes ameisen-saures Natrium augenblicklich und fast ganz vollständig erreicht wird. Der bei 32° siedende Ameisensäuremethylether wird abdestillirt und durch die erforderliche Menge möglichst concentrirter Natronlauge in der Kälte zersetzt. Hierdurch wird ein ziemlich hochgradiger Methylalkohol erhalten, welcher sogleich bei der ersten Destillation mit 0,901 bis 0,889 specif. Gew. (d. i. 69,4 bis 74,6 Proc.) übergeht, worauf er, einmal über Pottasche und einmal über Natrium <sup>2)</sup> abdestillirt, ein fast wasserfreies, ganz reines Product in einer von der theoretischen Berechnung wenig abweichenden Menge liefert. Das zurückbleibende ameisen-saure Natrium kann nach dem Trocknen wieder benutzt werden, um eine neue Portion Methylalkohol in den Ameisensäureäther überzuführen; auch läßt sich das Verfahren noch billiger ausführen, wenn man das Natron durch Kalk ersetzt und von ameisen-saurem Calcium ausgeht. Krämer, welcher ebenfalls bereits das Methylformiat zur Reinigung des Methylalkohols angewandt hatte, bestreitet in seiner neuesten, oben citirten Mittheilung die Möglichkeit, das Verfahren im Großen anzuwenden.

Monnet und Reverdin <sup>3)</sup> benutzen zu Methylierungen Chlormethyl. Das Chlormethyl, welches zu einer Flüssigkeit comprimirt zur Anwendung gelangt, bereiten sie durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Mol. Methylalkohol und 1 Mol. HCl (in Form von Salzsäure 23° B.) auf 100° in Autoklaven, wobei der Druck auf 30 bis 35 Atmosphären steigt. Das Chlormethylgas wird dann durch einen Druck von 3 bis 7 Atmosphären (je nach der Temperatur der Umgebung) verflüssigt. Die Ausbeute wird auf 75 Proc. der theoretischen angegeben. Wie das Chlormethyl, lassen sich auch die Chlorüre anderer Alkoholradicale darstellen; bei der Bereitung des Chloräthyls soll die Ausbeute 60 Proc. der Theorie betragen.

In allerneuester Zeit ist eine ganz neue Quelle für die Gewinnung von Methylverbindungen eröffnet worden, welche nicht verfehlen kann, einen bedeutenden Einfluß auf die Fabrication des Methylanilins und der methyilirten Rosaniline zu üben. Den Ausgangspunkt für diese neue Entwicklung bieten die Melassen-schlempen französischer Zuckerrfabriken <sup>4)</sup>. Diese wurden früher durch Eindampfen

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journ. 234, 333. — <sup>2)</sup> Die Destillation über Natrium, welches nur in so geringer Menge angewandt wird, daß es die letzten Spuren von Wasser zurückhält, ohne auf merkliche Mengen des Alkohols einzuwirken, dürfte wohl bei der technischen Anwendung der Methode fortfallen. — <sup>3)</sup> Monit. scientif. (3) VIII, 124. — <sup>4)</sup> Bekanntlich werden die letzten unkrystallisirbaren Melassen behufs Verwerthung des noch in ihnen enthaltenen Zuckers in Gährung versetzt und auf Alkohol verarbeitet. Die nach dem Abdestilliren des letzteren zurückbleibende Flüssigkeit ist die „Schlempe“.

und Verkohlen des Rückstandes auf die zur Erzeugung von Pottasche benutzte Schlempeohle verarbeitet, wobei natürlich alle organischen Bestandtheile verloren gingen. (E. Vincent <sup>1)</sup>) ist es nun gelungen, diese Stoffe soweit als technisch ausführbar zu verwerthen, indem er die Herstellung der Schlempeohle in eisernen Retorten vornimmt, und so die flüchtigen Producte dieses trockenen Destillationsprocesses gewinnen kann. Neben Schlempeohle, Gasen und Theer wird so eine wässrige Flüssigkeit erhalten, welche Methylalkohol, Ammoniumsulfat und Trimethylaminsalze enthält. Je nach den Umständen kommen auch Monomethylamin-, Dimethylamin-, Monopropylamin- und Monobutylaminverbindungen darin vor <sup>2)</sup>. Das Ammoniumsulfat und der Methylalkohol werden direct gewonnen; der letztere soll für die Theerfarbenindustrie sehr beliebt sein. Das Trimethylamin aber wird auf Chlormethyl verarbeitet, welches theils zur Kälteerzeugung, theils gleichfalls in der Methylanilin- und Anilinfarbenfabrikation verwendet wird.

Das Chlormethyl bildet ein farbloses, ätherisch riechendes, bei  $-22^{\circ}$  condensirbares Gas. Seine Dampfspannung beträgt:

bei $0^{\circ}$	. . . . .	2,48	Atm.
" 15	. . . . .	4,11	"
" 20	. . . . .	4,81	"
" 25	. . . . .	5,62	"
" 30	. . . . .	6,05	"

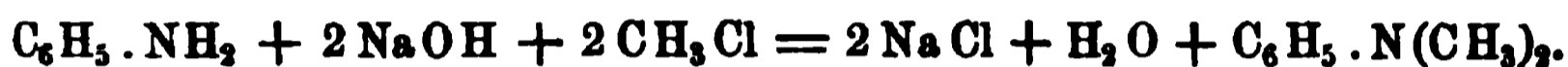
Es wird getrocknet und dann mittelst einer Saug- und Druckpumpe zu einer Flüssigkeit condensirt, die in starkwandigen Metallgefäßen aufbewahrt und versendet wird.

Gegenwärtig wird die geschilderte Fabrikation von zwei französischen Fabriken betrieben. In den großen Destillirwerken von Tillon, Delaune & Comp. in Courrières (geleitet von Vincent) kommen täglich 90 000 kg Melasse zur Verarbeitung, aus welchen 25 000 Liter Alkohol mit Hinterlassung von 40 000 kg Schlempe erhalten werden. Diese geben 10 000 kg Kalisalze, 1600 kg Ammoniumsulfat, 100 kg Methylalkohol und 1800 kg Mutterlaugen von Trimethylaminsalzen; endlich 4000 kg Theer, aus dem 360 kg Del und 2000 kg Ammoniakwasser abdestillirt werden. — Die chemische Fabrik von Brigonet und Sohn in St. Denis ist auf eine tägliche Produktion von 800 kg Chlormethyl eingerichtet. Der Preis des letzteren beträgt gegenwärtig 3,20 Mk. pro Kilogramm. Wie uns Herr Dr. Nölting mittheilt, wird in der Fabrik von P. Monnet & Comp. in La Plaine bei Genf das nach Vincent fabricirte Chlormethyl seit  $1\frac{1}{2}$  Jahren zur Bereitung des Methylgrüns angewendet, da es billiger zu stehen kommt, als das aus Methylalkohol und Salzsäure bereitete. Krämer dagegen spricht in seiner neuerlichst erschienenen Abhandlung (l. c.) die Ansicht aus, daß das Chlormethyl aus Melasse, wegen der Beimengung der höheren Homologen, für die Anilinfarbenfabrikation wenig geeignet sei.

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journ. 230, 270; Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 392. —

<sup>2)</sup> Dingler's polyt. Journ. 234, 494.

Zur Herstellung des Methylanilins mittelst des flüchtigen Chlormethyls <sup>1)</sup> dient ein nicht emaillirter Autoklav von eiförmiger, oben zugespitzter Form. Auf dem Deckel selbst ist die Führung für ein Rührwerk angebracht, welches durch eine Stopfbüchse in der Mitte des Deckels hindurch geht. Außer der Oeffnung für den geflügelten Rührer ist der Deckel versehen mit einem Sicherheitsventil zu 15 Atmosphären, einem Bourdon'schen Manometer und einem Zuflußrohr für das Chlormethyl mit eigens construirtem Hahnschluß. Letzterer ist durch einen starken Schlauch mit dem ähnlich construirten Hahn des Chlormethylbehälters, welcher höher gestellt ist, als der Autoklav, verbunden und vermittelt den beliebigen allmäligen Zufluß des Chlormethyls. Der Autoklav wird mit einer Mischung von gleichen Molekülen Anilin und Kalk (in Form von Kalkmilch) oder von Anilin und Natronlauge im Verhältniß von 1 Mol. Anilin auf 2 Mol. Natriumhydrat beschickt, und im Laufe der Operation soviel Chlormethyl zugelassen als der Gleichung entspricht:

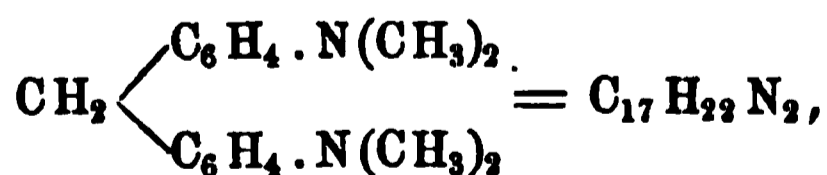


Man beginnt nicht früher mit dem Zulassen des Halogenäthers als bis der im Wasserbad stehende Autoklav die Temperatur des siedenden Wassers angenommen hat, und kann dann, während zugleich das Rührwerk in Thätigkeit ist, den Zufluß leicht so reguliren, daß ein Druck von 6 Atm. nicht überschritten wird. Das so gewonnene Methylanilin soll gute Violettausbeute liefern, und bis zu 196° völlig übergehen.

Nach einer freundlichen Privatmittheilung des Herrn Dr. Költling wird das Methylanilin thatsächlich in großem Maßstabe mittelst des flüssigen Chlormethyls fabricirt. Das so gewonnene Produkt enthält gewöhnlich 4 bis 5 Proc. Monomethylanilin; dagegen enthält es keine Methylnitrobenzidine, welche sich bei der Anwendung von Methylalkohol und Salzsäure in kleiner Menge immer bilden. Nach den unten (S. 658) mitgetheilten Erfahrungen über die Fabrikation des Methylviolett's begründet dieses einen Vorzug des Chlormethylverfahrens gegenüber der Barbier'schen Methylierungsmethode mit Methylalkohol und Salzsäure.

Schließlich seien noch zwei tertiäre, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Basen erwähnt, welche sich als Nebenproduct bei der Methylanilinbereitung bilden. Dieselben gehören einer homologen Reihe an und besitzen die Formeln  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$  und  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2$ .

1. Tetramethylbiamidodiphenylmethan:

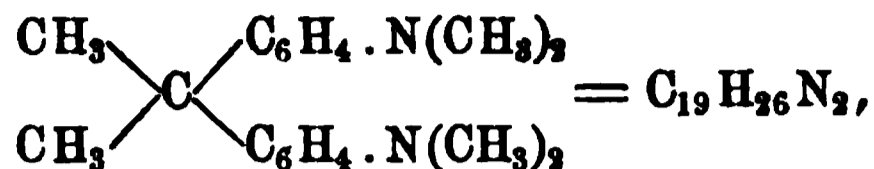


wurde als Nebenproduct der Malachitgrünfabrikation (s. u.) beobachtet und von Döbner <sup>2)</sup> näher untersucht. Derselbe stellte die obige Constitution der Base durch ihre Synthese aus Methyljodid und Dimethylanilin fest.

1) C. E., Dingler's polyt. Journ. 230, 354. — 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 810.

Die Base ist durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; sie schmilzt bei 90° und wird durch Spuren von Jod vorübergehend smaragdgrün gefärbt.

2. Tetramethyldiamidodiphenylpropan:



tritt bei der Methylanilinfabrikation unter gewissen Bedingungen auf und ist zuerst von Hofmann und Martius<sup>1)</sup> näher untersucht worden. Die Base zeigt gleichfalls ein bedeutendes Krystallisationsvermögen, schmilzt bei 83° und zeigt gegen Jod das gleiche Verhalten wie die vorige. Döbner<sup>2)</sup> stellte sie synthetisch dar aus Aceton und Dimethylanilin unter Mitwirkung von Chlorzink, woraus die obige Constitutionsformel hervorgeht.

**Diphenylamin, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH.** Den S. 271 gemachten Angaben ist hier das Folgende hinzuzufügen.

In Bezug auf die Darstellung der Base durch Einwirkung von Anilin auf Anilinsalz theilen Girard und de Laire<sup>3)</sup> die folgenden Erfahrungen mit: 1. Druckzunahme begünstigt nicht die Bildung des Diphenylamins und die erhaltenen Mengen der Base sind keineswegs der Dauer der Operation proportional; 2. Temperaturerhöhung vergrößert die Ausbeute an Diphenylamin; 3) Druckzunahme hebt in gewissen Grenzen den günstigen Einfluß dieser Temperaturerhöhung auf.

Dufart und Bardy<sup>4)</sup> erhielten das Diphenylamin auch neben Monochlorbenzol und wenig Anilin durch dreißigstündiges Erhitzen von 150 g Phenol, 50 g Salmiak und 25 g rauchender Salzsäure auf 310 bis 320°. Sie nehmen an, daß dabei zuerst Chlorbenzol gebildet wird, dieses auf den Salmiak unter Bildung von salzsaurem Anilin einwirke, und letzteres durch überschüssiges Chlorbenzol in Diphenylamin übergeführt würde. Dieser Erklärung ist von Girard und de Laire<sup>5)</sup> widersprochen worden, welche zugleich mittheilen, daß salzsaures Anilin allein durch zehn- bis zwölfstündiges Erhitzen auf 300 bis 340° Diphenylamin liefert. — Ferner bildet sich Diphenylamin nach Girard und Willm<sup>6)</sup>, neben verschiedenen anderen Basen, durch zehnstündiges Erhitzen von flüssigem Toluidin mit salzsaurem Anilin auf 280°. — Uebrigens tritt das Diphenylamin bei mancherlei chemischen Processen auf, welche aber eine technische Bedeutung nicht haben. — Hinsichtlich der Eigenschaften des Diphenylamins ist vor allem anzuführen, daß nach Merz und Weith<sup>7)</sup> der Schmelzpunkt nicht 45, sondern 54° ist. Aus heißem Ligroin krystallisirt es in großen, dem Naphthalin gleichenden Blättchen. — Concentrirte Schwefelsäure wirkt bei 150 bis

1) Ber. d. d. Chem. Ges. 1873, 345. — 2) l. c. — 3) Jahresber. d. Chemie 1869, 28, 668; Compt. rend. 68, 825. — 4) Compt. rend. 74, 188, 1050; Jahresber. d. Chemie 1872, 639. — 5) Compt. rend. 74, 811, 1254; Jahresber. d. Chemie, l. c. — 6) Bullet. soc. chim. [2], 25, 248; Jahresber. d. Chem. 1876, 708. — 7) Ber. d. d. Chem. Ges. 1872, 283; 1873, 1511.

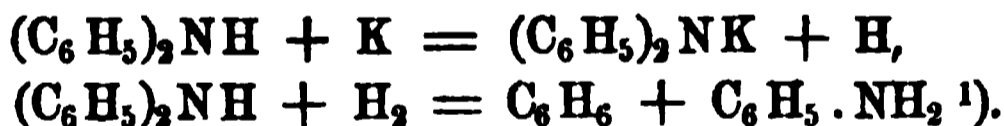


160° langsam auf Diphenylamin ein, unter Bildung einer Mono- und einer Disulfosäure, welche durch die Bariumverbindungen leicht getrennt werden können. Das Bariumsalz der Monosulfosäure  $[C_{12}H_{10}(SO_3)N]_2Ba$ , ist in Wasser nur wenig löslich und krystallisirt in kleinen, compacten Blättern, während das Bariumsalz der Disulfosäure,  $C_{12}H_9(SO_3)_2N \cdot Ba + 2H_2O$ , von Wasser leicht gelöst wird und blumentohlartige Massen bildet. Ähnliche Unterschiede in der Löslichkeit zeigen die Bleisalze. Das der Monosulfosäure,  $[C_{12}H_{10}(SO_3)N]_2Pb$ , bildet feine, seideglänzende Nadeln; die Kaliumverbindung,  $C_{12}H_{10}(SO_3)N \cdot K$ , wird aus Weingeist in weißen, glänzenden Blättern erhalten.

Die Salze, wie auch die freien Säuren sind sehr beständig; letztere zerfallen in salzsaurer Lösung erst jenseits 200° hauptsächlich in Diphenylamin und Schwefelsäure.

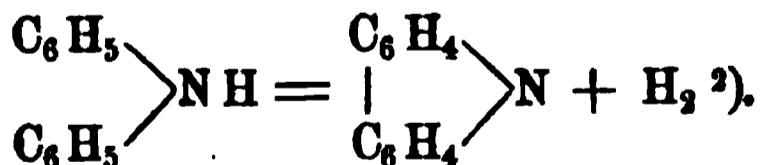
Oxydationsmittel veranlassen charakteristische Färbungen. Werden die beiden Sulfosäuren oder ihre Salze mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entsteht eine schön violette Lösung von der Farbe des Joddampfes; Diphenylamin erzeugt unter gleichen Umständen eine rein blaue Färbung. Setzt man zu Lösungen der Sulfosäuren etwas Kaliumchlorat, dann überschüssige Salzsäure, so werden sie auch bei starker Verdünnung intensiv violett. Kaliumpermanganat ruft in schwach sauren Lösungen der Monosulfosäure eine lebhaft grüne Farbe hervor, die, während grüne Flocken ausfallen, allmählig in Gelb übergeht. Mit Acetylchlorid giebt Diphenylamin, Acetyldiphenylamin,  $(C_6H_5)_2N(C_2H_3O)$ , welches in großen perlmutterglänzenden, meist keilsförmig gestalteten und bei 99,5° schmelzenden Tafeln krystallisirt.

Kalium löst sich in geschmolzenem überschüssigem Diphenylamin unter Wasserstoffentwicklung langsam auf, wobei sich Diphenylaminkalium neben etwas Anilin bildet:



Das Diphenylaminkalium wurde nicht isolirt, es giebt mit Brombenzol Triphenylamin (s. d.).

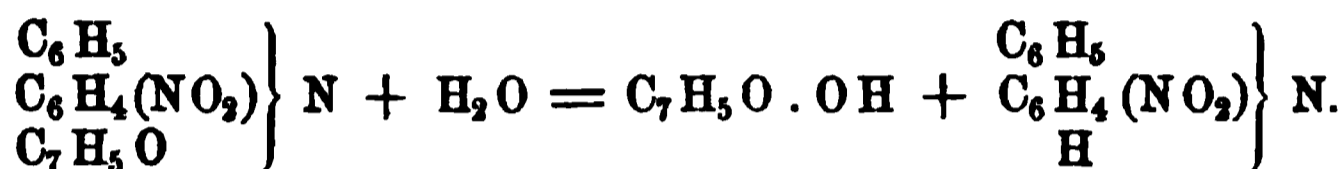
Werden die Dämpfe des Diphenylamins durch ein glühendes Porcellanrohr geleitet, so bildet sich das auch im Kohanthracen enthaltene Carbazol (Imido-diphenyl):



Die Nitroderivate des Diphenylamins besitzen die Eigenschaften gelber bis gelbrother Farbstoffe, und sind als solche in neuerer Zeit zum Theil Gegenstand der Fabrication geworden.

1) Merz und Weith, Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 1515. — 2) Gräbe, Ber. d. d. chem. Ges. 1872, 377; Siebig's Annalen 174, 180.

Mononitrodiphenylamin,  $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ , erhielt A. W. Hofmann<sup>1)</sup>, indem er Diphenylamin zuerst durch Behandeln mit Benzoylchlorid in das Benzoylderivat,  $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \end{array} \right\} \text{N}$ , verwandelte. Wird letzteres mit gewöhnlicher Salpetersäure übergossen, so verwandelt es sich in der Kälte in die gut krystallisirende, lichtgelbe Verbindung  $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \end{array} \right\} \text{N}$ , welche sich mit scharlachrother Farbe in alkoholischem Natron löst und dabei in Benzoësäure und Mononitrodiphenylamin zerfällt:



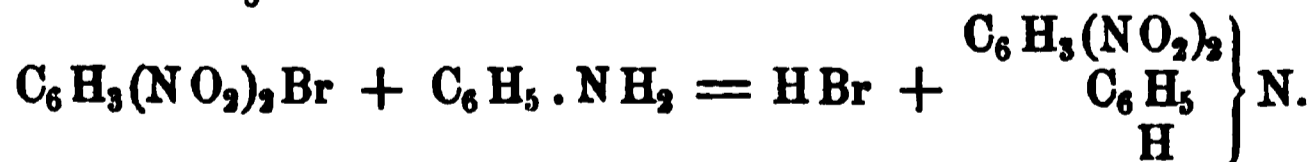
Der so erhaltene Körper ist neutral und bildet prachtvolle gelbrothe Nadeln.

Witt<sup>2)</sup> erhielt das Mononitrodiphenylamin durch Abspaltung der Nitroso-Gruppe aus dem Mononitrodiphenylnitrosamin (s. d.) mittelst Anilin oder alkoholischem Kali. Es wurde nach der letzteren Methode von der Firma Williams, Thomas und Dower in London bereitet und von ihr in Paris ausgestellt.

Dinitrodiphenylamin,  $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \\ \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$  (?). Diese Verbindung stellte

Hofmann in ganz analoger Weise dar, wie die vorhergehende, nur daß die Nitrirung des Benzoylderivates mit einem Ueberschuß der stärksten rauchenden Salpetersäure ausgeführt wird. Das Reactionsproduct löst sich in alkoholischem Kali mit carmoisinrother Farbe und auf Zusatz von Wasser fällt das Dinitrodiphenylamin als gelbes, krystallinisches Pulver aus. Durch Umkrystallisation aus Alkohol wird es in rothgelben Nadeln mit metallisch-blauem Reflex erhalten.

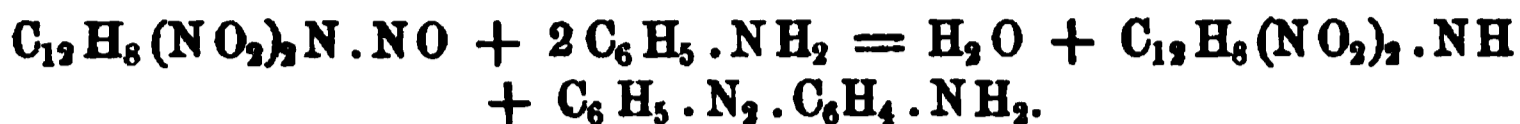
Clemm<sup>3)</sup> stellte ein Dinitrodiphenylamin dar, welches mit der Hofmann'schen Verbindung wahrscheinlich isomer ist durch Einwirkung von Anilin auf Dinitrobrombenzol:



Dasselbe ist in Chloroform, heißem Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt in langen, dünnen, rothen Nadeln, welche bei 150° (oder 153°) schmelzen. Von heißer Salzsäure oder kochender Natronlauge wird es in geringer Menge aufgenommen, scheidet sich aber beim Erkalten unverändert ab. — Das zur Darstellung der Verbindung dienende Dinitrobrombenzol (Schmelzpunkt 75°) wird durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Brombenzol bereitet.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 132, 166. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 756. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1870, 126; Jahresber. d. Chem. 1870, 523.

Zwei andere Dinitrodiphenylamine erhielt D. R. Witt<sup>1)</sup>, indem er aus dem rohen Dinitrodiphenylnitrosamin (s. d.) durch Anilin oder alkoholisches Kali die Nitrosogruppe abspaltete. Die Reaction erfolgt im ersteren Falle unter Bildung von Amidoazobenzol nach der Gleichung:



Man verwendet auf 20 g des Nitrosamin 30 g reines salzsaures Anilin, 25 g freies Anilin und 150 g Alkohol, erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade und entfernt das gebildete Amidoazobenzol durch wiederholtes Auskochen mit sehr verdünnter Salpetersäure. — Im zweiten Falle erwärmt man 20 g Nitrosamin mit 100 ccm Alkohol und 50 ccm 20procentiger alkoholischer Kalilauge bis zur vollständigen Lösung und fällt durch Zusatz von viel stark verdünnter Salzsäure. Das Endresultat ist in beiden Fällen eine orangerothc Masse, die sich durch Behandeln mit kochendem Methylalkohol (400 ccm auf die obige Portion) in einen darin unlöslichen Theil (A) und einen löslichen, beim Erkalten der Lösung krystallisirenden (B) scheiden läßt. — B wird durch Auskochen mit wenig Alkohol und Eisessig und Krystallisation aus viel Alkohol gereinigt. Es ist das eine der beiden isomeren Dinitrodiphenylamine und bildet lange, dicke, glänzende, blauschimmernde Nadeln vom Schmelzpunkt 214°. In alkoholischer Kalilauge löst es sich mit carminrother Farbe, wenig Wasser fällt die Lösung canariengelb, beim Kochen erscheint die rothe Färbung wieder. Der Körper besitzt die Natur einer schwachen Säure und eines Farbstoffes.

Der in Methylalkohol unlösliche Körper (A) kann durch Krystallisation aus reinem Xylol in schön zinnoberrothen, warzigen Krystallen erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt ist 211,5°. Die Lösung in alkoholischer Kalilauge ist scharlachroth.

Die beiden, von Witt nach den angegebenen Methoden erhaltenen, isomeren Dinitrodiphenylamine waren von der Firma Williams, Thomas & Dower (London) in Paris ausgestellt.

Hierher gehört auch ein Farbstoff, welchen R. Meldola<sup>2)</sup> erhielt, indem er Diphenylamin in der sechs- bis siebenfachen Menge Eisessig löste, und in die kalt gehaltene Lösung mehrere Stunden lang  $\text{N}_2\text{O}_3$ -Gas leitete. Die sich ausscheidende, krystallinische Substanz wird von der Mutterlauge getrennt und nach vollständigem Auswaschen mit alkoholischer Natriumlösung gekocht; die entstandene tiefrothe Lösung wird in Wasser gegossen, worauf sich ein gelbes krystallinisches Pulver abscheidet. Der so erhaltene Körper löst sich in Benzol, Petroleum und Alkohol, und seine Lösungen färben Seide und Wolle mit prachtvoll gelber Farbe, die weder von Säuren noch Alkalien angegriffen wird.

Dieser Farbstoff, welcher unter dem Namen „Citronin“ eine Zeitlang im Handel war, ist nach einer freundlichen Privatmittheilung des Herrn Dr. D. Witt ein Gemisch von Mononitrodiphenylamin mit den beiden, zuletzt erwähnten Dinitrodiphenylaminen.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 759. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 351.

Dinitrotribromdiphenylamin,  $\text{N C}_{12}\text{H}_6(\text{N O}_2)_2\text{Br}_3$ , erhielt Gnehm <sup>1)</sup> neben einer Anzahl anderer Körper durch Einwirkung von Salpetersäure auf Tetrabromdiphenylamin. Es schmilzt bei 209 bis 210° und krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in flimmernden, gelben Blättchen.

Trinitrodiphenylamin. Es sind drei Isomere bekannt:



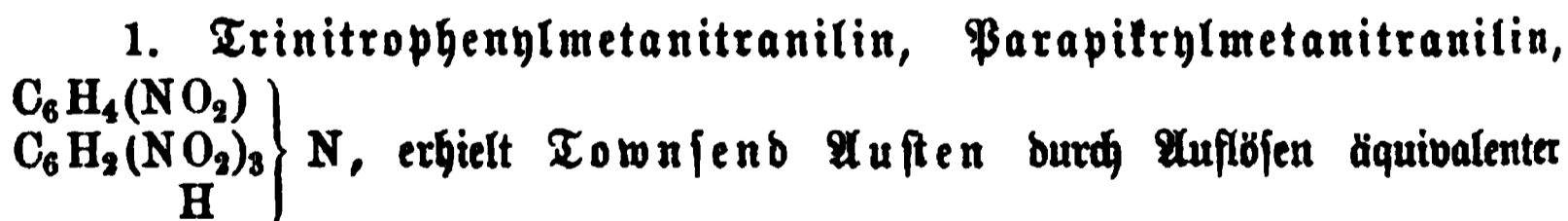
lung von Trinitrochlorbenzol aus Pikrinsäure (durch Einwirkung von  $\text{PCl}_3$ ) mit Anilin, ganz analog der Bildung des Dinitrodiphenylamins. Es bildet funkelnde, im reflectirten Lichte scharlachrothe, im durchfallenden röthlich gelbe Prismen, welche bei 175° schmelzen, leicht löslich in heißem Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff sind. Von Natronlauge wird es mit tief rother Farbe gelöst, Säuren fällen es aus dieser Lösung unverändert.



Townsend Austen <sup>3)</sup>, wenn das durch Nitrirung des Brombenzols erhaltene Dinitrobrombenzol vom Schmelzpunkt 75° mit der äquivalenten Menge Metanitranilin in alkoholischer Lösung bei 100° im geschlossenen Rohre digerirt wird. Aus Eisessig umkrystallisirt, bildet es glänzende gelbe Krystalle, vom Schmelzpunkt 189°. In Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, ziemlich schwer löslich in Eisessig.

3. Paradinitrophenylparanitranilin, entsteht wie das vorige aus Paranitranilin. Gelbe, krystallinische Flocken; Schmelzpunkt 181°. In kaltem Eisessig sehr leicht löslich.

Tetranitrodiphenylamin. Auch von diesem sind mehrere Isomere bekannt.

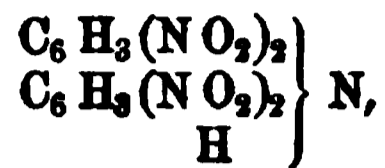


Mengen von Metanitranilin und Pikrylchlorid (Trinitrochlorbenzol aus Pikrinsäure und  $\text{PCl}_3$ ) in kochendem absolutem Alkohol. Der Körper fällt als schwerer, krystallinischer Niederschlag beim Zusammenbringen der beiden Lösungen. Er schmilzt bei 205°. In Wasser und Aether unlöslich, in kochendem, absolutem Alkohol schwer löslich. Mit Alkalien giebt er eine scharlachrothe Lösung, die beim Erhitzen Ammoniak entwickelt. Er läßt sich sublimiren; langsam erhitzt, brennt er mit leuchtender Flamme, plötzlich erhitzt, explodirt er wie Schießpulver.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1323. — <sup>2)</sup> l. c. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 1250.

2. Trinitrophenylparanitranilin, Parapitrylparanitranilin, wird wie das vorige aus Pitrylchlorid und Paranitranilin erhalten und hat eine dem entsprechende Constitution. Dem vorigen sehr ähnlich, in den meisten Lösungsmitteln etwas löslicher als dieses. Schmelzpunkt 216°.

3. Einen dritten Körper der gleichen Zusammensetzung, vielleicht



erhielten Gnehm und Wjß<sup>1)</sup> neben verschiedenen anderen Nitrodiphenylaminen durch directe Nitrirung des Diphenylamins in eisessigsaurer Lösung. (Wirkt Salpetersäure auf Diphenylamin direct, so entsteht nur Hexanitrodiphenylamin.) — Dieselbe Verbindung kann aus Methylidiphenylamin und aus Diphenylnitrosamin (s. u.) erhalten werden; die letztere Substanz ist zur Bereitung größerer Mengen besonders geeignet.

1 Thl. Diphenylnitrosamin wird in ca. 10 Thln. Eisessig gelöst und in die erhitzte Lösung langsam 3 bis 5 Thle. Salpetersäure eingetragen. Die Reaktionsmasse liefert beim Eingießen in Wasser einen schön gelbgefärbten Niederschlag, der in verdünnter kochender Natronlauge gelöst wird. Die filtrirte Lösung läßt beim Erkalten ein ziegelrothes Pulver ausfallen, das dann durch Umkrystallisation aus Eisessig gereinigt wird. — Der Körper bildet nun gelbe, durchsichtige Nadeln oder Prismen, welche bei 192° schmelzen, und bei stärkerem Erhitzen an der Luft lebhaft aber ohne Explosion verbrennen. In Alkohol ist er mit gelber Farbe löslich, desgleichen in Aether und Benzol. Von Natron- oder Kalilauge wird das Tetranitrodiphenylamin beim Erhitzen mit prachtvoll scharlachrother Farbe gelöst; beim Erkalten scheiden sich rothbraune Flocken, oder, wenn die zur Lösung verwendete Nitroverbindung rein war, feine Nadelchen aus, welche aus der unveränderten Substanz bestehen. Auch sonst gelang die Darstellung von Salzen nicht.

Das Tetranitrodiphenylamin färbt Seide und Wolle direct, ohne Anwendung von Beizen, dem Martiusgelb ähnlich. Der Anwendung in der Färberei steht die fast vollständige Unlöslichkeit in Wasser, die Schwerlöslichkeit in Alkohol, Essigsäure und Alkalien entgegen. Von verschiedenen Reactionen des Tetranitrodiphenylamins ist besonders bemerkenswerth das Verhalten gegen Ammoniaklösung. Im ersten Augenblicke nach Zusatz derselben zur salzsauren Lösung der Basis entsteht ein beinahe farbloser Niederschlag, in Berührung mit Luft aber tritt sofort Blaufärbung ein, der ursprüngliche Niederschlag wird vollständig gelöst, und es resultirt eine tiefblaue Flüssigkeit. Seide oder Wolle können mit der Lösung blau gefärbt werden. Zusatz von ganz verdünnter Säure verändert weder die Lösung des Farbstoffes noch die gefärbte Faser; concentrirtere Säure wandelt dagegen die Farbe beider in Braunroth um.

Der Farbstoff ist sehr leicht veränderlich, denn schon kurzes Verweilen der Lösungen an der Luft genügt, um gänzliche Zerstörung herbeizuführen. — Wird

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1318.

beim Zersetzen der Basis mit Ammoniak die Luft möglichst abgeschlossen, so entsteht eine Art Klüpe; man erhält eine grünlich gelbe Flüssigkeit, in welcher grauliche Flocken (die Basis) suspendirt sind. Zutritt der Luft bewirkt sofort Blaufärbung und nach kurzer Zeit haben sich die Flocken gelöst.

**Pentanitrodiphenylamin.** Verbindungen, denen diese Bezeichnung zukäme, entstehen vielleicht bei der Behandlung der Dinitraniline mit Pikrylchlorid.

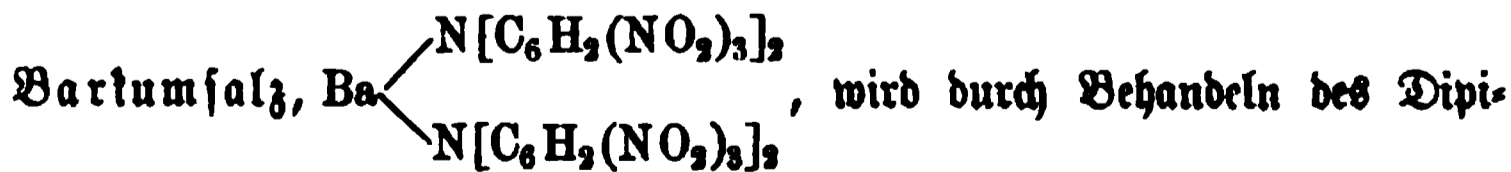
**Hexanitrodiphenylamin.** Es sind wenigstens zwei isomere Verbindungen dieser Zusammensetzung bekannt:

1. Parapikrylmetapikrylamin, wahrscheinlich  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \\ \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N, wird}$

nach **Austen**<sup>1)</sup> erhalten durch Nitrirung des Parapikrylmetanitranilins (Tetranitrodiphenylamin). Kleine, gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 261°. In Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in kochendem Eisessig ziemlich leicht löslich. Wird Wasser zu der kochenden Eisessiglösung hinzugefügt, so werden zwei Nitrogruppen abgespalten unter Rückbildung von Parapikrylmetanitranilin. Explodirt beim Erhitzen sehr heftig.

2. Diparapikrylamin, wahrscheinlich von analoger Constitution wie das vorige und in gleicher Weise wie dieses durch Nitrirung des Parapikrylparanitranilins erhalten. Anscheinend dieselbe Verbindung stellte **Gnehm**<sup>2)</sup> dar durch Erwärmen von Methylbiphenylamin mit Salpetersäure. Unter heftiger Reaction bildet sich neben der Salpetersäurelösung eine gelbe krümelige Masse. Letztere wird durch Auskochen mit heißem Wasser von geringen Mengen harziger Beimengungen getrennt und dann aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt. — Endlich kann dasselbe Hexanitrodiphenylamin auch durch directe Nitrirung des Diphenylamins selbst erhalten werden<sup>3)</sup>. — Das Diparapikrylamin ist in Wasser fast unlöslich, desgleichen in Aether, wenig löslich in einem Gemisch von Alkohol und Wasser, etwas mehr in reinem Alkohol. Das beste Lösungsmittel ist Eisessig. Aus heißgesättigten Lösungen krystallisirt es in durchsichtigen, hellgelben Prismen. Bei 238° schmilzt es unter Zersetzung; der Schmelzpunkt ist übereinstimmend bei Präparaten, welche nach den drei angegebenen Methoden bereitet sind. Von anderer Seite<sup>4)</sup> wird der Schmelzpunkt der ganz reinen Verbindung zu 245° angegeben. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es in gelben Nadelchen, bei raschem Erhitzen findet lebhaftere Verpuffung statt. Das Dipikrylamin zeigt den Charakter einer einbasischen Säure, indem das darin enthaltene Amidwasserstoffatom leicht durch Metalle ersetzt werden kann. Aus den Lösungen der Salze wird durch Mineralsäuren das Dipikrylamin in gelben Flocken wieder abgeschieden.

Reducirende Agentien bewirken eine tieferegreifende Zersetzung.



<sup>1)</sup> l. c. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1874, 1899, 1747; 1876, 1245. — <sup>3)</sup> **Mertens**, Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 845. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. d. Chem. Großgew. II, 456.

trylamins mit Bariumhydrat oder Carbonat erhalten. Es löst sich in Wasser und Alkohol mit intensiv rother Farbe, und kann aus der wässerigen Lösung in rothen Rhomboëdern oder Nadeln erhalten werden.

Ammoniumsalz,  $N \begin{cases} C_6H_4(NO_2)_3 \\ C_6H_4(NO_2)_3 \\ NH_4 \end{cases}$ , entsteht durch Einwirkung von Am-

moniat auf Dipitrylamin und wird aus der entstandenen rothen Lösung in schönen, rothen Blättchen erhalten.

Dieses Salz befindet sich seit längerer Zeit als Farbstoff für Wolle und Seide im Handel. Zuerst wurde es 1874 von Bindschedler und Busch in Basel fabricirt, später von der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, und von dieser mit dem Namen „Aurantia“ belegt.

Sowohl das Hexanitrodiphenylamin, in Wasser suspendirt, als die Salze in wässeriger oder alkoholischer Lösung färben Seide und Wolle direct prachtvoll orange, ähnlich dem Phosphin; leider haben sie aber die unangenehme Eigenschaft, auf die Epidermis einen starken Reiz auszuüben und Exantheme zu erzeugen. Eigenthümlicher Weise ist diese Wirkung nur individuell, d. h. bei manchen Individuen erzeugt eine äußerst verdünnte Lösung die genannten Erscheinungen, bei anderen im Gegentheil vermögen selbst concentrirte Flüssigkeiten dieselben nicht hervorzubringen.

Die Giftigkeit der Aurantia, welche von Gnehm zuerst hervorgehoben, und von Anderen bestätigt wurde <sup>1)</sup>, ist von anderer Seite <sup>2)</sup> lebhaft bestritten worden; auch wurden von Salkowsky <sup>3)</sup> physiologische Versuche damit, hauptsächlich an Thieren, angestellt, welche keine schädlichen Wirkungen ergeben haben. Nichtsdestoweniger scheinen die von verschiedenen Seiten gemachten Erfahrungen zu großer Vorsicht bei der Verwendung des Farbstoffes zu mahnen.

Diphenylnitrosamin,  $N \begin{cases} (C_6H_5)_2 \\ NO \end{cases}$ . Dieser Körper und seine Nitroderivate dienen, wie wir sahen, zur Darstellung nitrirter Diphenylamine. Er wurde, als erster Repräsentant aromatischer Nitrosamine, von D. N. Witt <sup>4)</sup> entdeckt und kann auf verschiedene Weise erhalten werden.

1. Durch Einwirkung von rohem Aethylnitrit (erhalten durch Einleiten von salpetriger Säure in Weingeist) auf Diphenylamin. Die Reaction verläuft in mehreren Phasen; je nach Dauer und Temperatur entstehen verschiedene Producte. — Man läßt 15 Thle. des rohen Nitrites auf 1 Thl. Diphenylamin einwirken und läßt die Temperatur nicht über 0° steigen. Es tritt Braunfärbung und Ausscheidung eines großkrystallinischen Niederschlages ein. Wenn sich dieser nicht mehr vermehrt, so wird mit der Saugpumpe rasch filtrirt und mit eiskaltem Alkohol gewaschen. Der Krystallbrei wird alsdann im gleichen Gewicht warmen

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe II, 456; III, 357. — <sup>2)</sup> Martius, Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 1247. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe III, 622. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 855; Jahresber. d. Chem. 1876, 735; Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1309.

Benzol gelöst, mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt, nachdem die benzolische Lösung vorher abgekühlt worden ist, und in weiten Glasschalen der freiwilligen Verdunstung dargeboten. Das Nitrosamin schießt dann in schönen Krystallen an. — Wird die Temperatur von 0° überschritten, so entstehen andere Körper. — Löst man dagegen 2 Thle. Diphenylamin in 4 Thln. Benzol und versetzt mit 3 Thln. chemisch reinem Aethylnitrit, welches sich nach der Methode von E. Ropp aus Alkohol, Salpetersäure von 1,455 specif. Gew. und Kupfer leicht darstellen läßt, so entsteht gleichfalls quantitativ nur Diphenylnitrosamin, auch wenn man bei einer Temperatur von 15 bis 20° arbeitet.

2. Salzsaures Diphenylamin, welches durch Einleiten von trockner Salzsäure in eine benzolische Lösung von Diphenylamin leicht erhalten wird, trägt man in eine gesättigte, mit etwas Essigsäure angesäuerte Lösung eines gleichen Gewichtes salpetrigsauren Kaliums ein. Sofort verwandelt es sich in ein braunes Del, welches durch fortwährendes Schütteln in ein Krystallmehl übergeht. Dieses wird in gleicher Weise umkrystallisirt, wie oben beschrieben. Diese Methode eignet sich am besten zur Darstellung. — E. Fischer<sup>1)</sup> hat derselben folgende Form gegeben: 40 Thle. Diphenylamin werden in 200 Thln. Alkohol und 30 Thln. Salzsäure von 1,19 specif. Gew. aufgelöst und der Flüssigkeit unter Abkühlen eine Lösung von 25 Thln. Kaliumnitrit (ca. 90procentig) in 25 Thln. Wasser hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs grün, sodann braun, während Chlorkalium und Diphenylnitrosamin sich abscheiden. Durch Zusatz von 30 bis 40 Thln. Wasser und starkes Abkühlen der Lösung wird diese Abscheidung vollendet, während die übrigen, dunkelgefärbten Nebenproducte größtentheils in Lösung bleiben. Das abfiltrirte Krystallgemenge wäscht man anfangs mit wenig Alkohol, später mit Wasser; das zurückbleibende Nitrosamin wird durch Umkrystallisiren aus heißem Ligroin gereinigt. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 85 Proc. der theoretischen.

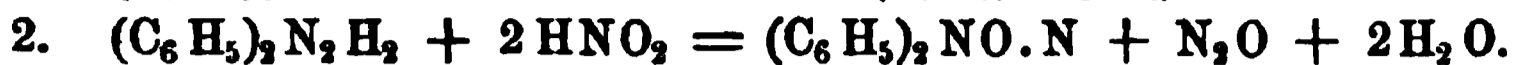
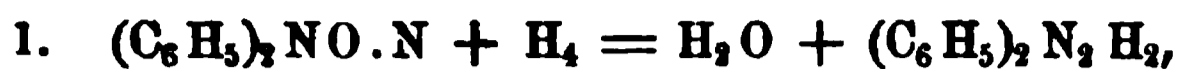
Das Diphenylnitrosamin bildet prachtvolle, diamantglänzende, blaßgelbe vierseitige Tafeln von zuweilen 6 bis 8 mm Seitenlänge. Es schmilzt bei 66,5°; löst sich schwer in kaltem, leicht in warmem Alkohol und kaltem Eisessig, sehr leicht in warmem Eisessig und Benzol, wenig in heißem Petroleum, leicht in Aldehyd. Ligroin löst es in der Wärme sehr leicht, in der Kälte schwer. Gegen Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien ist es indifferent; concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure lösen es mit der prachtvoll blauen Farbe, welche das Diphenylamin in Berührung mit Salpetersäure zeigt (s. Volley S. 272). Auf Wasserzusatze fallen grünlich braune, harzartige Materien aus. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure geht unter Entwicklung rother Dämpfe vor sich, rauchende Salpetersäure wirkt momentan unter Bildung eines krystallinischen, rothgelben Körpers. Natriumamalgam in alkoholischer Lösung bewirkt Ammoniakentwicklung.

Auch sonst ist der Körper sehr reactionsfähig. Durch Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf seine alkoholische Lösung wird Diphenylhydrazin,  $C_6H_5 - NH - NH - C_6H_5$ , gebildet, welches umgekehrt durch Behandlung mit

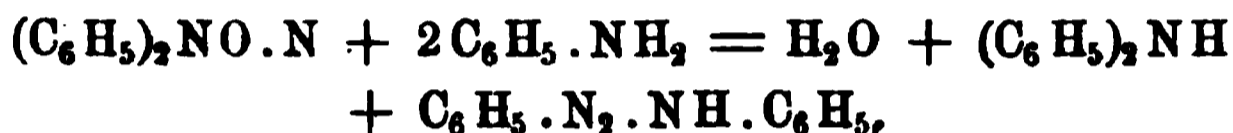
<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1876, 1840.



salpetriger Säure unter Entwicklung von Stickoxydul in Diphenylnitrosamin zurückverwandelt wird (E. Fischer):



Brom führt das Diphenylnitrosamin in Tetrabromdiphenylamin über; Zinn oder Zink und Salzsäure, schneller noch Natriumamalgam in essigsaurer Lösung, wandeln es in Diphenylamin um. — Charakteristisch ist ferner das Verhalten gegen primäre Amine, welches von Witt<sup>1)</sup> untersucht worden ist. Anilin wirkt sehr heftig ein; es bildet sich Diphenylamin und neben Diazoamidobenzol Amidoazobenzol; ferner ein in Alkohol schwer löslicher, in rubinrothen Krystallen anschießender Körper und undefinirbare Producte. Die Bildung von Amidoazobenzol und Diphenylamin erfolgt glatt, wenn man eine Lösung gleicher Moleküle Diphenylnitrosamins und salzsauren Anilins in dem doppelten Gewichte reinen Anilins mehrere Stunden stehen läßt und die begonnene Reaction durch gelindes Erwärmen beendet. Hier wird offenbar zuerst Diazoamidobenzol gebildet:



welches sodann durch Einwirkung des Anilins die gewöhnliche Umwandlung in das isomere Amidoazobenzol erfährt.

Paratoluidin wirkt ähnlich, nur wird in diesem Falle das Paradiazoamidotoluol erhalten, da hier der isomere Amidoazokörper nicht existirt.

Die erwähnten rothen Krystalle haben die Zusammensetzung  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_5$  und verdanken ihre Entstehung wahrscheinlich der Einwirkung des Diphenylamins auf Amidoazobenzol.

Mononitrodiphenylnitrosamin,  $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NO}_2)\text{N}\cdot\text{NO}^2$ ). Zu seiner Bereitung werden 20 g Diphenylamin mit einer Mischung von 15 ccm Salpetersäure, 1,424 specif. Gew., 35 g reinem Amylnitrit und 100 ccm Alkohol übergossen und stark umgeschüttelt. Das Diphenylamin löst sich sofort unter Erwärmung. Diese wird gelinde unterstüzt, bis eine krystallinische Ausscheidung beginnt. Nun wird so rasch als möglich gekühlt, wodurch eine reichliche Krystallabscheidung bewirkt wird. Wenn sich die Krystalle nicht mehr vermehren, so wird filtrirt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen, das so erhaltene Mononitrodiphenylnitrosamin wird durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt. Es ist in den meisten Lösungsmitteln löslich; es schmilzt bei  $133,5^\circ$ . Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine violette Lösung unter Entwicklung von Stickoxyd.

Durch Einwirkung von Anilin wird die Nitrosogruppe abgespalten und Mononitrodiphenylamin gebildet.

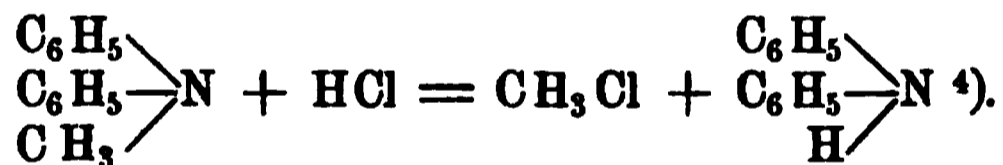
Dinitrodiphenylnitrosamin,  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NO}_2)_2\text{N}\cdot\text{NO}^3$ ), entsteht ganz ähnlich dem vorigen, wenn man 17 g Diphenylamin mit einer Mischung von

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1309. — <sup>2)</sup> Witt, Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 755. — <sup>3)</sup> Witt, l. c.

50 ccm Eisessig, 40 ccm Salpetersäure, 1,424 specif. Gew., 50 ccm Alkohol und 48 g Amylnitrit übergießt. Sofortige Lösung findet statt, das Gemisch erwärmt sich und bald beginnt die Ausscheidung feiner, schwerer, sandiger Kugelaggregate. Sie werden von der Mutterlauge getrennt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich, sehr schwer löslich in Chloroform. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rother Farbe unter Entwicklung von Stickoxyd. — Mit alkoholischem Kali oder Anilin läßt sich auch hier die Nitrosogruppe entfernen unter Bildung von Dinitrodiphenylamin. Dabei zeigt sich, daß der nach der angegebenen Methode erhaltene Körper eine Mischung zweier Isomeren ist, da er zwei isomere Dinitrodiphenylamine liefert.

**Methyldiphenylamin**,  $(C_6H_5)_2NCH_3$ , erhielt, wie es scheint, zuerst *Barby* <sup>1)</sup> durch Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit Holzgeist in geschlossenen Gefäßen auf 250 bis 300°, sowie durch Einwirkung von Jodmethyl auf Diphenylamin. Im letzteren Falle findet die Reaction schon unter 100° und ohne Druck statt. — *Girard* und *Bogt* <sup>2)</sup> bereiteten es durch Einwirkung von Methylanilin auf salzsaures Anilin. — Später stellte es *Girard* <sup>3)</sup> dar durch Erhitzen von Diphenylamin mit Salzsäure und Methylalkohol.

Das Methyldiphenylamin ist eine bei 282° (*Girard*) siedende Flüssigkeit. Seine Salze werden, wie die des Diphenylamins, durch Wasser zerlegt. Mit Salpetersäure giebt es eine violette Färbung; mit anderen Oxydationsmitteln, wie Arseniksäure zc., werden blaue oder violette Farbstoffe erhalten, deren Darstellung *Barby* seiner Zeit in England patentirte. — Auch mit Oxalsäure oder Oxalsäure und Schwefelsäure liefert das Methyldiphenylamin blaue Farbstoffe (*Girard*). Wird das Methyldiphenylamin mit rauchender Salzsäure auf 150° erhitzt, so zerfällt es in Chlormethyl und Diphenylamin:



Auch beim Nitriren des Methyldiphenylamins wird die Methylgruppe abgespalten, denn, wie bereits oben angegeben, entsteht dabei Diparapitrylamin (Hexanitrodiphenylamin). Abspaltung der Methylgruppe findet endlich auch beim Durchleiten von Methyldiphenylamindämpfen durch ein glühendes Rohr statt. Dabei bildet sich nicht Methylcarbazol, wie man nach dem entsprechenden Verhalten des Diphenylamins (s. o.) erwarten könnte, sondern Carbazol; außerdem Benzol, Anilin, Cyanbenzol, eine kleine Menge einer hochsiedenden, krystallisirbaren Base; endlich Blausäure, Methan, Wasserstoff und Stickstoff <sup>5)</sup>.

**Aethyldiphenylamin**,  $(C_6H_5)_2NC_2H_5$ , stellte *Girard* (l. c.) analog dem vorigen dar durch Erhitzen von Diphenylamin mit Salzsäure und Aethylalkohol. Es siedet bei 295 bis 297°. Auch die Salze dieser Base werden durch

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journ. 197, 381; 198, 358; Jahresber. d. Chemie 1870, 1242, 1871, 707. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 73, 627; Jahresber. d. Chemie 1871, 707. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [2], 23, 2; Jahresber. d. Chemie 1875, 685. — <sup>4)</sup> *Gnehm*, Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 1043. — <sup>5)</sup> *Gräbe*, Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 49.

Wasser zerfällt. — Mit Salpetersäure giebt sie eine violettrothe Färbung, welche selbst in Gegenwart von viel Wasser beständig ist. — Mit Wasserstoff entziehenden Reagentien giebt es blaue Farbstoffe; mit Oxalsäure einen gleichen, dessen Schattirung blauer ist, als die, welche man mit Methylbiphenylamin erhält.

**Amyldiphenylamin**,  $(C_6H_5)_2NC_5H_{11}$ , in entsprechender Weise mittelst Amylalkohol erhalten. Siedepunkt 330 bis 340°. Es besitzt kaum basische Eigenschaften. In Alkohol ist es wenig löslich.

Mit Oxalsäure giebt das Methyl- und Amyldiphenylamin ebenso blaue Farbstoffe wie die Methylverbindung.

**Benzylbiphenylamin**,  $(C_6H_5)_2NC_7H_7$ , entsteht leicht durch Einwirkung von Chlorbenzyl auf Diphenylamin. Es ist fest und löst sich in Alkohol, Aether und Benzol, aus welchem es in schönen Krystallen erhalten werden kann. Mit den meisten Oxydationsmitteln giebt es sehr schöne blaugrüne Farbstoffe.

**Phenyltoluylamin**,  $C_6H_5 \cdot C_7H_7 \cdot NH$ . Wie das Anilinblau bei der trocknen Destillation Diphenylamin liefert, so erhielt Hofmann<sup>1)</sup> durch trockne Destillation des Toluidinblaus (S. 318) das Phenyltoluylamin. De Laire, Girard und Chapoteaut<sup>2)</sup> stellten dann die Base nach einem Verfahren dar, welches ihrer Darstellungsmethode des Diphenylamins entspricht, nämlich durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Toluidin oder von Toluidin (vermuthlich Paratoluidin) mit salzsaurem Anilin. In beiden Fällen ist das Product ein Gemenge von Diphenylamin, Phenyltoluylamin und Ditoluylamin, welche durch fractionirte Destillation nur sehr schwer zu trennen sind. Das Phenyltoluylamin krystallisirt leicht; es schmilzt bei 87° und siedet bei 334,5°. Es ist in Alkohol weit weniger löslich als das Diphenylamin, dem es in seinem chemischen Verhalten durchaus gleicht. Seine Salze werden, wie die des Diphenylamins, schon durch Wasser zerfällt; mit concentrirter Salpetersäure zeigt es dieselbe Farbenreaction wie jenes. — Schmilzt man Phenyltoluylamin mit Quecksilberchlorid, so entsteht ein prachtvoll violettblauer Farbstoff (Hofmann); durch Erhitzen mit Aenderthalb-Chlorkohlenstoff desgleichen<sup>3)</sup>.

Eine dem Phenyltoluylamin isomere Base erhielt M. Fleischer<sup>4)</sup>, neben salzsaurem Anilin, durch Einwirkung von 1 Mol. Monochlortoluol<sup>5)</sup> auf 2. Mol. Anilin. Sie löst sich nicht in Wasser, leicht in Aether und Weingeist; aus letzterem krystallisirt sie in farblosen, vierseitigen Prismen. Sie schmilzt bei 32°, erstarrt noch nicht bei 12° und siedet oberhalb 310°. Die Salze krystallisiren gut, zerfallen sich aber zum Theil mit Wasser, sowie beim Trocknen über Schwefelsäure oder Kalk. — Beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid entsteht

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 132, 289. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 63, 91; Jahresber. d. Chem. 1866, 431. — <sup>3)</sup> Girard et de Laire, Bull. soc. chim. [2], VII, 363; Jahresber. d. Chem. 1867, 963. — <sup>4)</sup> Liebig's Annalen 138, 225. — <sup>5)</sup> Soll ohne Zweifel Benzylchlorid heißen, womit auch der angegebene Siedepunkt 176° übereinstimmt. Die Base ist dann kein Phenyltoluylamin, sondern Phenylbenzylamin.

eine grüne in Alkohol mit blauer Farbe lösliche Masse, die sich beim längeren Erhitzen dunkel färbt und dann an siedenden Alkohol einen carmoisinrothen Farbstoff abgibt.

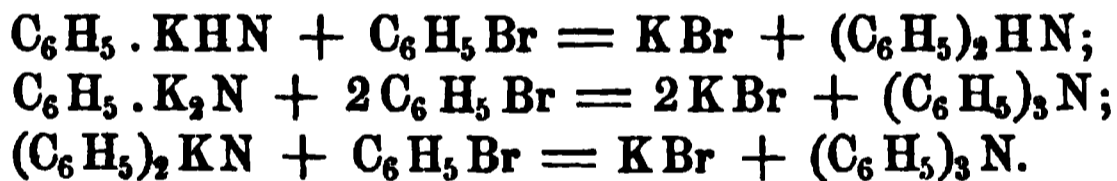
**Ditoluylamin**,  $(C_7H_7)_2NH$ . Auch diesen Körper erhält man in ganz analoger Weise, wie das Diphenylamin und das Phenyltoluylamin durch Einwirkung von Toluidin auf salzsaures Toluidin<sup>1)</sup>. Es ist krystallisirbar, schmilzt gegen  $79^\circ$  und siedet zwischen  $355$  und  $360^\circ$ . Die Salze werden durch Wasser zerlegt; mit Salpetersäure färbt sich das krystallisirte Ditoluylamin gelb. Mit Acetylchlorid giebt es ein prismatisch krystallisirendes Acetylderivat, welches bei  $85^\circ$  schmilzt; mit Chlorbenzoyl eine ganz ähnliche, bei  $125^\circ$  schmelzende Benzoylverbindung.

Mit Aenderthhalb-Chlorkohlenstoff erhitzt, giebt das Ditoluylamin einen kastanienbraunen Farbstoff<sup>2)</sup>.

Es können natürlich eine ganze Anzahl isomerer Ditoluylamine existiren, entsprechend den verschiedenen Modificationen des Toluidins. Von welcher der beschriebene Körper sich ableitet, ist nicht angegeben; vermuthlich vom Paratoluidin.

**Triphenylamin**,  $(C_6H_5)_3N$ , wurde von Merz und Weith<sup>3)</sup> erhalten durch Einwirkung von Brombenzol auf Anilinkalium oder auf Diphenylaminkalium (dargestellt durch Auflösen von Kalium in Anilin resp. geschmolzenem Diphenylamin). Im ersteren Falle entsteht, außer Triphenylamin, auch Diphenylamin; die beiden Basen lassen sich durch fractionirte Destillation trennen.

Die in Frage kommenden Reactionen finden ihren Ausdruck in den folgenden Gleichungen:



Zur Darstellung läßt man zweckmäßig das Brombenzol in eine am Rückflußkühler erhitzte Mischung von Anilin und Anilinkalium eintropfen. Das Triphenylamin löst sich nur wenig in kaltem, nicht sehr leicht in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Es krystallisirt aus heißem Weingeist in kleinen Schuppen, schöner aus Ligroin; aus Aether erhält man es in prachtvollen, großen, glasglänzenden, pyramidalen Formen<sup>4)</sup>. Es schmilzt bei  $127^\circ$  und siedet weit über  $300^\circ$ .

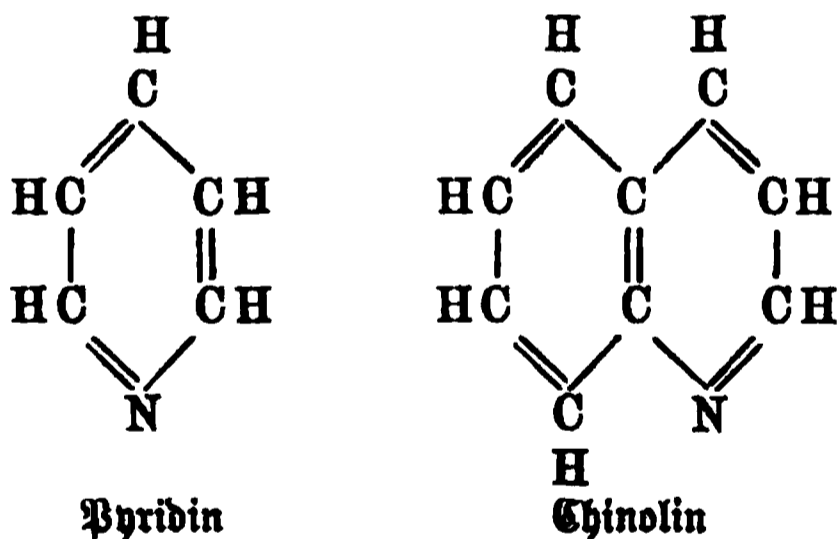
Mit Säuren verbindet es sich nicht; es löst sich aber in concentrirter Schwefelsäure und färbt dieselbe zunächst violett, später prachtvoll blau. Durch Eis-

<sup>1)</sup> Girard, de Laire et Capoteaut, l. c.; Gerber, Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 446. — <sup>2)</sup> Girard et de Laire, l. c.; de Laire, Girard et Chapoteaut, Compt. rend. 63, 964; Jahresber. d. Chemie 1866, 432. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1872, 646; 1873, 1514. — <sup>4)</sup> Es wurde krystallographisch untersucht von Renngott (Berichte d. d. chem. Ges. 1873, 1517, und von Arzruni, Jahresber. d. Chemie 1877, 481.

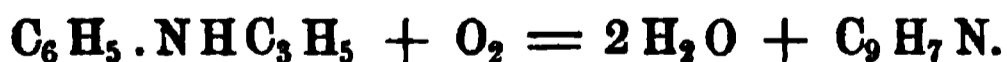
essig wird die gleiche Farbenerscheinung besonders schön bewirkt. Die Eisessig-  
lösung färbt sich durch Salpetersäure anfangs prächtig grün, dann bei mehr  
Säure gelb unter Abscheidung gelber Flocken.

Diphenyltoluylamin, Ditoluylphenylamin und Tritoluyl-  
amin geben De Laire und Girard <sup>1)</sup> an erhalten zu haben durch Erhitzen  
gleicher Äquivalente Chlorbenzyl und Diphenylamin, resp. Phenyltoluylamin oder  
Ditoluylamin in einem Autoklaven. Es ist aber klar, daß dabei keine Toluyl-,  
sondern Benzylderivate entstehen müssen. Die Reaction tritt rasch ein, für  
Diphenyltoluylamin schon bei 100°. Man erwärmt 5 bis 6 Stunden unter  
allmählicher Verstärkung des Druckes, jedoch darf die Temperatur 260° nicht über-  
schreiten. Die erhaltene Masse behandelt man mit Wasser, dann mit Natron-  
lauge und reinigt endlich durch Destillation oder durch Umkrystallisiren aus Benzol.  
Mit Aenderthalb-Chlorkohlenstoff erhitzt geben diese Basen blaugrüne Farbstoffe.

Als Nitrilbasen wären hier noch anzureihen die sogenannten Pyridin-  
und Chinolinbasen (s. S. 206 und 421). Hinsichtlich des Pyridins hat  
Dewar <sup>2)</sup> die Vermuthung ausgesprochen, daß es analog dem Benzol constituiert  
sei, daß es aber an Stelle einer Gruppe CH — ein dreiwertiges Stickstoffatom  
enthalte. Körner hat über die Constitution des Chinolins eine ganz analoge  
Ansicht vertreten: er dachte sich, daß es ein Naphthalin sei, in welchem eine CH-  
Gruppe durch N vertreten sei. Hiernach würden den Anfangsgliedern der beiden  
in Rede stehenden Basenreihen die folgenden Formeln zukommen:



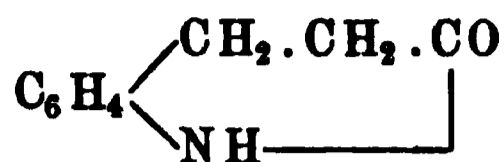
Für das Chinolin ist nun in neuester Zeit auf synthetischem Wege bewiesen  
worden, daß ihm wirklich die von Körner vermuthete Constitution zukommt.  
Zunächst gelang Königs <sup>3)</sup> die Synthese des Chinolins durch Ueberleiten von  
Allylanilin über schwach rothglühendes Bleioxyd:



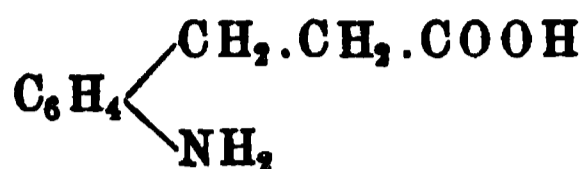
Diese Bildungsweise giebt über die Constitution des Chinolins noch keinen sichern  
Aufschluß; wohl aber eine bald darauf von Baeyer <sup>4)</sup> entdeckte, welche von  
der Nitrohydrozimmtsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , ausgeht. Diese  
wird mit Zinn und Salzsäure reducirt, darauf die Flüssigkeit mit einem Ueber-

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journ. 195, 377. — <sup>2)</sup> Jahresber. d. Chem. 1871, 754. —  
<sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 453. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 460, 1320.

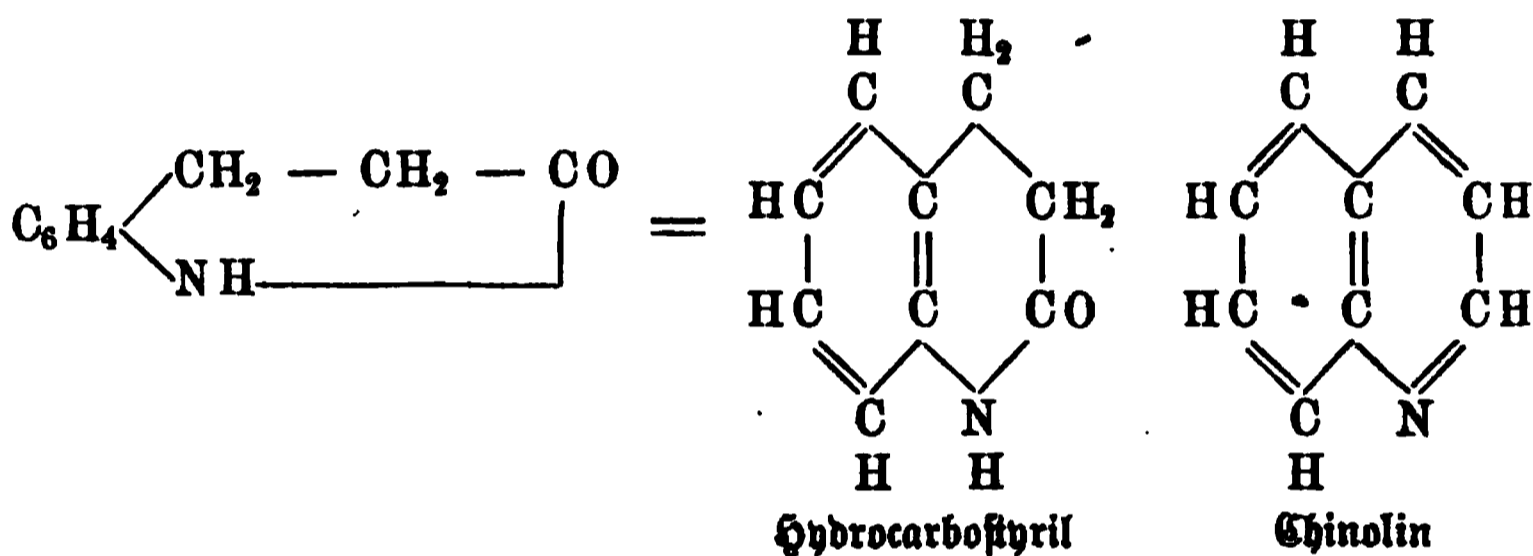
schuß von Natronlauge versetzt und mit Aether extrahirt. Letzterer hinterläßt dann beim Verdunsten Hydrocarbostryl:



ein inneres Anhydrid der Amidohydrozimmtsäure:



Wird das Hydrocarbostryl mit Phosphororychlorid behandelt, so verwandelt es sich in Dichlorchinolin,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}$ , und dieses giebt durch Reduction mit einer essigsauren Lösung von Jodwasserstoff bei  $240^\circ$  das Chinolin. Aus dieser Synthese ergibt sich nun ohne Weiteres die Constitution des Chinolins, was die folgende Zusammenstellung der Formeln deutlich hervortreten lassen wird.:



Baeyer hat die von ihm aufgefundenene Reaction sofort weiter benutzt, um höhere Homologe des Chinolins darzustellen<sup>1)</sup>, indem er zunächst Homologe des Hydrocarbostryls bereitete, und diese in die entsprechenden Chinoline überführte. Der Nachweis, daß dem Chinolin wirklich die von Körner angenommene Constitutionformel zukommt, läßt auch die oben angegebene Formel für das Pyridin als ziemlich wahrscheinlich erscheinen; aber es fehlt noch an einem Beweise derselben, für welchen auch eine ganze Anzahl von ausgeführten Synthesen des Pyridins nicht zu verwerthen sind. Doch spricht wohl auch für die Richtigkeit jener Formel der Umstand, daß es gelungen ist, das Chinolin in Pyridinderivate überzuführen. So erhielten Hoogewerff und van Dorp<sup>2)</sup> durch Oxydation des Chinolins aus Steinkohlentheer mit Kaliumpermanganat eine Säure  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4 = \text{C}_5\text{H}_3(\text{COOH})_2\text{N}$ , welche bei der Destillation mit Kalk Pyridin zu geben scheint, und in diesem Falle als Dicarboxypyridinsäure zu bezeichnen wäre. Königs<sup>3)</sup> oxydirte das Cinchonin-Chinolin mit übermangansaurem Kalium und erhielt dabei eine Mischung von Mono- und Dicarboxypyridinsäure. — Weidel und Schmidt<sup>4)</sup> endlich erhielten Dicarboxypyridinsäure (von ihnen Cinchomeronsäure genannt), indem sie ein Derivat des Chinolins, die Chinolsäure,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6$ , mit

<sup>1)</sup> Baeyer und Jackson, Ber. d. d. Chem. Ges. 1880, 115. — <sup>2)</sup> Ibid. 1879, 747. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 988. — <sup>4)</sup> Ibid. 1879, 1146.

Salpetersäure oxydirten. Doch sind alle diese Reactionen noch nicht so eingehend studirt, daß sie einen sicheren Schluß auf die Constitution des Pyridins begründen können.

In die Classe der Chinoline gehört auch eine schon längst bekannte Basis, über deren Constitution erst die allerjüngste Zeit einiges Licht verbreitet hat, das

**Acridin**,  $C_{12}H_9N$ . Dieser Körper ist mit dem Carbazol (S. 587) isomer und findet sich wie dieses im Kohanthracen, in welchem es von Gräbe und Caro<sup>1)</sup> aufgefunden wurde. Wie aus der Beschreibung eines unten (S. 655) mitgetheilten Verfahrens zur Ausnutzung der Rückstände von der Fuchsinfabrikation hervorgeht, scheint auch bei diesem Prozesse Acridin zu entstehen.

Zur Darstellung des Acridins wird das rohe Anthracen mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei das Acridin in Lösung geht. Es wird aus dieser Lösung durch Kaliumdichromat als chromsaures Acridin gefällt. Der Niederschlag wird wiederholt mit Wasser ausgelocht, darauf durch Erwärmen mit Ammonial zerlegt; sodann das Acridin in heißer verdünnter Salzsäure gelöst, durch Zusatz von concentrirter Salzsäure das salzsaure Salz abgeschieden, und dieses endlich durch Ammonial zerlegt.

Reines Acridin ist farblos; größere Krystalle zeigen aber eine bräunliche Färbung. Es krystallisirt aus Wasser in Blättchen oder breiten Nadeln, aus verdünntem Alkohol in rechtwinkligen, vierseitigen Prismen des rhombischen Systems. Es schmilzt bei  $107^\circ$ , sublimirt gegen  $100^\circ$  in breiten, großen Nadeln und destillirt über  $360^\circ$  unzersezt. Mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig; in siedendem und kaltem Wasser wenig, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen leicht löslich. Die verdünnten Lösungen zeigen im reflectirten Lichte schön blaue Färbungen.

Wie man schon aus der Darstellung sieht, besitzt das Acridin, im Gegensatz zum Carbazol, basische Eigenschaften. Die freie Base und deren Salze wirken selbst in sehr verdünnten Lösungen heftig brennend auf zartere Theile der Haut; der Staub und die Dämpfe reizen stark die Athmungsorgane. Das Acridin ist sehr beständig, es wird von Kalihydrat nicht angegriffen. Desgleichen destillirt es unverändert über glühenden Zinkstaub. — Die Salze sind gelb gefärbt, ihre verdünnten Lösungen erscheinen im reflectirten Lichte schön blau; sie sind nicht sehr beständig.

Sulfat  $(C_{12}H_9N)_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$ , bildet goldgelbe Nadeln oder Säulen, die beim Erwärmen auf  $90$  bis  $100^\circ$  oder beim Kochen mit viel Wasser zerfallen. — Ein saures Salz,  $(C_{12}H_9N)_4 \cdot 3H_2SO_4$ , erhält man, wenn die stark schwefelsaure Lösung mit Alkohol versetzt wird.

Chlorhydrat,  $C_{12}H_9N \cdot HCl + H_2O$ , krystallisirt in bräunlichen Säulen, und giebt an Wasser leicht Salzsäure ab.

Platindoppelsalz,  $(C_{12}H_9N \cdot HCl)_2 PtCl_4$ ,

Golddoppelsalz,  $(C_{12}H_9N \cdot HCl)_2 (AuCl_3)_2$ ,

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1870, 746; Siebig's Annalen 158, 265; Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 99.

Quecksilberdoppelsalz,  $(C_{12}H_9N \cdot HCl)_2 HgCl_2$ , bilden gelbe, krystallinische Niederschläge.

Saures Chromat,  $(C_{12}H_9N)_2 2H_2CrO_4$ , bildet einen gelben Niederschlag, der in viel kochendem, Kaliumdichromat haltendem Wasser löslich ist und daraus in orangegelben Nadeln krystallisirt.

Erwärmt man Acridin mit Salpetersäure, 1,45 specif. Gew., so bilden sich zwei Nitro- und eine Dinitroverbindung. Beim Verdünnen mit Wasser bleiben erstere als Nitrate in Lösung; sie werden durch Ammoniak gefällt, und durch Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt.

$\alpha$ -Nitroacridin,  $C_{12}H_8(NO_2)N$ , goldgelbe Blättchen, Schmelzpunkt  $214^\circ$ . Besitzt basische Eigenschaften.

$\beta$ -Nitroacridin, harte Blättchen oder Tafeln, Schmelzpunkt  $154^\circ$ .

Dinitroacridin,  $C_{12}H_7(NO_2)_2N$ , entsteht am reichlichsten durch Erwärmen von Acridin mit Salpeterschwefelsäure. In Alkohol, Aether, Benzol schwer löslich; aus heißem Eisessig, in dem es sich leichter löst, krystallisirt es in röthlichgelben Tafeln.

Hydroacridin. In wässriger, noch leichter in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam erwärmt, giebt das Acridin zwei Reductionsproducte, welche als lösliches und unlösliches Hydroacridin bezeichnet worden sind. Sie lassen sich vom Acridin durch Behandeln mit verdünnten Säuren trennen.

Das lösliche Hydroacridin,  $C_{12}H_{10}N$  oder  $C_{24}H_{20}N_2$ , krystallisirt in farblosen Säulen und schmilzt bei  $169^\circ$ . Es läßt sich sublimiren, und destillirt bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung. Es ist keine Basis. Durch glühende Röhren geleitet, oder im geschlossenen Rohre auf  $300^\circ$  erhitzt, giebt es Acridin; desgleichen beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf  $100^\circ$ .

Unlösliches Hydroacridin,  $C_{24}H_{22}N_2$  (?), ist in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform unlöslich.

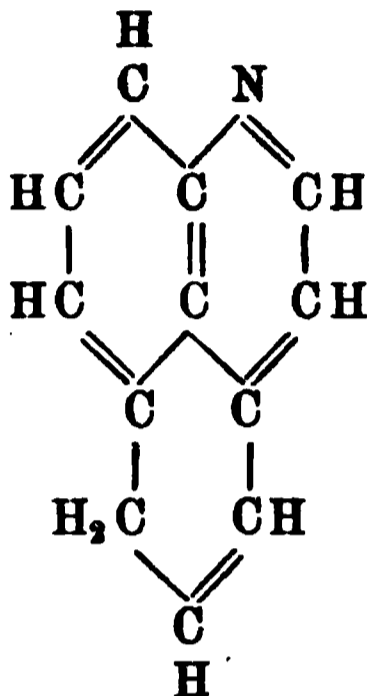
Ganz kürzlich haben Gräbe und Caro<sup>1)</sup> eine Untersuchung über das Acridin publicirt, welche wichtige Aufschlüsse über die Constitution dieses Körpers ergeben hat. Wie gegen die meisten Reagentien, ist das Acridin auch gegen Oxydationsmittel sehr beständig; so wird es von Chromsäure und Essigsäure nur bei tagelangem Kochen angegriffen, durch übermangansaures Kalium aber wird es leichter oxydirt. Je nach den Versuchsbedingungen entstehen verschiedene Producte; eines davon ist bisher näher untersucht worden, es ist eine als Acridinsäure bezeichnete Verbindung:  $C_{11}H_7NO_4 + 2H_2O$ . Dieselbe bildet in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter lösliche Nadeln; sie kann auch in Tafeln von der Formel  $C_{11}H_7NO_4 + H_2O$  erhalten werden. Die Acridinsäure ist zweibasisch; beim Erhitzen mit Kalkhydrat zerfällt sie in Kohlensäure und Chinolin,  $C_9H_7N$ . Sie ist also eine Chinolincarbonensäure,  $C_9H_5N(COOH)_2$ . Wird die Acridinsäure für sich auf  $120$  bis  $130^\circ$  erhitzt,

<sup>1)</sup> l. c.



so geht sie in Chinolinmonocarbonsäure,  $C_9H_6N.COOH$ , über, welche gleichfalls durch Destillation mit Kalk Chinolin liefert.

Die Bildung des letzteren Körpers aus einem Oxydationsproducte des Acridins zeigt, daß auch diese Base in ihrem Molecule die für das Chinolin charakteristische Atomgruppierung enthält; die Constitution des Acridins kann hiernach durch folgende oder eine ähnliche Formel ausgedrückt werden:



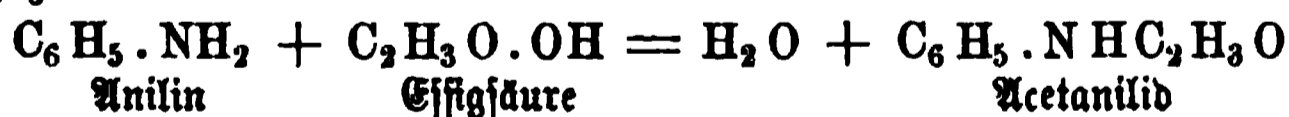
Ein chinolinartiger Körper (Anthrachinolin) ist auch eine später zu beschreibende Base, welche aus dem Alizarinblau durch Erhitzen mit Zinkstaub erhalten wird.

### D i a m i n e.

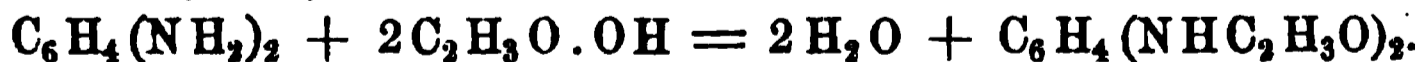
Der chemische Charakter der Diamine ist in erster Linie bedingt durch die zwei in ihnen enthaltenen Amidgruppen: sie sind zweisäurige Basen. Der Wasserstoff der Amidgruppen kann selbstverständlich durch Alkoholradicale ersetzt werden.

Während in dieser Hinsicht alle Diamine das gleiche Verhalten zeigen, treten in anderer Richtung Unterschiede hervor, welche, wie es scheint, wesentlich bedingt sind durch die gegenseitige Stellung der beiden Amidgruppen.

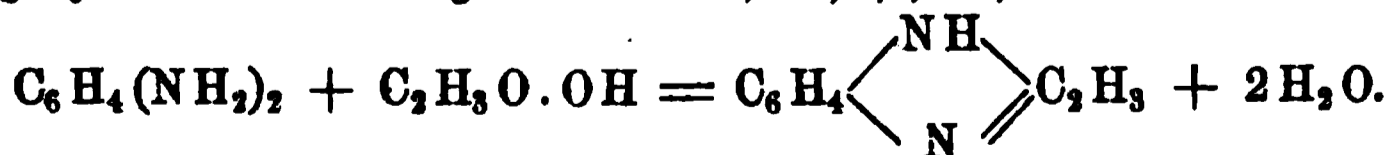
1. Einwirkung einbasischer organischer Säuren. Die Monamine vertauschen hierbei ihren Amidwasserstoff theilweise gegen das Säureradicale, z. B.:



Meta- und Paraphenylendiamin geben in ganz analoger Weise je ein Diacetophenylendiamin:

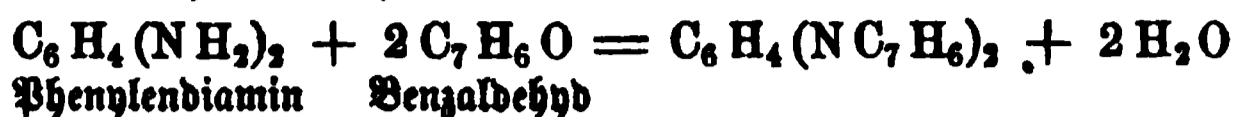


Das Orthophenylendiamin dagegen erzeugt bei gleicher Behandlung eine ganz andere Verbindung. Das Methenylphenylendiamin:



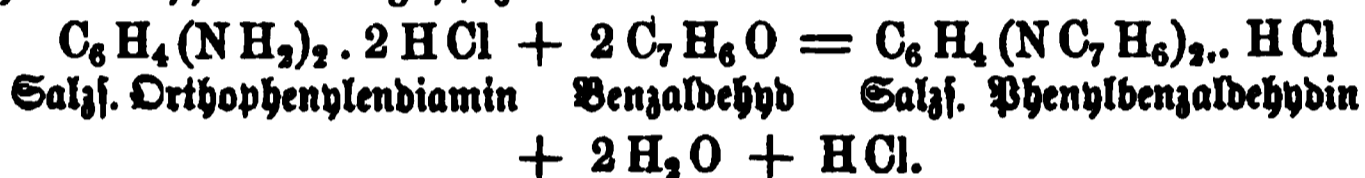
Die Toluylendiamine zeigen in gleicher Weise das der gegenseitigen Stellung ihrer Amidgruppen entsprechende Verhalten.

2. Einwirkung von Aldehyden. Diese Körper verbinden sich mit den Diaminen nach dem Schema:



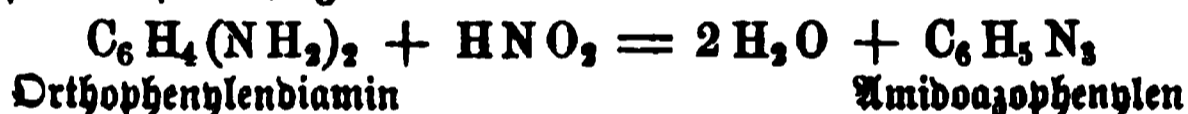
Die Reaction verläuft zunächst bei Ortho-, Meta- und Paradiaminen anscheinend gleich. Aber nur die Aldehydverbindungen der Orthodiamine sind beständige Körper. Sie werden Aldehydine genannt (z. B. Phenylbenzaldehydin) und besitzen den Charakter einsäuriger Basen. Die entsprechenden Verbindungen der Isomeren dagegen zerfallen mit der größten Leichtigkeit in ihre Componenten — z. B. Paraphenylendiamin und Benzaldehyd, — so daß es nicht einmal gelingt, Salze derselben darzustellen.

Radenburg <sup>1)</sup> hat auf dieses verschiedene Verhalten ein Verfahren gegründet, Orthodiamine (d. h. solche, deren Amidgruppen zu einander die Orthostellung einnehmen) von ihren Isomeren zu unterscheiden. Die Chlorhydrate der ersteren geben, mit Benzaldehyd auf 100 bis 120° erhitzt, eine Entwicklung von Salzsäuregas, indem das Chlorhydrat des zweisäurigen Diamins in das des einsäurigen Aldehydins übergeht, z. B.

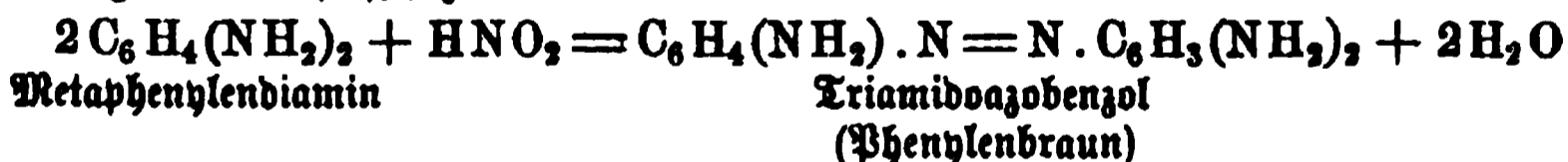


Die Meta- und Paradiamine geben bei gleicher Behandlung keine Spur von Chlornwasserstoffgas.

3. Einwirkung von salpetriger Säure. Orthodiamine reagiren damit beispielsweise in folgendem Sinne:



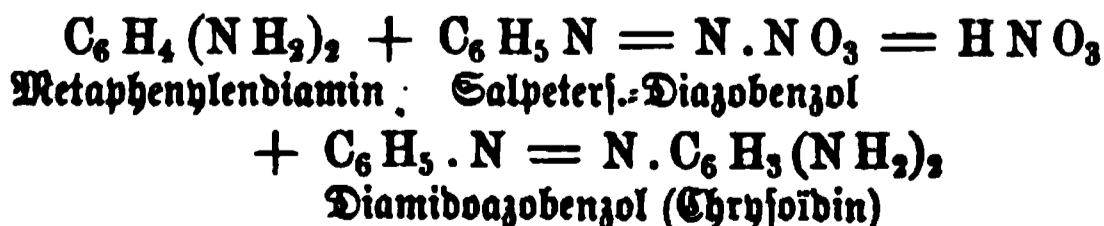
Metadiamine dagegen liefern unter dem Einfluß desselben Reagens braune oder gelbe Farbstoffe, z. B.:



Weder die Ortho- noch die Paradiamine geben unter gleichen Umständen ähnliche Farbstoffe, so daß die Erzeugung derselben als charakteristisches Merkmal der Metadiamine betrachtet werden kann.

Um die Reaction hervorzurufen, braucht man nur die saure Lösung des Diamins mit der Lösung eines Nitrites zu vermischen.

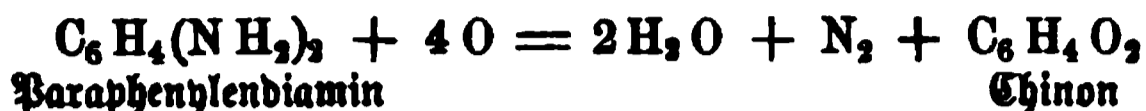
4. Einwirkung von Diazoverbindungen. Auch diese ist eine charakteristische Reaction für die Metadiamine, welche damit Diamidoazokörper — Chrysoidine — bilden:



<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 600.

Dem Chrysoidin ähnliche Farbstoffe können nur die Metadiamine, nicht aber die Ortho- und Paraverbindungen bilden.

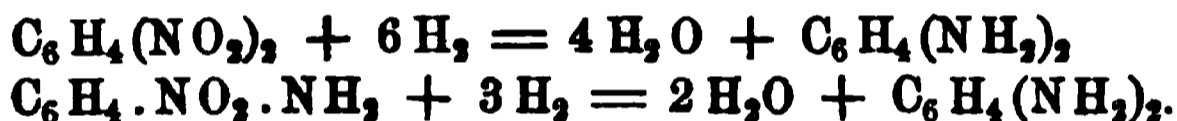
5. Wirkung von Oxydationsmitteln. Diese zeigen besonders gegenüber den Paradiaminen ein charakteristisches Verhalten, welche bei der Oxydation in Chinone übergehen, z. B.:



Da Chinone nur in der Parareihe existiren, so können solche selbstverständlich auch nur durch Oxydation der Paradiamine entstehen. Und da die Chinone ferner durch ihren Geruch, ihre leichte Sublimirbarkeit und Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind, so kann diese Reaction leicht zur Erkennung der Paradiamine, beziehungsweise zur Unterscheidung von ihren Isomeren benutzt werden (s. Paraphenyldiamin).

### Diamidobenzole, Phenyldiamine.

Alle drei von der Theorie vorausgesehenen Diamidobenzole sind bekannt, und zwar zwei bereits seit längerer Zeit, während das dritte erst 1871 entdeckt worden ist. Sie lassen sich darstellen durch Reduction der drei Dinitrobenzole, oder der entsprechenden Nitraniline:



Ferner entstehen sie durch trockne Destillation der Diamidobenzoësäuren:



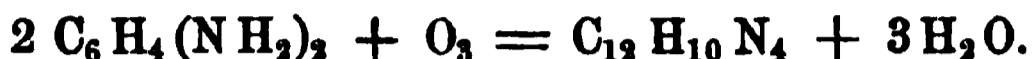
Orthophenyldiamin, (1,2)  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ , wurde von P. Griess<sup>1)</sup> entdeckt, und von ihm durch trockne Destillation der beiden Diamidobenzoësäuren  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{N}}\text{H}_2 \cdot \overset{2}{\text{N}}\text{H}_2 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{OOH}$  und  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{N}}\text{H}_2 \cdot \overset{2}{\text{N}}\text{H}_2 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{OOH}$  erhalten. — Zinde und Sintenis<sup>2)</sup> stellten es dar durch Reduction des entsprechenden Nitranilins mit Zinn und Salzsäure. Rinne und Zinde<sup>3)</sup> bereiteten es durch Einwirkung desselben Reagens auf Orthodinitrobenzol. Das Orthophenyldiamin ist leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Aether; aus der kochend gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt es beim Erkalten zum größten Theile in weißen oder röthlich gefärbten rechtwinkligen, vierseitigen Täfelchen oder Blättchen. Es schmilzt bei 99° (Hübner und Stöver<sup>4)</sup> und Fittig<sup>5)</sup> geben 102° an); der Siedepunkt ist 252°.

Sulfat,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen.

Das Platindoppelsalz bildet einen aus braunrothen Nadelchen bestehenden Niederschlag.

1) Journ. f. prakt. Chem. [2], 3, 143. — 2) Ber. d. d. Chem. Ges. 1873, 123. — 3) Ibidem 1874, 1374. — 4) Ber. d. d. Chem. Ges. 1874, 1315. — 5) Grundriß der organ. Chemie, X. Aufl. 1877, 359.

Eine nicht zu verdünnte Lösung des salzsauren Salzes, mit einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid versetzt, scheidet alsbald schöne, rubinrothe Nadeln aus, welche das salzsaure Salz einer neuen Base sind. Diese im freien Zustande durch Ammoniak abgeschieden, bildet hochgelbe, mikroskopische Nadeln, welche in allen neutralen Lösungsmitteln fast unlöslich sind. G r i e ß vermuthet, daß ihr die Zusammensetzung  $C_{12}H_{10}N_4$  zukomme, und daß sie sich im Sinne folgender Gleichung bilde:



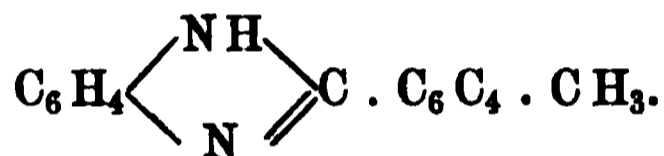
Mit Eisessig einige Zeit gelocht, verwandelt sich das Orthophenylendiamin in Methenylphenylendiamin:



Mit Ameisensäure giebt es in ganz analoger Weise Methenylphenylendiamin,  $C_6 H_4 . N_2 H . C H^2$ ).

Auch mit Aldehyden geht das Orthophenylendiamin Verbindungen ein<sup>3</sup>). So liefert es mit Benzaldehyd das Phenylbenzaldehydin,  $C_6 H_4 (N . C_7 H_6)_2$ , und analoge Verbindungen mit Furfurol und Anisaldehyd.

Läßt man das Chlorid der Paratolylsäure,  $C_6 H_4 . C H_3 . C O C l$ , auf Orthophenylendiamin einwirken, so entsteht eine von F l ü b n e r und S a n e m a n n<sup>4</sup>) Anhydrotolyldiamidobenzol genannte, bei  $268^\circ$  schmelzende Verbindung



Besonderes Interesse bietet das Verhalten des Orthophenylendiamins gegen salpetrige Säure, welches von L a d e n b u r g<sup>4</sup>) untersucht worden ist. Während das Metaphenylendiamin hierdurch in Triamidoazobenzol,  $C_{12} H_{13} N_3$  (Phenylbraun), übergeführt wird, entsteht aus der Orthoverbindung bei gleicher Behandlung Amidoazophenylen,  $C_6 H_5 N_3$ . Die Darstellung des Körpers ist analog der des unten zu beschreibenden Amidoazotolylens. Man erhält ihn als ein braunes, bald krystallinisch erstarrendes Del. Er wird aus einem Gemisch von Benzol und Toluol umkrystallisirt und bildet dann weiße, perlmutterglänzende Nadeln, die bei  $98,5^\circ$  schmelzen.

Metaphenylendiamin,  $(1,3)C_6 H_4 (N H_2)_2$ , wurde zuerst von Z i n n durch Reduction des Metadinitrobenzols mit Schwefelammonium in nicht ganz reinem Zustande erhalten und als Semibenzidam bezeichnet. Es wurde später auch Azophenylamin, Paraphenylendiamin,  $\alpha$ -Phenylendiamin (S o f m a n n),  $\beta$ -Phenylendiamin (G r i e ß) genannt. S o f m a n n<sup>5</sup>) erhielt es zuerst rein durch Reduction des Dinitrobenzols oder des Metanitranilins mit Eisen und Essigsäure; M i l l s<sup>6</sup>) wandte als Reductionsmittel Jodwasserstoff an, G e r d e m a n n<sup>7</sup>) Zinn

1) L a d e n b u r g, Ber. d. d. Chem. Ges. 1875, 677. — 2) W u n d t, Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 826. — 3) L a d e n b u r g und E n g e l b r e c h t, Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1653; L a d e n b u r g und R ü g h e i m e r, Ibid. 1660. — 4) Ber. d. d. Chem. Ges. 1876, 219. — 5) S i e b i g's Annalen 115, 249. — 6) Jahresber. d. Chem. 1864, 422. — 7) Ibid. 1865, 412.

und Salzsäure. Letzteres Reagens ist das zweckmäßigste. Bei Behandlung von Metadinitrobenzol mit demselben tritt heftige Reaction ein, und aus der von dem Zinn abfiltrirten und eingedampften Flüssigkeit scheiden sich seideglänzende Nadeln des Doppelsalzes von Zinnchlorür und salzsaurem Phenylendiamin ab. Dieses wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt und aus dem salzsauren Phenylendiamin dann die Base abgeschieden, — Zinde und Sintenis <sup>1)</sup> fanden, daß auch das Dinitrobenzol (Schmelzpunkt 72°) durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in Metaphenylendiamin übergeht, indem der nascirende Wasserstoff nicht nur die Nitrogruppen reducirt, sondern zugleich das Brom ersetzt. — Grief <sup>2)</sup> erhielt ferner dasselbe Diamidbenzol, indem er Dinitrobenzoesäure mit Zinn und Salzsäure reducirte. Dabei findet zugleich Reduction der Nitrogruppen und Abspaltung von Kohlensäure statt, und es entsteht direct Metaphenylendiamin.

Endlich wurde das Metaphenylendiamin von Hofmann <sup>3)</sup> in hochsiedenden Oelen einer rheinischen Anilinfabrik aufgefunden. Es kann daraus leicht durch Krystallisation des salzsauren Salzes rein erhalten werden. Selbstverständlich ist seine Entstehung auf die Anwesenheit von Dinitrobenzol in dem zur Anilinfabrikation verwandten Nitrobenzol zurückzuführen.

Das Metaphenylendiamin wird aus seinem Chlorhydrat durch Lösen in wenig Wasser, Versetzen mit kohlensaurem Kalium und Ausschütteln mit Aether im freien Zustande erhalten, und darauf noch durch Rectification gereinigt. Es bleibt nach dem Destilliren lange flüssig, war es aber einmal erstarrt, so wird es nach wiederholtem Schmelzen, und selbst Destilliren, rasch wieder fest. Es ist eine in Wasser leicht lösliche, krystallinische Masse. Schmelzpunkt 63°; Siedepunkt 287° (nach Zinde und Sintenis 277°; nach neuerer Bestimmung von Hofmann 280°).

Sulfat,  $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ , krystallisirt leicht aus heißem Wasser.

Chlorhydrat,  $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ , krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung in compacten, concentrisch gruppirten Krystallen; die Lösung färbt sich während des Verdunstens sehr dunkel. Salzsäure fällt das Salz in feinen, weißen Nadeln.

Das Platindoppelsalz bildet glänzende Nadeln.

Das Zinnchlorürdoppelsalz krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln.

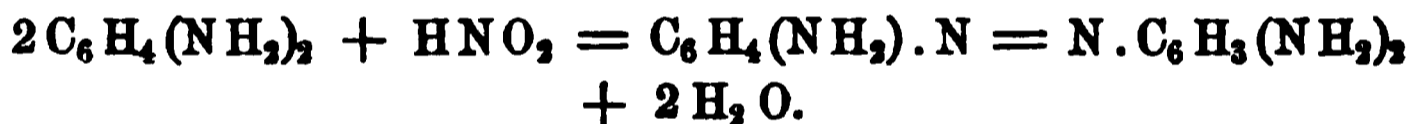
Zinnchloriddoppelsalz,  $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl + SnCl_4$ , bildet sich merkwürdigerweise stets bei der Darstellung des Metaphenylendiamins aus Bromdinitrobenzol mittelst Zinn und Salzsäure. Es scheidet sich aus der heißen Lösung in kleinen Krystallen aus; löst man diese in wenig Wasser, fügt concentrirte Salzsäure hinzu und läßt stehen, so scheidet es sich in gut ausgebildeten, glänzenden, gelblichen Prismen ab.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1872, 791. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 1223.  
— <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 812.

Diacetophenylendiamin,  $C_6H_4(NH.C_2H_3O)_2$ , von Barbaglia<sup>1)</sup> erhalten durch Kochen von Metaphenylendiamin mit Eisessig. Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine, harte, bei  $191^\circ$  schmelzende Prismen, die in kaltem Wasser wenig, aber in warmem Wasser und Alkohol leichter löslich sind. — Das Metaphenylendiamin verhält sich also gegen Essigsäure ganz anders als die Orthoverbindung; auch mit Ameisensäure giebt es keine Methenylverbindung (Wundt). Durch Nitrirung geht das Diacetometaphenylendiamin in das bei  $246^\circ$  schmelzende Mononitrodiaacetophenylendiamin über. Aus diesem wird durch Verseifung mittelst concentrirter Natronlauge das Mononitrophenylendiamin,  $C_6H_3(NO_2)(NH_2)_2$ , erhalten. Es bildet gelbrothe, prismatische Krystalle, welche sich schon in Wasser, leichter in Alkohol und Aether lösen, und bei  $161^\circ$  zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. — Wird Nitrodiaacetophenylendiamin längere Zeit mit Aetzkalklösung gekocht, so wird unter Ammoniakentwicklung Nitroamidophenol,  $C_6H_3.NO_2.NH_2.OH$ , gebildet.

Mit Phthalsäure giebt das Metaphenylendiamin eine bei  $178^\circ$  schmelzende Mono- und eine bei  $252^\circ$  schmelzende Diphthalylverbindung<sup>2)</sup>.

Phenylenoxaminsäure,  $C_6H_4.NH_2.NH(C_2O_2.OH)$ , erhielt Klusmann<sup>3)</sup> u. A. durch allmähliges Eintragen einer Lösung von Metaphenylendiamin in eine siedende Oxalsäurelösung. Sie krystallisirt in feinen, büschelförmig gruppirten Nadeln, welche erst bei hoher Temperatur unter Verkohlung schmelzen. — Auf den Unterschied im Verhalten des Metaphenylendiamins gegen salpetrige Säure gegenüber dem der Orthoverbindung ist bereits oben hingewiesen. Es entsteht bei der ersteren Reaction das Triamidoazobenzol, welches den Hauptbestandtheil des Phenylbraun ausmacht:



Grieff<sup>4)</sup> benutzt diesen Vorgang als äußerst empfindliche Reaction auf salpetrige Säure, z. B. zum Nachweis derselben in Trinkwässern. Sind die allergeringsten Spuren derselben vorhanden, so entsteht auf Zusatz einer Lösung des Metaphenylendiamins in überschüssiger Schwefelsäure eine gelbe Färbung. Preuße und Tiemann<sup>5)</sup> haben die Reaction zu einer quantitativen colorimetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure verwendet, und geben an, daß mittelst derselben noch 0,00000003 Theile  $N_2O_3$  in 1 Theil Wasser erkannt werden können. — Das Metaphenylendiamin ist das einzige der drei Isomeren, welches mit salpetriger Säure einen braunen Farbstoff giebt. Auch durch sein Verhalten gegen Diazoverbindungen unterscheidet es sich scharf von den beiden anderen Diamidobenzolen. Mit Diazobenzolsalzen giebt es das an anderer Stelle beschriebene Diamidoazobenzol (Chrysoidin):



während die Ortho- und Paraverbindung der Chrysoidinbildung nicht fähig sind.

1) Ber. d. d. Chem. Ges. 1874, 1259. — 2) Biedermann, Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 1160. — 3) Ber. d. d. Chem. Ges. 1874, 1261. — 4) Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 624. — 5) Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 627.

Einen dem Anilinschwarz ähnlichen Farbstoff giebt das Phenylendiamin (vermuthlich die Metaverbindung) nach Lauth<sup>1)</sup>, wenn es unter den Bedingungen der Anilinschwarzbildung oxydirt wird.

Paraphenylendiamin, (1,4)  $C_6H_4(NH_2)_2$ , wurde zuerst von Hofmann<sup>2)</sup> durch Reduction des Paranitranilins mit Eisen und Essigsäure erhalten. Er nannte es  $\beta$ -Phenylendiamin, und als solches ist es bereits in diesem Lehrbuche (S. 274) kurz erwähnt (Grieß nannte es  $\alpha$ -Phenylendiamin). Auch durch Reduction des Dinitranilins entsteht das Paraphenylendiamin unter Entweichen von Ammoniak. — Grieß<sup>3)</sup> erhielt es später in analoger Weise wie die Orthoverbindung durch trockne Destillation der entsprechenden Diamidobenzoësäure. — Rinne und Zincke<sup>4)</sup> stellten es dar durch Reduction des Paradinitrobenzols mit Zinn und Salzsäure. — Das Paraphenylendiamin entsteht ferner durch Zersetzung des Dimethylparaphenylendiamins mittelst Salzsäuregas bei  $180^\circ$  unter Abspaltung von Chlormethyl<sup>5)</sup>; desgleichen durch Zerlegung des Benzoylparaphenylendiamins mit Kalilauge<sup>6)</sup>. Endlich bildet sich Paraphenylendiamin neben Anilin bei der Reduction des Amidoazobenzols (Anilingelb) mit Zinn und Salzsäure:  $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2 + H_4 = C_6H_5.NH_2 + C_6H_4.(NH_2)_2$ <sup>7)</sup> und neben Diamidodiphenylamin bei der Reduction des Anilinschwarz durch Zinn und Salzsäure, oder durch Jodwasserstoff und Phosphor<sup>8)</sup>.

Am bequemsten ist es, zur Darstellung des Paraphenylendiamins das Paranitranilin mit Zinn und Salzsäure zu reduciren. Da diese Base, wenn man sie nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff aus der salzsauren Lösung durch Alkali fällt, in leicht veränderlicher, zersetzbarer Form erhalten wird, so ist es nach Biedermann und Ledoux<sup>9)</sup> zweckmäßig, die Abscheidung zu bewirken, indem man das trockne Chlorhydrat mit trockenem Natriumcarbonat mischt und das Gemisch der trocknen Destillation unterwirft. Das Paraphenylendiamin krystallisirt, ebenso wie seine Salze, mit großer Leichtigkeit. Es schmilzt bei  $140^\circ$  (nach Biedermann und Ledoux bei  $147^\circ$ ), siedet bei  $267^\circ$  und sublimirt, namentlich im Wasserstoffstrom, schon unter dem Schmelzpunkt, in der Pyrogallussäure ähnlichen Blättchen.

Chlorhydrat,  $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ , in Wasser leicht, in Alkohol weniger lösliche, in Salzsäure fast unlösliche, an der Luft sich röthende Prismen.

Bromhydrat,  $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2HBr$ , gleicht dem vorigen.

Platindoppelsalz,  $C_6H_4.(NH_2)_2 \cdot 2HCl + PtCl_4$ , hellgelbe, leicht zersetzbare, in Wasser leicht lösliche Blätter. — Durch Chlor, Brom, Chromsäure, Eisenchlorid und Platinchlorid werden die Salze violett oder blau gefärbt. Durch eine Mischung von Schwefelsäure und Braunstein wird das Paraphenylendiamin

1) Dingler's polyt. Journ. 223, 444. — 2) Jahresber. d. Chem. 1863, 421. — 3) Ber. d. d. Chem. Ges. 1872, 200; 1874, 1228. — 4) Ber. d. d. Chem. Ges. 1874, 871. — 5) Weber, Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 760. — 6) Hübner und Stöver, Ber. d. d. Chem. Ges. 1874, 463, 1315. — 7) Grieß und Martius, Jahresber. d. Chem. 1865, 417. — 8) Riegli, Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1097. — 9) Ber. d. d. Chem. Ges. 1874, 1531.

schon in der Kälte zu Chinon oxydirt, welches beim Erwärmen sublimirt. Schon bei Anwendung einiger Milligramme der Base läßt sich das Sublimat des Chinons erkennen, so daß die Reaction, welche die beiden Isomeren des Paraphenylendiamins nicht geben, zum Nachweise des letzteren dienen kann.

Diacetoparaphenylendiamin,  $C_6H_4(NHC_2H_3O)_2$  <sup>1)</sup>, entsteht durch Kochen der Base mit Eisessig. Kleine harte, scharf ausgebildete, quadratische Octaëder, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, außer Eisessig, sehr schwer löslich sind. Schmilzt über  $295^\circ$ .

Dinitrodiacetoparaphenylendiamin,  $C_6H_2(NO_2)_2(NHC_2H_3O)_2$ , erhalten durch Nitriren des vorigen. Ein gelber, in Alkohol und Eisessig schwer löslicher Körper. Schmelzpunkt  $258^\circ$ . — Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $150^\circ$  wird es in Essigsäure und

Dinitroparaphenylendiamin,  $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)_2$ , gespalten. Schöne, rothe Nadeln. Schmelzpunkt  $294^\circ$ . — Es ist eine einsäurige Base; ist aber auch in kalter Natronlauge löslich.

Wird das Diacetylphenylendiamin in essigsaurer Lösung durch Salpetersäure, welche mit sehr viel Essigsäure vermischt ist, unter Abkühlung nitriert, so entsteht:

Mononitrodiacetylparaphenylendiamin,



welches bei  $184^\circ$  schmilzt. — Durch Erwärmen mit Natronlauge giebt dieses:

Mononitroparaphenylendiamin,  $C_6H_3(NO_2)(NH_2)_2$ . Dunkelrothe, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln. Schmelzpunkt  $195^\circ$ . — Es ist eine einsäurige Base, und wurde schon 1853 von Gottlieb <sup>2)</sup> durch Reduction von Dinitranilin mit Schwefelammonium erhalten.

Disuccinylparaphenylendiamin,  $C_6H_4(N.C_4H_4O_2)_2$ , erhielt Biedermann <sup>3)</sup> durch Erhitzen von Paraphenylendiamin mit Bernsteinsäure, oder deren Anhydrid oder Chlorid. Schmilzt über  $350^\circ$  und sublimirt bei Rothgluth in weißen, glänzenden Nadeln. Es verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen; durch Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Bernsteinsäure und Paraphenylendiamin. — Mit Phtalsäure giebt das Paraphenylendiamin ein Monophthalyl- und ein Diphtalylderivat. Ersteres schmilzt bei  $182^\circ$ ; letzteres bei  $295^\circ$  <sup>4)</sup>.

Ameisensäure giebt mit dem Paraphenylendiamin, ebenso wie mit der Metaverbindung, kein Methenylderivat (Wundt). — Mit Benzaldehyd dagegen giebt das Paraphenylendiamin eine Verbindung  $C_{20}H_{16}N_2$ , welche in schönen, silberglänzenden, bei  $138$  bis  $140^\circ$  schmelzenden Blättern erhalten werden kann. Doch ist dieselbe viel unbeständiger, als die entsprechende Orthoverbindung und zerfällt leicht wieder in Benzaldehyd und Paraphenylendiamin <sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Biedermann und Bedour l. c. — <sup>2)</sup> Liebig's Annalen 85, 27; Retulé, Lehrb. d. organ. Chemie, II, 656. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1876, 1668. — <sup>4)</sup> Biedermann, Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 1160. — <sup>5)</sup> Badenburg, Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 599.



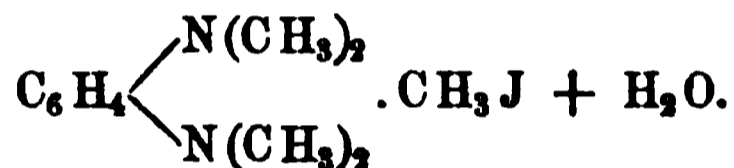
Ferner ist noch zu erwähnen, daß **Raue** <sup>1)</sup> durch Erhitzen von Paraphenyldiamin mit 1 Mol. salzsaurem Phenyldiamin auf 190 bis 200° unter Austritt von Salmiak einen blauen Farbstoff erhielt; aus Phenyldiamin und salzsaurem Anilin in ganz analoger Weise einen violetten Farbstoff.

**Tetramethylmetaphenyldiamin**,  $C_6H_4[N(CH_3)_2]_2$ . Diese Verbindung ist bereits von **Hofmann** dargestellt, aber erst von **Wurster** und **Marley** <sup>2)</sup> genauer untersucht worden. Zu seiner Darstellung werden 10 g Metaphenyldiamin mit 16 g Salzsäure und 20 g Methylalkohol 8 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt und das Reactionsproduct mit Natronlauge zerlegt. Nachdem die in Folge dessen als Del ausgeschiedene Basis abgehoben, wird die Mutterlauge noch mit Aether ausgeschüttelt, das Del mit dem ätherischen Auszug vereinigt, über Kalk getrocknet und destillirt.

Das Tetramethylmetaphenyldiamin ist ein farbloses Del von eigenthümlichem Geruch. Es siedet bei 256° (corr.).

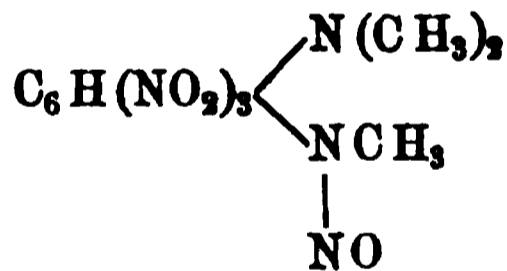
**Chlorhydrat**,  $C_6H_4[N(CH_3)_2]_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$ . Es fällt aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Aether zuerst als Del nieder, krystallisirt aber nach einigen Stunden. Es ist zerfließlich.

Die Base verbindet sich mit Jodmethyl unter Wärmeentwicklung zu



Dasselbe schmilzt bei 192° und zerlegt sich dabei in Jodmethyl und die freie tetramethylirte Base.

Mit Brom giebt das salzsaure Salz keine Farbenercheinungen, aber das Brom wird entfärbt unter Bildung von  $C_6H_2Br_2[N(CH_3)_2]_2 \cdot 2HCl$ . Salpetersäure verwandelt das Tetramethylmetaphenyldiamin in das Nitrosamin des Trinitrotrimethylmetaphenyldiamins:



Ein gelber, krystallinischer Körper; Schmelzpunkt 132°.

**Dimethylparaphenyldiamin**,  $C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow N(CH_3)_2 \\ \searrow NH_2 \end{array}$ . Diese Base wurde

zuerst von **Schraube** <sup>3)</sup> durch Reduction des Nitrosodimethylanilins, und fast gleichzeitig von **Weber** <sup>4)</sup> auf die gleiche Weise aus dem Nitrodimethylanilin erhalten, wie es scheint aber nicht im völlig reinen Zustande. Dies gelang neuerdings **Wurster** <sup>5)</sup>, welcher den Körper in Gemeinschaft mit einer Anzahl

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1876, 835. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 1814.  
<sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1875, 619. — <sup>4)</sup> Ibid. 1875, 715; 1877, 761. — <sup>5)</sup> Ibid. 1879, 522, 530, 533, 535, 1803.

jüngerer Chemiker sehr eingehend untersucht hat. Da derselbe seit Kurzem den Ausgangspunkt einer erfolgreichen Farbstofffabrikation bildet (Methylenblau s. u.), so ist hier seine Geschichte kurz zu geben.

Zur Darstellung der Base wird nach Wurster granulirtes Zinn mit Salzsäure übergossen, grob gepulvertes salzsaures Nitrosodimethylanilin (s. S. 575) langsam eingetragen, und anfangs mäßig erwärmt. Später muß man, um das Zinndoppelsalz der gebildeten Base in Lösung zu erhalten, etwas stärker erwärmen. Nach beendeter Reduction läßt man dann das Doppelsalz auskrystallisiren; sättigt man darauf die Mutterlauge mit Salzsäuregas, so scheidet sich nach einiger Zeit noch mehr davon in schön ausgebildeten Krystallen ab. — Das feinvertheilte Zinndoppelsalz wird zur Gewinnung der freien Base am besten in Natronlauge eingetragen. Trifft man die richtigen Bedingungen, so löst sich alles Zinn in der alkalischen Flüssigkeit auf, die Base schwimmt als bräunliches Del auf der warmen Lauge und kann so, oder unter Zusatz von Benzol abgehoben, getrocknet und destillirt werden. Häufig aber umhüllt die ausgeschiedene Base einen Theil der Zinnverbindung, und bildet mit dieser zähe Kittklumpen, welche zu Boden fallen. Dann gießt man die Flüssigkeit von den Klumpen ab, löst diese in warmem Wasser, scheidet die Base mit concentrirter Natronlauge ab und extrahirt sie aus den beiden wässerigen Flüssigkeiten mit Aether oder Benzol. Bei der Destillation erstarrt die Base entweder schon im Kühlrohr, jedenfalls aber beim Abkühlen, oder beim Hineinbringen einer Spur festen Dimethylparaphenylendiamins. Oft bilden sich lange Spieße, welche das ganze Gefäß durchsetzen. Die Base muß noch durch wiederholtes Abpressen von geringen Mengen einer flüssigen Beimengung befreit werden; sie kann farblos erhalten werden durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin. Die Ausbeute beträgt 50 bis 60 g reine Base aus 100 g Dimethylanilin.

Das reine Dimethylparaphenylendiamin schmilzt bei  $41^{\circ}$  und siedet ganz unzersezt bei  $257^{\circ}$  (Thermometer ganz im Dampf). Es ist zweckmäßig, die Destillation im Wasserstoffstrom vorzunehmen. Es bildet lange, weiße Nadeln oder kurze dicke Prismen; es bildet leicht übersättigte Lösungen und ist auch zur Ueberschmelzung geneigt. Es ist leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, etwas weniger in Aether, schwerer in Ligroin. Mit Wasserdämpfen geht es nur in geringer Menge über. — Im ganz reinen Zustande hält sich die Base an der Luft unverändert.

Die Salze sind in Wasser leicht löslich; mit schwachen Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid oder Brom, färben sie sich schon in der Kälte intensiv roth bis violett.

Chlorhydrat,  $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot 2HCl$ , krystallisirt aus salzsaurer Lösung in kleinen weißen, sehr zerfließlichen Blättchen, welche sich leicht färben.

Sulfat schießt aus der heißgesättigten wässerigen Lösung in schönen weißen Blättchen an.

Zinndoppelsalz,  $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot 2HCl + SnCl_2$ , krystallisirt in glänzenden Würfeln.

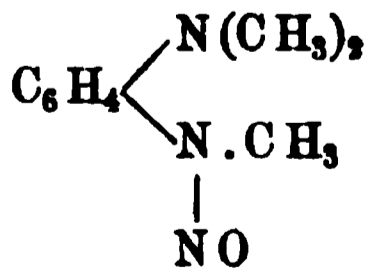
Platindoppelsalz,  $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot 2HCl + PtCl_4$ , fällt aus concentrirter salzsaurer Lösung auf Zusatz von Platinchlorid. Unter anderen Bedingungen giebt dieses Reagens Veranlassung zu derselben Farbstoffbildung wie Eisenchlorid.

Das Acetylderivat,  $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot NHC_2H_5O$ , schmilzt bei  $130^\circ$ ; es ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löslich, und krystallisirt in glänzenden Blättchen oder Nadeln.

Der rothe Farbstoff <sup>1)</sup>, welcher sich durch Oxydation der Dimethylparaphenylendiaminsalze bildet, wird am leichtesten erhalten, indem man zu einer kaltgehaltenen, 5- bis 10procentigen Lösung der Base in Eisessig langsam eine zehnprocentige Lösung von Brom in Eisessig zusetzt. Die Flüssigkeit wird zuerst dunkelroth, alsdann entsteht ein grüner Niederschlag. Man saugt die Mutterlauge ab, wäscht einige Male mit Eisessig und verdrängt diesen vollständig durch wasserfreien Aether. Die Operation mißlingt häufig und man erhält nur ein schmieriges Product. — Der Farbstoff kann aus Alkohol umkrystallisirt werden, jedoch nur mit großer Vorsicht, da er sich bei längerer Berührung mit heißem Alkohol unter Rückbildung der ursprünglichen Base zersetzt. Er scheidet sich aus der heißen alkoholischen Lösung in metallisch glänzenden, grünen Krystallstimmern ab, welche sich in Wasser und Alkohol mit intensiv rother Farbe lösen. Ganz rein schmilzt er bei  $146^\circ$ ; seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_8H_{11}N_2Br$ . Seine Lösung wird durch schweflige Säure und durch Stehen an der Luft entfärbt; schwache Oxydationsmittel stellen die rothe Farbe wieder her. — Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und von Reductionsmitteln wird Dimethylparaphenylendiamin regenerirt.

Trimethylparaphenylendiamin <sup>2)</sup>,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N(CH_3)_2 \\ \diagdown NHCH_3 \end{matrix}$ . Setzt man zu

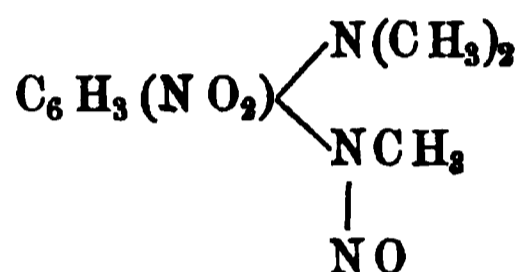
einer Lösung von Tetramethylparaphenylendiamin (s. u.) in Eisessig salpetrigsaures Natrium, so entsteht ein blauer Farbstoff, welcher sich aber sofort unter Entwicklung von Stickoxyd zersetzt. Fügt man dann so lange verdünnte Natriumnitritlösung hinzu bis vollkommene Entfärbung stattgefunden, so scheiden sich geringe Mengen gelbrother Nadeln ab, von denen man abfiltrirt. Die schwach braun gefärbte Lösung giebt dann beim Versetzen mit Sodaaflösung einen voluminösen grauen Niederschlag, welcher abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser oder Benzol umkrystallisirt wird. Der so erhaltene Körper ist das Nitrosamin des Trimethylparaphenylendiamins:



<sup>1)</sup> l. c. und Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 2071. — <sup>2)</sup> Wurster und Schobig, Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 1807.

Dasselbe ist schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und krystallisiert daraus in glänzenden, grünlichgelben Blättchen, die bei 98 bis 99° schmelzen; leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether, schwer löslich in Ligroin. Es hat basische Eigenschaften. Seine Lösung in concentrirter Salzsäure entwickelt Stickoxyd und es wird das salzsaure Salz des Trimethylparaphenylendiamins gebildet. Dieses kann aus dem Nitrosamin auch durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten werden. Die Einwirkung ist eine sehr heftige. Die Base kann aus dem Zinndoppelsalz durch Natronlauge abgeschieden werden. Sie bildet ein bei 265° siedendes Oel, welches in Wasser wenig löslich ist und sich an der Luft und mit anderen schwachen Oxydationsmitteln rothviolett färbt. Mit Essigsäureanhydrid giebt es ein Acetylderivat, welches sich aus Wasser mit Krystallwasser ausscheidet, und wasserfrei bei 95° schmilzt. In wenig Essigsäure gelöst und mit Natriumnitrit versetzt wird es wieder in das Nitrosamin verwandelt.

Versetzt man die Lösung des Tetramethylparaphenylendiamins in Säuren mit überschüssigem Natriumnitrit, so bildet sich das Nitrosamin des Nitrotrimethylparaphenylendiamins:



Dasselbe bildet orangerothe Nadeln, welche aus Benzol und Ligroin unkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 87°. Beim Erhitzen mit Säuren entwickelt es Stickoxyd und verwandelt sich in das Nitrotrimethylparaphenylendiamin,

$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \begin{cases} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NHCH}_3 \end{cases}$ . Wird das Nitronitrosamin mit Zinn und Salzsäure reducirt, so giebt es Trimethyltriamidobenzol (s. d.).

Tetramethylparaphenylendiamin,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$ . Auch diese Base

wurde zuerst von Hofmann <sup>1)</sup> dargestellt und von Wurster <sup>2)</sup> genauer untersucht. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylparaphenylendiamin wird ein Gemenge von Jodmethylenen des Tri- und Tetramethylparaphenylendiamins gebildet. Zur Darstellung der tetramethylirten Base eignet sich besser die Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure.

Man erhitzt je 10 g Dimethylparaphenylendiamin mit 8 g Salzsäure und 8 g Methylalkohol in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf 170 bis 180° und steigt dann langsam auf 200°. Das Reactionsproduct wird mit Natronlauge versetzt; es scheidet sich ein grünlich gefärbtes Oel ab, welches bald erstarrt und von der Mutterlauge getrennt wird. Dieser können noch Reste der gelösten Base durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden; sie enthält dann noch beträchtliche Mengen der Base als Ammoniumverbindung. Diese kann nach E. Fischer's

<sup>1)</sup> Jahresber. d. Chemie, 1863, 422. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 526.

Methode (s. S. 572) als saures ferrocyanwasserstoffsaures Salz isolirt, und durch Behandeln mit Kupfersulfat, Bariumhydrat und Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden. Sie giebt dann beim Destilliren eine sehr reine tetramethylirte Base.

Das Tetramethylparaphenylendiamin bildet, durch Destillation, Abpressen und Umkrystallisiren aus Ligroin oder sehr verdünntem Alkohol gereinigt, glänzende weiße oder schwach gelb gefärbte Blättchen, die bei  $51^{\circ}$  schmelzen und ohne Zersetzung bei  $260^{\circ}$  (Thermometer ganz im Dampf) sieden. Schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser und verdünntem Alkohol, leicht löslich in Ligroin, Aether, Alkohol, Chloroform &c. Die Salze sind in Wasser leicht löslich.

Durch Oxydation — die wässerige Lösung schon an der Luft — geht die Base in einen blauen Farbstoff <sup>1)</sup> über. Derselbe kann, wie bei dem Dimethylparaphenylendiamin durch Einwirkung von Brom in eisessigsaurer Lösung dargestellt werden. Durch Oxydation des Tetramethylparaphenylendiamins mit Ferricyankalium wird der bromfreie Farbstoff erhalten. Versetzt man die schwefelsaure Lösung der Base mit einem Ueberschuß des genannten Oxydationsmittels, so fallen metallisch glänzende, blau gefärbte Nadeln aus, welche solange mit Wasser gewaschen werden, bis das Waschwasser intensiv blau abläuft. Nach dem Trocknen ist das so erhaltene Product dem Indigo täuschend ähnlich, es zeigt den Kupferglanz desselben und giebt einen blau violetten Strich. Es ist ein ferrocyanwasserstoffsaures Salz der Formel  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot H_4FeCy_6$ . Es ist mit blauvioletter Farbe in Wasser löslich; die Lösung wird auf Zusatz von Salzlösung entfärbt. Durch Natronlauge wird der Farbstoff zersetzt.

Mit salpetriger Säure giebt das Tetramethylparaphenylendiamin unter Abspaltung einer Methylgruppe das Nitrosamin des Trimethylparaphenylendiamins (s. d.) resp. dessen Nitroverbindung.

### Diamidotoluole, Toluylendiamine.

$\alpha$ -Toluylendiamin,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot N^1H_2 \cdot N^4H_2$ . Diese Base wurde von Hofmann <sup>2)</sup> als Nebenproduct der Anilinfabrikation aufgefunden und darauf von ihm durch Reduction des entsprechenden Dinitrotoluols (Schmelzpunkt  $71^{\circ}$ ) mit Eisen und Essigsäure dargestellt. — Beilstein <sup>3)</sup> führte dieselbe Reduction mit Zinn und Salzsäure aus. — Neuerdings ist es auch von Hell und Schoop <sup>4)</sup> in den Rückständen einer Anilinfabrik nachgewiesen worden.

Die Base ist fest, krystallinisch, schwer löslich in kaltem, leicht dagegen in siedendem Wasser, und zwar mit alkalischer Reaction; ferner in Alkohol und Aether. Aus Wasser krystallisirt sie in oft zolllangen Nadeln, welche sich an der Luft etwas färben; die wässerige Lösung wird rasch dunkel. Schmelzpunkt  $99^{\circ}$ ; Siedepunkt  $283$  bis  $285^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> l. c. und Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 2071. — <sup>2)</sup> Jahresber. der Chemie 1861, 512. — <sup>3)</sup> Liebig's Annalen 130, 242. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 723.,

Sulfat,  $C_7H_6(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ , krystallisiert in wohlausgebildeten, langen an der Luft sich röthenden Prismen.

Chlorhydrat,  $C_7H_6(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ , in Wasser sehr löslich, krystallisiert leicht aus concentrirter Salzsäure.

Bromhydrat,  $C_7H_6(NH_2)_2 \cdot 2HBr$ , kurze, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln.

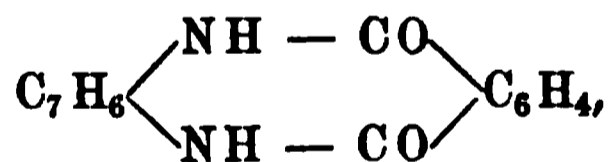
Platindoppelsalz,  $C_7H_6(NH_2)_2 \cdot 2HCl + PtCl_4$ , bildet goldgelbe in Wasser leicht lösliche Schuppen.

Monoacettoluylendiamin,  $C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot NHC_2H_5O$ , erhielt Tiemann<sup>1)</sup> durch längeres Erhitzen von 1 Mol.  $\alpha$ -Toluylendiamin mit etwas weniger als 2 Mol. Eisessig, dem etwas Wasser zugesetzt ist (daneben entsteht ein wenig Diacettoluylendiamin). — Hellgelbe, bei 158 bis 159° schmelzende Prismen.

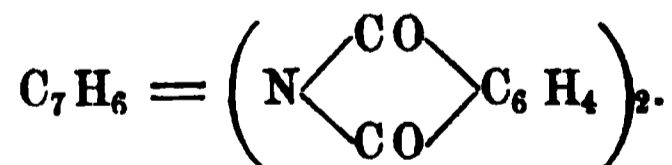
Diacettoluylendiamin,  $C_7H_6(NHC_2H_5O)_2$ , zuerst von Tiemann<sup>2)</sup>, später von Ladenburg<sup>3)</sup> dargestellt durch Kochen des  $\alpha$ -Toluylendiamins mit überschüssigem Eisessig. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisiert aus ersterem in glänzenden bei 221° (224°) schmelzenden Nadeln. — Durch rauchende Salpetersäure wird es in

Nitrodiaacetoluylendiamin,  $C_7H_5(NO_2) \cdot (NHC_2H_5O)_2$ , verwandelt, ein in Alkohol und Aether unlöslicher, in siedendem Aceton etwas löslicher, bei 253° schmelzender Körper.

Nitrotoluylendiamin,  $C_7H_5(NO_2)(NH_2)_2$ , aus dem vorigen durch Zerlegung mit überschüssiger, concentrirter Natronlauge erhalten. Krystallisiert aus Wasser in langen, gelben Nadeln, die einen violetten Reflex zeigen und bei 154° schmelzen. — Auch mit Phtalsäure und Salicylsäure verbindet sich das  $\alpha$ -Toluylendiamin<sup>4)</sup>; mit ersterer bildet es ein Monophthalyltoluylendiamin,



welches bei 192° schmilzt und ein bei 232° schmelzendes Diphtalyltoluylendiamin.



Mit Aldehyden, z. B. mit Denanthol giebt das  $\alpha$ -Toluylendiamin analoge unbeständige Verbindungen wie das Metaphenylendiamin<sup>5)</sup>. Auch mit

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1870, 217. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1870, 8, 217. — <sup>3)</sup> Ibid. 1875, 1209. — <sup>4)</sup> Biedermann, Ber. d. d. Chem. Ges. 1876, 1668, 1877, 1160. — <sup>5)</sup> Schiff, Jahresber. d. Chem. 1865, 429; Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 830.

Benzonitril verbindet sich das  $\alpha$ -Toluyldiamin zu eigenthümlichen, als Amidine bezeichneten Basen <sup>1)</sup>.

Das  $\alpha$ -Toluyldiamin, dessen Amidogruppen zu einander die Metastellung einnehmen (und das deshalb zuweilen auch als Metatoluyldiamin bezeichnet worden ist) verhält sich, wie man sieht, gegen Säuren und Aldehyde, dem Metaphenyldiamin analog. Es kann aber auch ferner, unter gleichen Bedingungen wie dieses, zur Bildung von Farbstoffen Veranlassung geben. So liefert es mit salpetriger Säure eine, dem Phenylenbraun analoge Verbindung, das Triamidoazotoluol <sup>2)</sup> — dessen Zusammensetzung bisher freilich durch die Analyse noch nicht festgestellt ist. Auch gegen Diazoverbindungen zeigt es ein, dem Metaphenyldiamin analoges Verhalten: mit Paradiazotoluol giebt es das, dem Chrysoidin homologe und ihm durchaus gleichende Diamidoazotoluol (s. Chrysoidin).

Endlich liefert das  $\alpha$ -Toluyldiamin auf der Baumwollfaser echte braune Farbentöne, wenn es auf derselben nach den, für die Erzeugung des Anilinschwarz üblichen Methoden oxydirt wird <sup>3)</sup>.

$\beta$ -Toluyldiamin,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot \overset{1}{N}H_2 \cdot \overset{4}{N}H_2$ , von Beilstein und Ruhlberg <sup>4)</sup> dargestellt durch Reduction von Nitroparatoluidin mit Zinn und Salzsäure. Die Lösung wird mit Schwefelwasserstoff entzint, zur Trockne verdunstet und aus dem trocknen Rückstande die freie Base durch Destillation mit innig gemengtem Aetzkalk aus einer Verbrennungsröhre in blendend weißen Schuppen erhalten. Es ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, leichter in siedendem löslich. Schmelzpunkt  $88,5^\circ$ ; Siedepunkt  $265^\circ$ .

Chlorhydrat, lange, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

Sulfat,  $C_7H_6(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ , fällt aus der wässerigen Lösung in weißen, perlmutterglänzenden Schuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $19,5^\circ$ , 9,29 Thle. Salz.

Das  $\beta$ -Toluyldiamin und seine Salze oxydiren sich an der Luft viel leichter als die  $\alpha$ -Verbindung.

Im  $\beta$ -Toluyldiamin stehen die beiden Amidogruppen in der Orthostellung zu einander, und dem entsprechend verhält es sich in einer Anzahl von Reactionen dem Orthophenyldiamin analog. So giebt es mit Ameisensäure Methenyl-

toluyldiamin,  $C_7H_6 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{CH} \end{matrix}$ , eine gegen  $100^\circ$  schmelzende Base <sup>5)</sup>. —

Mit Phtalsäure giebt es dagegen ein Diphtalyltoluyldiamin,  $C_7H_6(NC_8H_4O_2)_2$ , verhält sich also in diesem Falle wie das  $\alpha$ -Toluyldiamin.

Mit Benzaldehyd bildet das  $\beta$ -Toluyldiamin das Tolubenzaldehydin,  $C_7H_6(NC_7H_5)_2$ , und ähnliche Verbindungen giebt es mit anderen Aldehyden: Furfurol, Salicylaldehyd, Anisaldehyd <sup>6)</sup>.

1) Bernthsen und Trompeter, Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1758. —  
 2) Griess, Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 627. — 3) Sauth, Jahressb. d. Chem. 1877, 1240. — 4) Jahressb. d. Chem. 1871, 715. — 5) Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1123. — 6) Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 590, 1658.

Auch das Verhalten gegen salpetrige Säure ist bedingt durch die Ortho-  
stellung der beiden Amidogruppen. Es entsteht dabei:

Amidoazotoluylen,  $C_7H_7N_3$ <sup>1)</sup>. Zur Darstellung setzt man zu einer sehr  
verdünnten, wässerigen, durch Schwefelsäure angesäuerten Lösung des  $\beta$ -Toluylen-  
diamins in der Kälte tropfenweise eine verdünnte Lösung von Kaliumnitrit.  
Man erhitzt dann zum Kochen, filtrirt und schüttelt mehrmals mit Aether aus.  
Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Amidoazotoluylen zunächst als  
braunes Del, das aber allmählig krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren  
aus Toluol wird es in großen Prismen erhalten, welche 18 Proc. Krystalltoluol  
enthalten, leicht verwittern, bei  $83^\circ$  schmelzen und bei  $323^\circ$  fast ohne Zersetzung  
destilliren.

Das Amidoazotoluylen ist in Alkohol und Chloroform leicht löslich, etwas  
schwerer in Aether, ziemlich leicht in heißem Wasser, aus dem es beim Erkalten  
oft erst ölig ausfällt. Es ist eine schwache Base.

$\gamma$ -Toluylendiamin,  $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot N^1H_2 \cdot N^5H_2$ , erhielten zuerst Beilstein  
und Kuhlberg<sup>2)</sup> durch Reduction des entsprechenden, bei  $127^\circ$  schmelzenden  
Nitroorthotoluidin mit Zinn und Salzsäure. Nach der Reduction krystallisirt  
aus der erkalteten Lösung das Zinnchlorürdoppelsalz, aus welchem die freie Base  
ebenso wie das  $\beta$ -Toluylendiamin abgeschieden wird. — Nach Ladenburg<sup>3)</sup>  
wird dabei zugleich eine isomere Base erhalten (s. auch Nitroorthotoluidin). —  
Niezli<sup>4)</sup> erhielt das  $\gamma$ -Toluylendiamin durch Reduction des Orthoamidoazotoluols  
mit Zinn und Salzsäure.

Das  $\gamma$ -Toluylendiamin bildet farblose Krystalle. Der Schmelzpunkt ist nach  
Beilstein und Kuhlberg  $80^\circ$ ; nach einer unbestimmten Angabe von Laden-  
burg  $65^\circ$ ; nach Niezli  $64^\circ$ , Siedepunkt  $270^\circ$ . An der Luft ist es noch un-  
beständiger als die  $\beta$ -Verbindung und färbt sich selbst im trocknen Zustand sehr  
bald dunkelblau, weshalb auch der Schmelzpunkt nicht immer scharf zu be-  
stimmen ist.

Sulfat,  $C_7H_6(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ , ist wasserfrei, pulverig und in kaltem  
Wasser wenig, in heißem leichter löslich (100 Thle. lösen bei  $11,5^\circ$  0,84 Thle.  
Salz).

Zinndoppelsalz,  $C_7H_6(NH_2)_2 \cdot 2HCl + SnCl_2$ , bildet blaßgelbe Tafeln  
und Blätter.

Mit Benzaldehyd giebt das salzsaure  $\gamma$ -Toluylendiamin keine Salzsäureent-  
wickelung; durch Oxydation aber geht es in Toluochinon über, woraus die Para-  
stellung der beiden  $NH_2$ -Gruppen folgt, wie sie die obige Formel zum Ausdruck  
bringt. Das Chlorhydrat der erwähnten gleichzeitig entstehenden Base da-  
gegen entwickelt mit Benzaldehyd  $HCl$ ; es könnte ihr hiernach die Formel  
 $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot N^2H_2 \cdot N^3H_2$  zukommen.

1) Ladenburg, Ber. d. d. Chem. Ges. 1876, 220. — 2) Jahresber. d. Chem.  
1871, 715. — 3) Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1651. — 4) Ber. d. d. Chem. Ges.  
1877, 832; 1879, 2236.



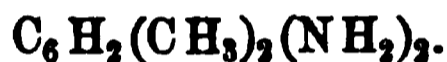
Mit Phtalsäure giebt das  $\gamma$ -Toluyldiamin ein bei  $104^\circ$  schmelzendes Monophthalyltoluyldiamin und ein bei  $272^\circ$  schmelzendes Diphtalyltoluyldiamin<sup>1)</sup>.

Dimethyltoluyldiamin, wahrscheinlich  $C_6H_3.NH_2.CH_3.N(CH_3)_2$ , wird aus dem salzsauren Nitrosodimethylmetatoluidin (s. S. 600) erhalten durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, Abscheidung mit Natronlauge und Extraction mit Aether. Im unreinen Zustande flüchtig; aus Ligroin krystallisirt es in langen, weißen Nadeln, aus Benzol in Prismen. Schmelzpunkt  $28^\circ$ ; Siedepunkt  $270^\circ$ . — Die Salze sind in Wasser leicht löslich. Die Acetylverbindung schmilzt bei  $158^\circ$ .

Tetramethyltoluyldiamin,  $C_6H_3.CH_3[N(CH_3)_2]_2$ , wird aus der dimethylirten Base erhalten durch Erhitzen mit Salzsäure und Methylalkohol auf  $180^\circ$ . Es ist ein bei ungefähr  $260^\circ$  siedendes Del. Mit Jodmethyl vereinigt es sich zu  $C_6H_3.CH_3[N(CH_3)_2]_2CH_3J$ . Lange, bei  $160^\circ$  schmelzende Nadeln.

Das Tetramethyltoluyldiamin giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Farbe, welche mit Salzsäure verschwindet. Auch beim Versetzen der essigsäuren Lösung mit salpetrigsaurem Natrium entsteht eine schöne blaue Färbung; ein Ueberschuß des Reagens bewirkt die Bildung eines braunen Oels.

### Diamidoxylol, Xylendiamine,



Es sind bis jetzt nur zwei isomere Verbindungen bekannt, welche mit diesem Namen zu bezeichnen sind. Beide leiten sich vom Metaxylol ab.

Die eine entsteht beim Kochen des Dinitrometaxylols mit Zinn und concentrirter Salzsäure<sup>2)</sup>. Das nach der Entfernung des Zinns beim Verdunsten krystallisirende salzsaure Salz liefert durch Erhitzen mit Kalk die in feinen Nadeln sublimirende Base. Diese krystallisirt auch aus Wasser in farblosen, an der Luft sich rasch färbenden Nadeln, die sich leicht in heißem Wasser und Alkohol lösen. Schmelzpunkt  $152^\circ$ .

Chlorhydrat,  $C_8H_8(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ , ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus der, mit concentrirter Salzsäure versetzten, wässerigen Lösung in am Licht sich färbenden, monoklinen Prismen ab.

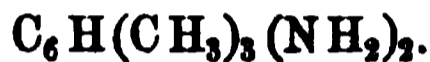
Sulfat,  $C_8H_8(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ , in Alkohol schwer lösliches krystallinisches Pulver.

Zinndoppelsalz,  $C_8H_8(NH_2)_2 \cdot 2HCl + SnCl_2$ , krystallisirt in monoklinen Prismen. — Beim Einleiten von salpetriger Säure in die Lösung des Chlorhydrates scheidet sich, ohne Gasentwicklung, ein gelber, ölarziger, in Weingeist, aber nicht in Salzsäure, löslicher Körper aus<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Biedermann, Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1160. — <sup>2)</sup> Fittig, Ahrens und Mattheides, Liebig's Annalen 147, 15; Submann, Ibid. 144, 274. — <sup>3)</sup> Hollemann, Jahresber. d. Chemie 1865, 431.

Das zweite Xylendiamin erhielt Hofmann<sup>1)</sup> durch Reduction des von ihm dargestellten, bei 69° schmelzenden Nitrometaxylidins (s. d.) mit Zinn und Salzsäure. Die Reaction ist heftig und muß durch Abkühlen gemäßiget werden. — Aus der entzünnten Lösung läßt sich, nachdem sie bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft worden, die Base durch ein Alkali ausscheiden. Sie krystallisirt dann in feinen glänzenden Blättchen, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Sie schmelzen bei 74 bis 75°. An trockener Luft halten sie sich unverändert, in feuchter bräunen sie sich. — Das Xylendiamin ist eine schwach alkalisch reagirende Base. Seine Salze, besonders das salzsaure — weniger das Platindoppelsalz — krystallisiren gut. Von Oxydationsmitteln wird es lebhaft angegriffen.

### Diamidomesitylen, Mesitylendiamin,



Dieses Diamin wird erhalten<sup>2)</sup> durch Erwärmen von Dinitromesitylen (s. d.) mit Zinn und concentrirter Salzsäure, Verdampfen der von Zinn durch Schwefelwasserstoff befreiten Lösung zur Trockne, Umkrystallisiren des Chlorhydrates aus mäßig starker Salzsäure und Fällen mit Ammoniak. Die Base scheidet sich dann als fast farbloses Del ab, welches nach und nach zu einem Brei langer, feiner Krystalle erstarrt. Sie löst sich leicht in heißem Wasser, Alkohol oder Aether und krystallisirt aus ersterem in langen, haarfeinen Nadeln, aus letzterem in großen, monoklinometrischen Krystallen, welche sich am Lichte gelb oder röthlich färben. Das Diamidomesitylen schmilzt bei 90° und sublimirt unzersezt in Nadeln.

Chlorhydrat,  $C_9H_{10}(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ , krystallisirt in quadratischen Tafeln, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und wird aus der wässerigen Lösung durch Salzsäure von einer bestimmten Concentration fast ganz ausgefällt. Mit Platinchlorid giebt es kein Doppelsalz; nach kurzer Zeit färbt sich aber die Lösung blutroth unter Abscheidung eines rothbraunen, amorphen Niederschlages.

Nitrat, sehr leicht löslich und krystallisirbar.

Sulfat,  $C_9H_{10}(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ , löst sich leicht in Wasser, kaum in kaltem Alkohol und krystallisirt aus diesem in breiten, durchsichtigen Blättern, die an der Luft rasch matt werden.

Digalat,  $C_9H_{10}(NH_2)_2 \cdot C_2H_2O_4$ , ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt aus heißem Wasser in harten Körnern.

### Diamidopseudocumol.

Noch unbekannt.

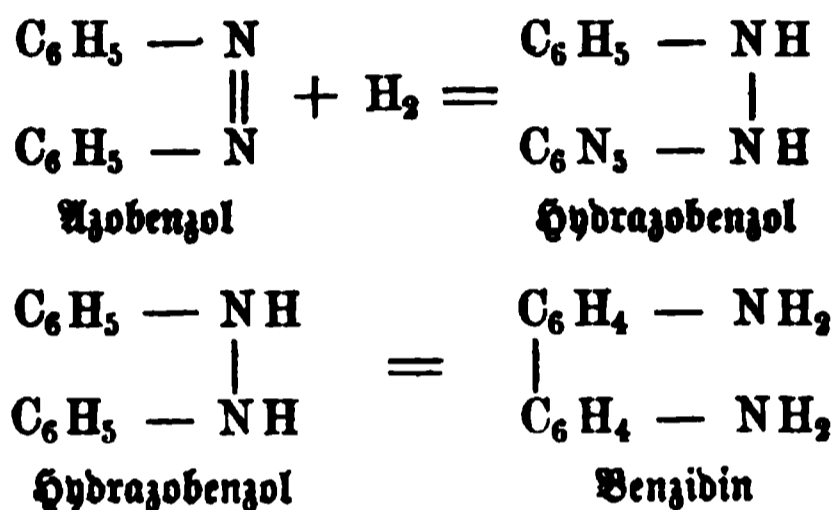
<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1876, 1298. — <sup>2)</sup> Fittig und Grebe, Jahresber. d. Chem. 1865, 432; Fittig, Liebig's Annalen, 141, 129.

## Diamidoderivate des Diphenyls.

Es sind vier isomere Diamidodiphenyle bekannt:

1.  $\alpha$ -Diamidodiphenyl, (Para-para-) Benzidin,  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \end{array}$

wurde von Zinin<sup>1)</sup> entdeckt, und von ihm durch Reduction des Azobenzols mittelst Schwefelammonium in alkoholischer Lösung erhalten. Laurent und Gerhardt erhielten es auf dieselbe Weise aus Azorybenzol. Hofmann<sup>2)</sup> zeigte später, daß bei diesen Reactionen zunächst das, dem Benzidin isomere Hydrazobenzol entsteht, und daß dieses dann durch moleculare Umwandlung in Benzidin übergeht:



In der That verwandelt sich das Hydrazobenzol schon durch Auflösen in verdünnten Mineralsäuren in Benzidin. — Hiernach ist es leicht verständlich, daß letzteres auch unter den Reductionsproducten des Nitrobenzols auftritt<sup>3)</sup>.

Das Benzidin bildet sich auch neben einem blauen harzartigen Körper durch Erhitzen des Azobenzols mit rauchender Salzsäure auf 100 bis 115° (bei letzterer Temperatur geht die Reaction in wenigen Minuten vor sich)<sup>4)</sup>. Fittig<sup>5)</sup> stellte es dar durch Reduction des Para-para-Dinitrodiphenyls mittelst Schwefelammonium. Statt des letzteren Reagens kann auch Zinn und Salzsäure angewandt werden (Schulz). Wald<sup>6)</sup> erhielt es durch Reduction des Dinitroazorydiphenyls. Ferner fand Glaser<sup>7)</sup>, daß Benzidin bei der Einwirkung von Natrium auf Parabromanilin entsteht. Anschütz und Schulz<sup>8)</sup> haben aber gezeigt, daß diese Bildung nicht die Folge einer einfachen Synthese ist, sondern daß sich zunächst durch Einwirkung des Natriums Azobenzol resp. Hydrazobenzol bildet, welches letztere dann die moleculare Umlagerung in Benzidin erfährt. — Endlich erhielt Grief<sup>9)</sup> das Benzidin durch Destillation der Metadiamidodiphenylsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2(\text{COOH})_2$ , mit Baryt.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 36, 98; 57, 178. — <sup>2)</sup> Jahresber. d. Chemie 1863, 424. — <sup>3)</sup> Berigo, Liebig's Annalen 135, 176. — <sup>4)</sup> Zinin, Liebig's Annalen 137, 359. — <sup>5)</sup> Liebig's Annalen 124, 275. — <sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 137. — <sup>7)</sup> Zeitschr. f. Chemie 1866, 310. — <sup>8)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 1400. — <sup>9)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 1609.

Was die Constitution des Benzidins betrifft, so bewies Schulz<sup>1)</sup>, daß die Amidogruppen auf die beiden Benzolreste vertheilt sind, und daß sie sich zu diesen in der Parastellung befinden.

Das Benzidin bildet farblose, silberglänzende Blättchen. In kaltem, leichter in heißem Wasser löslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 118° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Es ist geruchlos und besitzt einen scharfen, alkalischen Geschmack. Mit Oxydationsmitteln giebt es empfindliche Farbenreactionen: Durch Kaliumpermanganat wird es blau gefärbt; mit Chromsäure giebt es einen schwarzen, mit Chlor einen rothen Körper. Der letztere, von dem Aussehen des Eisenhydroxyds, ist in Wasser und Säuren unlöslich, in Alkohol löslich und liefert durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure eine Säure. Bei durchgreifender Chlorirung liefert das Benzidin Perchlordiphenyl,  $C_{12}Cl_{10}$ <sup>2)</sup>.

Das Benzidin ist eine zweisäurige Base. Die Salze krystallisiren im allgemeinen gut; sie werden durch ätzende und kohlensaure Alkalien, sowie durch Ammoniak zerlegt.

Chlorhydrat,  $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ , dünne, glänzende, rhombische Blättchen, sehr löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Nitrat, rechtwinklige, in Wasser lösliche Blättchen.

Sulfat,  $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$ , ist in Wasser und Alkohol fast vollständig unlöslich.

Oxalat,  $C_{12}H_{12}N_2 \cdot C_2H_2O_4$ , seidenglänzende, in Wasser und Alkohol ziemlich lösliche Nadeln.

Acetat, dünne, glänzende, in Wasser und Alkohol sehr lösliche Blättchen.

Platindoppelsalz,  $(C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl)PtCl_4$ , gelb und krystallinisch, in Wasser wenig löslich; es wird durch kochendes Wasser zersetzt.

Quecksilberdoppelsalz, glänzende, in Wasser und Alkohol lösliche Blättchen.

Durch Einwirkung von Jodäthyl giebt das Benzidin Diäthylbenzidin,  $C_{12}H_{10}(C_2H_5)_2N_2$  (Schmelzpunkt 65°) und Tetraäthylbenzidin,



(Schmelzpunkt 85°). Letzteres vereinigt sich mit Jodmethyl zu dem Jodür einer Ammoniumbase, des Dimethyl-Tetraäthylbenzidammoniums,  $C_{12}H_8(C_2H_5)_2N_2(CH_3J)_2$ .

Acetobenzidin,  $C_{12}H_{10}(C_2H_3O)_2N_2$ <sup>3)</sup>, erhalten durch Kochen von Benzidin mit Eisessig, bildet in kochendem Wasser unlösliche Nadeln, welche über 300° schmelzen. Läßt sich aus kochendem Alkohol unkrystallisiren, durch rauchende Salpetersäure wird es in die Dinitroverbindung verwandelt, welche durch Zerlegung mit kochender Kalilauge:

1) Liebig's Annalen 174, 215. — 2) Zetter, Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1233. — 3) Straßsch, Ber. d. d. chem. Ges. 1872, 236.

Dinitrobenzidin,  $C_{12}H_6(NO_2)_2(NH_2)_2$ , liefert. Unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol und in Aether; schmilzt nicht bei  $300^\circ$ , aber sublimirt in schönen Krystallen. Mit Zinn und Salzsäure regenerirt es Benzidin.

2.  $\beta$ -Diamidodiphenyl, Isodiamidodiphenyl, Diphenylin wurde von Schulz<sup>1)</sup> durch Reduction des Isoamidonitrodiphenyls (S. 586) mittelst Zinn und Salzsäure erhalten. Nach dem Fällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff wird die Base durch Ammoniak abgeschieden und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Große glänzende Blätter, die schwierig in kaltem, leichter in kochendem Wasser, sowie leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Schmelzpunkt  $53^\circ$ .

Die Salze des Diphenylins sind allgemein schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisiren in Nadeln oder Blättchen.

Chlorhydrat,  $C_{12}H_{12}N_2 \cdot HCl$ , krystallisirt in Blättchen. Beim Auflösen der Base in einem großen Ueberschuß von Salzsäure wird ein in langen Nadeln krystallisirendes Salz erhalten, wahrscheinlich  $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ .

Behandelt man die Salze des Diphenylins mit Oxydationsmitteln (Chromsäure, Kaliumpermanganat, Chlor) so entstehen braunschwarze Niederschläge.

3.  $\gamma$ -Diamidodiphenyl erhielt Schulz<sup>2)</sup> durch Erhitzen des aus Dinitrophenanthrenchinon dargestellten Reductionsproductes (Diamidophenanthrenhydrochinon?) mit Natronkalk. Struve<sup>3)</sup> bereitet es durch Erhitzen der salzsauren Verbindung der Diamidodiphenylsäure,  $C_{12}H_6(NH_2)_2(COOH)_2$ , mit Natronkalk. Die letztere Säure wird indirect aus dem Phenanthren erhalten, indem man das Dinitrophenanthrenchinon durch starke Oxydationsmittel in Dinitrodiphenylsäure,  $C_{12}H_6(NO_2)_2(COOH)_2 + H_2O$ , und letztere durch Reduction in die entsprechende Diamidosäure überführt. Endlich beobachtete Schulz<sup>4)</sup> die auffallende Thatsache, daß bei der Destillation der Metadiamidodiphenylsäure mit Kalk oder Baryt (s. Benzidin) außer Benzidin auch das isomere  $\gamma$ -Diamidodiphenyl gebildet wird. Das  $\gamma$ -Diamidodiphenyl ist eine schön krystallisirende Base. Schmelzpunkt  $157^\circ$ .

4.  $\delta$ -Diamidodiphenyl bildet sich nach Schmidt und Schulz<sup>5)</sup> neben Benzidin beim Behandeln von Hydrazobenzol mit Salzsäure. Sein leicht lösliches Sulfat läßt sich leicht von dem, fast unlöslichen Benzidinsulfat trennen. Die mit Alkali abgeschiedene Base ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln. Schmelzpunkt  $45^\circ$ ; Siedepunkt  $363^\circ$ .

Acetylverbindung,  $C_{12}H_{10}N_2(C_2H_3O)_2$ , schmilzt bei  $202^\circ$ .

Paranilin,  $C_{12}H_{14}N_2$ , nennt Hofmann<sup>6)</sup> eine Base, welche er neben Kenylamin (Amidodiphenyl, S. 566) in den *Quenes d'aniline* einer

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 547. — 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 548. — 3) Ibid. 1877, 75. — 4) Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 217. — 5) Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1754. — 6) Jahresber. d. Chemie 1862, 343.

französischen Anilinfabrik aufgefunden hat, und welche, wie es scheint, durch Einwirkung der Wärme auf das Anilin gebildet wird. Der über 300° destillirende Theil des genannten Rohproductes ist ein braunes, klebriges, kaum bewegliches Liquidum, welches sich durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in ein, im Wasser sehr schwer lösliches (Xenylaminsulfat) und in ein leicht lösliches Sulfat verwandelt. Letzteres ist das schwefelsaure Paranilin. Mit Natron zerlegt, liefert es die blartige, klebrige, nach einigen Tagen erstarrende Base, welche durch Pressen zwischen Papier und Krystallisation aus Wasser und Alkohol in langen weißen seidenglänzenden Nadeln erhalten wird.

Das Paranilin ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 192° und destillirt in weit höherer Temperatur ohne Zersetzung. Es bildet Salze mit 1 oder 2 Aeq. Säure. Die ersteren sind leicht darzustellen, sie sind hellgelb und ihre Lösungen zeigen stark grüne Fluorescenz.

Chlorhydrat. Die Lösung der Base in concentrirter Salzsäure setzt gelbe, hexagonale Tafeln des Salzes,  $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl + H_2O$  ab, welche sich in Berührung mit Wasser sogleich in gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Nadeln des einfach sauren Salzes verwandeln. Letzteres besitzt, bei 100° getrocknet, die Formel  $C_{12}H_{14}N_2 \cdot HCl + H_2O$ . Bei 115° ist es wasserfrei.

Nitrat,  $C_{12}H_{14}N_2 \cdot HNO_3$ , bildet gelbe, sternförmig gruppirte Nadeln.

Sulfat. Das aus der Lösung des Paranilins in verdünnter Schwefelsäure in kleinen, strahligen, in Wasser leicht löslichen Nadeln anschießende Salz,  $C_{12}H_{14}N_2 \cdot H_2SO_4$ , verwandelt sich durch Digestion mit Paranilin in das sehr ähnliche Salz  $(C_{12}H_{14}N_2)_2 H_2SO_4$ .

Platindoppelsalz,  $(C_{12}H_{14}N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ , bildet gelbe, schwer lösliche Prismen.

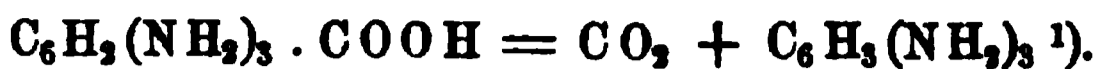
Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Paranilin entstehen die äthylirten Basen,  $C_{12}H_{13}(C_2H_5)N_2$  und  $C_{12}H_{12}(C_2H_5)_2N_2$ , deren Salzlösungen ebenfalls fluoresciren.

Chlorbenzoyl bildet mit Paranilin kleine, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Nadeln  $C_{12}H_{13}(C_7H_5O)N_2$ .

Die Constitution des Paranilins ist noch nicht bekannt; doch ist wohl nicht zu bezweifeln, daß es ein Diphenylderivat ist.

## Triamine.

Triamidobenzol, (1,2,4)  $C_6H_3(NH_2)_3$ , das einzige, bis jetzt bekannte Triamin der Benzolreihe. Es wurde von Salkowski nach zwei verschiedenen Methoden erhalten: 1) durch trockne Destillation der entsprechenden Triamido-benzoësäure:



2) durch Reduction des  $\alpha$ -Dinitranilins (s. d.):



Zur Darstellung nach der ersteren Methode destillirt man am besten die Triamidobenzoësäure mit dem 8 bis 10fachen Gewichte Glaspulver gemischt aus einer kleinen Retorte. Das dickflüssige Destillat erstarrt beim Abkühlen strahlig krystallinisch. Es wird durch Erhitzen auf  $100^\circ$  von etwas Wasser befreit und schließlich durch Destillation gereinigt. So werden durchschnittlich über 70 Proc. der theoretischen Menge an Triamidobenzol erhalten.

Das durch Reduction des Dinitranilins erhaltene Triamidobenzol wird aus dem salzsauren Salze am besten durch Destillation mit einem großen Ueberschuß von gebranntem Kalk aus kurzen, vorn abwärts gebogenen Verbrennungsröhren isolirt. Es ist nicht so rein, wie das aus Triamidobenzoësäure gewonnene, und läßt sich auch schwierig reinigen.

Triamidobenzol (anscheinend mit dem hier beschriebenen identisch) bildet sich ferner bei der Reduction des Chrysoïdins (s. d.) mit Zinn und Salzsäure.

Die durch Destillation gereinigte Base bildet krystallinische, fleischfarbene bis chocoladefarbene, im reinen Zustande wahrscheinlich farblose Stücke. Sie schmilzt bei  $103^\circ$  unter vorheriger Erweichung und siedet unzerlegt bei  $336^\circ$ . Sie löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether und bleibt nach dem Verdampfen dieser Lösungsmittel als strahlig krystallinische Masse zurück. Die concentrirte wässerige Lösung reagirt stark alkalisch; ätzende Alkalien scheiden aus derselben das Triamidobenzol in kleinen Tröpfchen ab, die sich bald in kleine, schmale, rhombische und sechseckige Täfelchen verwandeln. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen anfangs violetten, dann braunen Niederschlag, mit unterchlorigsaurem Natrium oder Calcium bräunliche, bald missfarbig werdende Niederschläge; sie reducirt neutrale oder ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen. — Salpetrigsaures Kalium erzeugt in derselben einen hellbraunen, amorphen Niederschlag unter gleichzeitiger Gasentwicklung. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit bräunlicher Farbe; auf Zusatz einer Spur Salpetersäure entsteht dann eine schmutzig blaugrüne Färbung, die bald in eine schön dunkelblaue übergeht, aber bei längerem Stehen, oder bei Zusatz von Wasser oder Alkohol verschwindet.

Gegen Säuren verhält sich das Triamidobenzol als eine zweifäurige Base; die Salze sind sehr beständig und krystallisiren gut.

Chlorhydrat,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2\text{HCl}$ , dargestellt durch Lösen von Triamidobenzol in möglichst wenig Wasser und Zusatz von überschüssiger, starker Salzsäure. Es scheidet sich dann in fast farblosen, glänzenden, wasserfreien Nadeln aus. Es ist in Wasser sehr leicht löslich. Mit Platinchlorid giebt es kein Doppelsalz, sondern eine schwarze Masse.

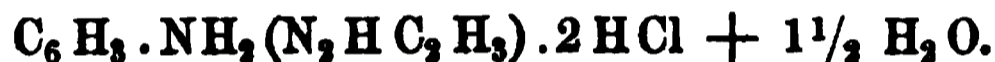
Jodhydrat, bildet farblose, lange, strahlige Nadeln. Sehr löslich in Wasser.

<sup>1)</sup> Siebig's Annalen 163, 23. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 139.

Sulfat,  $C_6H_3(NH_2)_3 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ , dargestellt durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Alkohol zu der concentrirten wässerigen Lösung der Base. Große, aus Aggregaten kleinerer Krystalle bestehende, flache, fast farblose Blätter.

Acetyläthyltriamidobenzol,  $C_6H_3(NH \cdot C_2H_5O)(N_2HC_2H_5) + 2H_2O$ , erhielten Salkowski und Rudolph<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Triamidobenzol mit Eisessig. Prismatische zu Drusen vereinigte Krystalle, die bei 85 bis 90° schmelzen und bei 100° unter Verlust des Krystallwassers wieder fest werden. Bei der Destillation, welche oberhalb des Siedepunktes des Quecksilbers stattfindet, tritt partielle Zersetzung ein. In heißem Wasser sind sie leicht, in kaltem sehr wenig löslich. —

Die Bildung dieses Körpers bestätigt die bei der Einwirkung einbasischer Säuren auf Diamine gemachten Erfahrungen. Nur Orthodiamine geben zur Bildung von Äthylverbindungen Veranlassung; das Triamidobenzol ist der gleichen Reaction fähig, weil zwei seiner Amidogruppen die Orthostellung zu einander einnehmen. Die dritte wird durch die Essigsäure einfach acetyliert. — Salzsäure verwandelt das Acetyläthyltriamidobenzol unter Abspaltung von Essigsäure in Äthyltriamidobenzolchlorhydrat,



Nach älteren Angaben von Lautemann<sup>2)</sup>, von Beilstein und Lehmann<sup>3)</sup> und von Gauhe<sup>4)</sup> sollte sich auch ein Triamidobenzol, welches als Pitranin bezeichnet wurde, durch Reduction der Pitrinsäure mit Jodwasserstoff oder mit Zinn und Salzsäure bilden.

Wiederholte Untersuchungen von Heintzel<sup>5)</sup> haben aber dargethan, daß das vermeintliche Triamidobenzol ein Triamidophenol,  $C_6H_3(NH_2)_3 \cdot OH$ , ist.

Dimethyltriamidobenzol,  $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot NH_2 \cdot N(CH_3)_2$ , erhielten Wurster und Sendtner<sup>6)</sup> durch Reduction des bei 87° schmelzenden Dinitrodimethylanilin mit Zinn und Salzsäure. Ferner durch Einwirkung von salpetriger Säure auf den Oxaminsäureäther des Dimethylparaphenylendiamins und Reduction des dadurch gebildeten Nitrokörpers. Es krystallisirt aus Ligroin in asbestähnlichen Nadeln, welche indeß nach wenigen Tagen schwarzblau werden. Es schmilzt bei 44°. Das Acetylderivat,  $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot NHC_2H_5O \cdot N(CH_3)_2$ , schmilzt wasserhaltig bei 82°; wasserfrei bei 153°.

Trimethyltriamidobenzol,  $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot NHCH_3 \cdot N(CH_3)_2$ , stellten Wurster und Schobig<sup>7)</sup> dar durch Reduction des Nitrosamins des Nitrotrimethylparaphenylendiamins (S. 640) mittelst Zinn und Salzsäure. Es bildet, aus Ligroin umkrystallisirt, kleine, weiße Nadeln, welche sich an der Luft rosa färben. Schmelzpunkt 90°; Siedepunkt 294°. In Wasser löslich. Giebt mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung eine tiefblaue Färbung.

1) Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 1692. — 2) Siebig's Annalen 125, 1. — 3) Ibid. 130, 244. — 4) Jahresber. d. Chemie 1867, 626. — 5) Jahresber. d. Chemie 1867, 623; Ber. d. d. Chem. Ges. 1868, 111. — 6) Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 1804. — 7) Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 1812.



Acetylderivat,  $C_6H_5 \cdot NHC_2H_5O \cdot NCH_3 \cdot C_2H_5O \cdot N(CH_3)_2$ , schmilzt bei  $184^\circ$ . Weiße Blättchen.

Rosanilin und Rosanilinderivate.

Noch jetzt wird das Rosanilin in den meisten Fabriken nach dem Arsensäureverfahren hergestellt; aber in einigen, in Deutschland wenigstens in zweien, nämlich in der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation und in dem Etablissement von Meister, Lucius und Brüning in Höchst, hat man es verstanden, die praktischen Schwierigkeiten zu überwinden, welche das Coupier'sche Verfahren (S. 523) bietet, und dasselbe befindet sich in den genannten Fabriken seit längerer Zeit in regelmäßiger Betriebe.

In neuester Zeit hat Häussermann <sup>1)</sup> Mittheilungen über das Nitrobenzolverfahren gemacht. Das nach demselben hergestellte Product kann bei gleicher Ausbeute hinsichtlich des Preises wohl mit dem nach der Arsensäuremethode fabricirten concurriren, und wird sogar zur Herstellung von feinerem Anilinblau letzterem vielfach vorgezogen. Trotzdem hat es dieses bisher nur theilweise verdrängt, weil der sehr glatt verlaufende Arsensäureproceß technisch genau studirt ist, während die Operationen beim Coupier'schen Verfahren viel schwieriger zu leiten sind. Auch ist das letztere bei hohen Benzolpreisen unzweifelhaft theurer als das alte.

Bei Ausführung des Coupier'schen Verfahrens übersättigt man  $\frac{2}{3}$  des zu verwendenden Anilinöls (vom specif. Gew. 1,006 bis 1,007 bei  $15^\circ$ ) leicht mit Salzsäure, kocht in einem, mit Condensationsvorrichtung versehenen, emaillirten Kessel ein, bis die Temperatur auf  $140^\circ$  gestiegen ist und setzt der erkaltenden Masse das letzte Drittel des Anilins zu. Die so erhaltene Mischung von Anilin und Anilinchlorhydrat löst sich leicht von den Gefäßwänden, während entwässertes Chlorhydrat allein sehr fest haftet.

Die Mischung wird im „Schmelzkessel“ mit 50 Thln. reinem Nitrobenzol auf 100 Thle. Anilin behandelt, unter allmählichem Zusatz von 3 bis 5 Thln. Eisenfeile.

Das Coupier'sche Verfahren ist nur in den Fabriken eingeführt, welche selbst ihr Anilin und Nitrobenzol darstellen. Da das verwendete Nitrobenzol zu seiner Herstellung etwa dieselbe Menge Salpetersäure wie die gleichwirkende Quantität Arsensäure gebraucht, so ist hinsichtlich der Kosten beider Verfahren die Preisdifferenz zwischen den betreffenden Mengen arseniger Säure und Benzol maßgebend <sup>2)</sup>. Ist diese Differenz geringer, als die Kosten für die Fortschaffung der

<sup>1)</sup> Verhandl. d. Vereins zur Beförd. d. Gewerbeff. 1879, 123.

<sup>2)</sup> Diese Annahme Häussermann's erscheint, unter der Voraussetzung eines glatten Verlaufes der Reaction, nicht ganz correct. Für die Bildung des Rosanilins nach dem Nitrobenzolverfahren kann man folgende Gleichung aufstellen:



wonach das Nitrobenzol nicht nur wie die Arsensäure, als Oxydationsmittel wirkt, son-

Arsenrückstände zc., so würde sich das Coupier'sche noch billiger stellen, als das Arsensäureverfahren.

Auch Wurk<sup>1)</sup> giebt eine kurze Schilderung des Verfahrens. Hinsichtlich der Schwierigkeiten bei der Ausführung des Nitrobenzolverfahrens theilt Greiff<sup>2)</sup> mit, daß leicht eine theilweise Zersetzung unter Bildung von harzigen und huminartigen Substanzen, oder gar ein Freiwerden von sauren Dämpfen eintritt (letzteres dürfte wohl bei der nur theilweisen Neutralisation des Anilins weniger zu befürchten sein).

Bei dem Nitrobenzolproceß wird das Eisen zunächst in Eisenchlorür verwandelt, und diesem fällt dann die Rolle zu, den Sauerstoff des Nitrobenzols auf das Anilin und Toluidin zu übertragen und dadurch die Kosanilinbildung zu veranlassen. Die Möglichkeit hierzu ist durch die leichte Oxydirbarkeit der Ferrosalze zu Ferrisalzen gegeben, welche letztere wiederum den aufgenommenen Sauerstoff leicht abgeben und sich dadurch in Ferrosalze zurückverwandeln. So genügt eine kleine Quantität Eisen, um die Umwandlung beträchtlicher Mengen von Nitrobenzol einerseits, Anilin und Toluidin andererseits, in den Farbstoff herbeizuführen.

In noch höherem Grade als die Eisensalze haben die Verbindungen anderer Metalle die Fähigkeit, aus der niederen Oxydationsstufe in die höhere überzugehen und umgekehrt. So das Kupfer, dessen Verbindungen deshalb seit geraumer Zeit als Sauerstoffüberträger benutzt werden, z. B. bei der Herstellung des Methylviolett und des Anilinschwarz. Seit einiger Zeit werden für die Darstellung des letzteren Farbstoffes an Stelle der Kupferverbindungen vielfach Vanadiumsalze angewendet, weil man gefunden hat, daß diese für den genannten Zweck alle anderen bisher benutzten Mittel an Wirksamkeit übertreffen (s. Anilinschwarz). Schmid und Baldensperger<sup>3)</sup> haben deshalb die Anwendung von Vanadiumsalzen an Stelle der Eisenverbindungen für das Coupier'sche Kosanilinverfahren in Vorschlag gebracht.

In neuester Zeit hat Ferran<sup>4)</sup> die Erzeugung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrobenzol, bez. Nitrotoluol auf Gemenge von Anilin oder dessen Homologen mit Metalldoppelchloriden patentirt. Die durch Verwendung von reinem Anilin und Nitro- oder Dinitrobenzol erhaltenen, unlöslichen Farbstoffe werden durch Ueberführen in die Sulfo Säuren löslich gemacht. Bei Verarbeitung der Homologen des Anilins gewinnt man gleichzeitig rothe und graue Farbstoffe,

---

bern mit dem größeren Theile der in seinem Molecüle enthaltenen Atome in die Zusammensetzung des Farbstoffes übergeht, also 1 Mol. Anilin ersetzt. Nach den Angaben Schützenberger's über die Ausbeute bei dem Coupier'schen Proceß (S. 306) scheint es, daß dieser Sachverhalt auch den Thatsachen entspricht; in diesem Falle würden aber bei dem Vergleiche zwischen den beiden Methoden für die Coupier'sche die Kosten der arjenigen Säure einfach fortfallen.

<sup>1)</sup> Progrès de l'industrie des matières col. artificielles, Paris 1876. G. Masson, Editeur. — <sup>2)</sup> Dinglers polyt. Journ. 192, 244. — <sup>3)</sup> Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse 1879, 402; Dingler polyt. Journ. 233, 339. — <sup>4)</sup> Deutsch. Pat. 7991, 28. Dec. 1878; Chem. Industr. 1879, 429.

welche durch heißes Wasser, in dem nur die ersteren löslich sind, getrennt werden können. — Aus reinem Anilin und Nitrobenzol entsteht ein blauer Farbstoff. — Als Doppelchloride dienen die Chloride des Aluminiums oder Eisens in Verbindung mit denen des Magnesiums, Mangans, Zinks, Natriums und Calciums.

Ob diese Farbstoffe in Beziehung zum Azofarbstoff stehen, muß vorläufig dahin gestellt bleiben. Es könnten sich bei der Reaction auch Azofarbstoffe — Induline — bilden, ja es erscheint nicht unwahrscheinlich, daß der aus reinem Anilin und Nitrobenzol erhaltene Farbstoff nichts anderes ist, als Azodiphenylblau (s. Azofarbstoffe).

Für das Arsensäureverfahren bieten noch immer die giftigen Rückstände große Unbequemlichkeiten. Cl. Winkler<sup>1)</sup> hat vor einigen Jahren ein Verfahren zur Unschädlichmachung derselben angegeben. Dasselbe besteht darin, die Mutterlaugen von der Fuchsinkrystallisation zunächst mit Soda zu neutralisiren, bez. schwach alkalisch zu machen, die Flüssigkeit bis zur Salzhaut einzudampfen, heiß mit gepochtem Kalkstein und Stein- oder Braunkohlenpulver zu mengen, bis zum Erkalten und Erstarren der Masse zu rühren und nun das so erhaltene, bröcklige Product in Muffelröstöfen erst zu entwässern, dann zu glühen. Das gasförmig entweichende Arsen kann metallisch (Fliegenstein) in Flugstaublammern verdichtet, oder unter Zuführung von atmosphärischer Luft als arsenige Säure aufgefangen werden. Der von Arsen befreite Schlüßrückstand bildet ein Gemenge von kohlensaurem Calcium und Soda. Er wird ausgelaugt und die Lösung zur Neutralisation neuer Fuchsinlaugen benutzt. Der rückständige Kalk kann, so lange die Stein- resp. Braunkohlenasche nicht störend wirkt, wieder benutzt werden. — Arsenfalle (s. S. 302) der Fuchsinfabriken braucht man nur mit soviel Soda zu mischen, als nöthig ist, um die darin enthaltene Arsensäure in gesättigtes Natriumarseniat überzuführen, darauf wird dem Gemenge Kohle in entsprechender Menge zugegeben und das ganze geglüht. Bei sorgfältiger Mischung wird alles Arsen ausgetrieben; man erhält sämtliche Soda zurück und es bleibt beim Auslaugen ein arsenfreier Rückstand von kohlensaurem Calcium. — Martius<sup>2)</sup> bezweifelt die praktische Ausführbarkeit des Verfahrens.

Neuerdings ist von Leonhardt<sup>3)</sup> ein Patent zur Wiedergewinnung des Arsens aus den Rückständen der Fuchsinfabrikation genommen worden.

Für eine andere Klasse von Rückständen der Fuchsinfabrikation, welche früher verloren gingen, ist durch die Berliner „Actiengesellschaft für Anilinfabrikation“ kürzlich eine geeignete Verwendung gefunden worden. Das Verfahren wurde patentirt<sup>4)</sup> und ist in der genannten Fabrik in praktischem Betriebe.

Die verschiedenen, zur Erzeugung des Anilinroth eingeführten Prozesse geben eine Ausbeute von 30 bis 40 Proc. an wasserlöslichen und verkäuflichen Farbstoffen aus 100 Thln. des angewandten Anilins (bei Coupier's Verfahren Nitrobenzol auf Anilin berechnet). Der Rest von 60 bis 70 Proc. des Anilins wird in wasserunlösliche, harzähnliche Körper umgewandelt, für welche bisher

1) Verhandl. des Vereins f. Gewerbeleiß in Preußen 1875, 217. — 2) Verhandl. des Vereins für Gewerbeleiß in Preußen. — 3) D. R. P. 3216, 25. Dec. 1877; Dingler's polyt. Journ 232, 80. — 4) D. R. P. 2983, 6. Jan. 1878; Chem. Industrie. 1878, 413.

keine Verwendung gefunden werden konnte. Die bei der Einwirkung von Anilin auf Nitrobenzol gewonnenen Rückstände enthalten fast gar keine unorganischen Bestandtheile. — Nach dem genannten Patente werden dieselben in liegenden Retorten, ähnlich den zur Braunkohlendestillation verwendeten, welche mit einer Condensations- und Kühlvorrichtung versehen sind, der trockenen Destillation unterworfen. Die in großer Menge dabei überdestillirenden, mit Wasser und Ammoniak gemischten basischen Oele werden, nachdem sie vom Wasser getrennt sind, in gewöhnlichen Destillationsgefäßen entweder über freiem Feuer oder mit Wasserdampf rectificirt. Sie bestehen im Wesentlichen aus einem leicht siedenden Antheil, der zum größten Theil Anilin, Toluidin, Xylidin und deren Homologe enthält und direct wieder zur Darstellung von Anilinroth verwendet werden kann, und einem hochsiedenden Oele, welches neben Naphthylamin und Acridin vornehmlich aus Diphenylamin besteht. Selbstverständlich wird auch das letztere verwertht. Die in den Retorten zurückbleibenden Kokes werden verfeuert. Dem Verfahren wird eine hohe ökonomische Bedeutung zugesprochen. Die Rückstände der Anilinrothherzeugung nach dem Arsensäure- oder Quecksilbernitratverfahren lassen sich in gleicher Weise verarbeiten.

Ueber die Zusammensetzung des zur Fuchsinfabrikation benutzten Anilinöls s. S. 571.

Von großem Interesse ist die von Diehl beobachtete und von Gräbe<sup>1)</sup> näher constatirte Thatsache, daß bei der Fuchsinbereitung mittelst Arsensäure Paraleukanilin gebildet wird. Dasselbe geht in das rohe Phosphin (Chrysanilin) über und findet sich, nach Abscheidung des letzteren als Nitrat, in der Mutterlauge. Auf stärkeren Zusatz von Salpetersäure fällt es dann gleichfalls als Nitrat im krystallinischen Zustande nieder. Ob das Paraleukanilin durch eine Reduction des ursprünglich gebildeten Pararosanilins entsteht, oder ob es vielleicht umgekehrt das erste Product der Reaction ist, und erst nachträglich in der Schmelze zu Rosanilin oxydirt wird, bleibt vorläufig dahingestellt.

Eine, für die Fabrikation des Rosanilins und seiner farbigen Derivate, insbesondere des Methylvioletts höchst wichtige Untersuchung haben Rölting, Reverdin und Monnet, theilweise in Verbindung mit anderen Chemikern, durchgeführt. Dieselben stellten die sämtlichen, bei der Fabrikation des Anilins, Toluidins und der methyilirten Derivate dieser beiden Körper als Haupt- oder Nebenproducte auftretenden Basen im Zustande vollkommener Reinheit dar, und ermittelten dann den Einfluß, welchen ihre Gegenwart auf die Alliance der zu erzeugenden Farbstoffe ausübt.

### Rosanilin.

Im käuflichen Toluidin finden sich, außer dem Ortho- (Pseudo) und Paratoluidin auch Spuren von Metatoluidin. Rölting und Reverdin<sup>2)</sup> haben

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 2241. — <sup>2)</sup> Archives des sciences physiques et naturelles 1879, Nr. 2, p. 7.

diese Base, sowohl für sich, als gemischt mit Anilin und den beiden anderen Toluïdinen, durch Arsen Säure oxydirt.

Die Resultate sind, gemeinschaftlich mit den früheren Beobachtungen Rosenstiehl's und anderer Chemiker, in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Es giebt bei der Oxydation:

1. Anilin . . . . .	Violett (Violanilin);
2. Orthotoluidin . . . . .	Roth;
3. Paratoluidin . . . . .	Gelbbraun;
4. Metatoluidin . . . . .	Braun;
5. 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Orthotoluidin .	Roth;
6. 1 " " " 1 " Paratoluidin .	Roth (Pararosanilin);
7. 1 " " " 1 " Metatoluidin .	Violett;
8. 1 " Anilin, 1 Mol. Orthotoluidin und 1 Mol. Metatoluidin . . . . .	Graues Gelbroth;
9. 1 Mol. Anilin, 1 Mol. Paratoluidin und 1 Mol. Metatoluidin . . . . .	Grauroth, etwas violett;
10. 1 Mol. Anilin, 1 Mol. Orthotoluidin und 1 Mol. Paratoluidin . . . . .	Roth (Orthopararosanilin);
11. 1 Mol. Orthotoluidin u. 1 Mol. Paratoluidin	Roth;
12. 1 Mol. Orthotoluidin u. 1 Mol. Metatoluidin	Violettes Grauroth;
13. 1 Mol. Paratoluidin u. 1 Mol. Metatoluidin	Braun;
14. 1 Mol. Orthotoluidin, 1 Mol. Paratoluidin und 1 Mol. Metatoluidin . . . . .	Violettes Grauroth.

Wie man sieht, spielt das Metatoluidin eine durchaus unglückliche Rolle; glücklicherweise bildet sich das Metaderivat bei der Nitrirung des Toluols nur in sehr geringer Menge, und enthält daher das Toluïdin des Handels nur Spuren von Metatoluidin.

Neuerdings hat die Badische Anilin- und Sodafabrik<sup>1)</sup> die Sulfosäuren des Rosanilins und anderer Farbstoffe der Rosanilingruppe eingeführt, welche sich von den basischen Anilinfarben durch ihre Beständigkeit gegen Säuren unterscheiden. Zur Darstellung der Rosanilinsulfosäure werden 10 kg Rosanilin bei 110° getrocknet und in 40 kg rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt eingetragen. Das Reactionsproduct wird in Wasser gelöst und die erhaltene Lösung mit Kalkmilch übersättigt, das Kalksalz vom ausgeschiedenen Gyps getrennt und mittelst Sodaaflösung in das Natronsalz übergeführt, welches getrocknet wird.

Die Sulfosäuren des Methylvioletts werden bereitet, indem man 10 kg Methylviolett in 40 kg rauchende Schwefelsäure bringt, und die Temperatur der Mischung auf 100 bis 120° erhält. Man verfährt im übrigen wie oben, doch muß bei der Darstellung des Natronsalzes ein Ueberschuß von Alkali vermieden werden.

Zur Darstellung substituirtter Sulfosäuren läßt man die Halogenverbindungen der fetten oder aromatischen Alkoholradikale auf die Sulfosäuren oder deren Salze

<sup>1)</sup> Deutsches Reichspatent 1878, 2096.

in üblicher Weise einwirken. Es können die Chlorüre, Bromüre oder Jodüre des Methyl, Aethyl, Benzyl verwendet werden.

Substituirte Rosaniline stellte E. Nölting gemäß einer Mittheilung an die Jury der Pariser Ausstellung dar durch Einwirkung von Chlorbinitrobenzol, Chlortrinitrobenzol und Chlorbinitronaphthalin auf Rosanilin. Sie können als Phenylbinitro-, Phenyltrinitro- und Naphthylbinitrorosanilin betrachtet werden. Sie sind violette und kastanienbraune Farbstoffe von bedeutender Echtheit. Die Herstellung des Violett (Nitronaphthylrosanilin) ist ziemlich wohlfeil.

### Methylviolett.

Seit langer Zeit schon ist es den Praktikern bekannt, daß nur reines Dimethylanilin eine gute Ausbeute an schönem Methylviolett liefert, während ein methyltoluidinhaltiges Rohmaterial, sei es, daß das Toluidin in dem ursprünglich angewandten Anilin enthalten gewesen, sei es, daß es sich durch Ueberhitzung aus dem Trimethylphenylammoniumchlorid<sup>1)</sup> gebildet, die Ausbeute herabdrückt und die Schönheit des Farbstoffes vermindert.

Monnet, Reverdin und Nölting<sup>2)</sup> haben nun das Mono- und Dimethylanilin, sowie die isomeren mono- und dimethylirten Toluidine rein dargestellt, und jedes für sich der Oxydation mit Kupferchlorid, nach dem in der Methylviolettfabrikation gebräuchlichen Verfahren, unterworfen. Hierbei liefern alle diese Basen Farbstoffe, welche theils wasserlöslich, theils spritlöslich sind. Ihre Eigenschaften, sowie die erzielten Ausbeuten sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

---

<sup>1)</sup> Dieser Körper,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 Cl$ , muß bei der Methylierung des Anilin durch Einwirkung von überschüssigem Chlormethyl auf bereits gebildetes Dimethylanilin entstehen. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 2278.

Oxydirte Base.	Nuance des Farbstoffes		Ausbeute	Löslichkeit
	wasserlöslich	alkohollöslich		
Monomethylanilin . . . . .	röthlich violett;	röthlich violett mit grauem Stich;	gering;	weniger löslich als Dimethylanilinviolett;
Dimethylanilin . . . . .	violett; vollkommen wasserlöslich;	—	Maximum;	leicht löslich in Wasser;
Monomethylorthotoluidin . . . . .	röthlich violett;	violett, mit grauem Stich;	bedeutend;	weniger löslich als die beiden vorhergehenden;
Dimethylorthotoluidin . . . . .	violett, etwas weniger röthlich als das vorherige;	violett, mit grauem Stich;	gering an wasserlöslichem Product;	ziemlich leicht löslich;
Monomethylmetatoluidin . . . . .	—	braun;	sehr gering;	fast unlöslich in Wasser;
Dimethylmetatoluidin . . . . .	—	graubraun;	begleichen;	begleichen;
Monomethylparatoluidin . . . . .	braun	gelbbraun;	begleichen;	begleichen;
Dimethylparatoluidin . . . . .	braun	braun, gelblicher als das vorige;	begleichen;	begleichen.

Wie man sieht, giebt nur das Dimethylanilin eine gute Ausbeute an brauchbarem Farbstoff. Das Monomethylanilin sowohl, wie das Dimethyltoluidin, liefern zwar ein schönes Violett, röthlicher wie das sich vom Dimethylanilin ableitende, jedoch ist die Ausbeute gering. Aus dem Monomethylorthotoluidin erhält man eine beträchtliche Ausbeute an Farbstoff, derselbe ist aber in Wasser wenig löslich. Die Methylderivate der beiden anderen Toluidine liefern endlich nur bräunliche und graue Producte, die gar keinen Werth haben, und ihre Bildung ist daher sorgfältig zu vermeiden. Zur Vervollständigung dieser Untersuchung wäre es erwünscht, außer den reinen Basen auch Gemische derselben in wechselnden Verhältnissen hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Oxydation zu prüfen. Auch sei hier an die oben (S. 605) gemachte Bemerkung von C. E. erinnert, daß für die Bereitung von Violett Methylaniline von sehr wechselnder Zusammensetzung brauchbar sind, wenn man die Methode der Oxydation der Natur des Rohproductes anpaßt. Gewisse Methylaniline sollen die besten Resultate geben, wenn sie als freie Basen mit Kupferchlorid und Kaliumchlorat oxydirt werden; andere dagegen durch Behandlung der Chlorhydrate mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd.

So gaben z. B. drei Methylaniline, A, B und C nach den beiden angegebenen Methoden oxydirt, die folgenden Ausbeuten an Violett:

	I. Base mit Kupferchlorid	II. Chlorhydrat mit Kupferoxyd
A	1. . . . . 45,5 Proc.	. . . . . 49,5 Proc.
	2. . . . . 45,0 "	. . . . . 50,5 "
B	1. . . . . 67,0 "	. . . . . 55,0 "
	2. . . . . 70,0 "	. . . . . 55,0 "
C	1. . . . . 52,5 "	. . . . . 69,0 "
	2. . . . . 52,0 "	. . . . . 67,5 "

A enthielt Spuren von Anilin, reichlich 25 Proc. Monomethylanilin.

B Spuren von Anilin und etwa 4 Proc. Monomethylanilin.

C etwa 5 Proc. Anilin bezw. Toluidin und gegen 11 Proc. monomethylirtes Anilin, bezw. Toluidin.

Wie man sieht, erweist sich C, nach dem ersten Verfahren oxydirt, dem B bedeutend nachstehend, während bei der Oxydation nach dem zweiten Verfahren das Verhältniß sich umkehrt.

Zu diesen Versuchen ist zu bemerken, daß sie sich nur auf die Ausbeute, nicht aber auf die Nuance des erzielten Productes beziehen.

In Bezug auf die Extraction des Farbstoffes aus dem Oxydationsproducte des Methylanilins ist zu bemerken, daß das Kupfer jetzt wohl allgemein durch Ueberführung in Schwefelkupfer von dem Farbstoff getrennt wird. Die Masse wird gemahlen, darauf mit kaltem Wasser und einer Auflösung von Natriumschwefelleber behandelt, welche die, für die Fällung des Kupfers erforderliche Menge  $\text{Na}_2\text{S}_3$  enthält. Die so abgeschiedene Violettbase bleibt unlöslich mit Sand und Schwefelkupfer gemischt, während die Alkalisalze, unter ihnen ein geringer Ueberschuß von Schwefelnatrium, in Lösung gehen. Man filtrirt und nach zwei Waschungen kocht man den Rückstand zuerst mit reinem Wasser aus, dann mit



solchem, dem auf 1000 bis 1200 Liter 5 bis 6 kg Salzsäure zugesetzt sind. Hierdurch wird der Farbstoff gelöst und durch Filzfilter vom Sand und Schwefelkupfer getrennt. Nach dem Auswaschen wird aus Filtrat und Waschwässern durch Kochsalz niedergeschlagen, getrocknet und pulverisirt. — In den Kochsalzhaltigen Mutterlaugen befindet sich noch ein wenig Farbstoff; derselbe wird mit Kalk als freie Base niedergeschlagen, und dann mittelst Salzsäure in Chlorhydrat verwandelt, welches endlich aus der Lösung durch Kochsalz gefällt wird.

In der Fabrik von Bindschedler und Busch in Basel wird seit einiger Zeit ein etwas abweichendes Verfahren befolgt. Zunächst wendet man daselbst an Stelle des Quarzandes fein krystallisirtes Kochsalz an. Nach beendeter Drydation gelangt die Masse in große, liegende, mit Rührwerk und Dampfheizung versehene eiserne Cylinder. In diesen wird sie zunächst zwei Stunden lang mit kaltem Wasser behandelt, wodurch das Kochsalz in Lösung geht, während der Farbstoff in Form einer unlöslichen Kupferverbindung zurückbleibt. Die gebildete Kochsalzlösung wird abdecantirt; der Rückstand einmal durch Decantiren mit Wasser gewaschen, sodann in viel Wasser vertheilt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Sobald die Flüssigkeit nach mehrstündiger Behandlung mit Schwefelwasserstoff deutlich nach letzterem riecht, ist die Zersetzung der Kupferverbindung beendigt, und es wird die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt. Sämmtliches Violett geht dadurch in Lösung, wird vom gebildeten Schwefelkupfer siedend heiß abfiltrirt und mit Kochsalz ausgesalzen.

Die Anwendung des Schwefelwasserstoffs zur Abscheidung des Kupfers hat vor der des Schwefelnatriums den Vorzug, daß im letzteren Falle immer etwas Violett in freie Basis umgewandelt wird, was die nachherige Anwendung von Salzsäure nothwendig macht.

Ueber die Natur der unlöslichen Kupferverbindung des Violetts scheint nichts näheres bekannt zu sein; man fühlt sich versucht, sie für eine molekulare Verbindung der Violettbasis mit dem Kupfersalze zu halten, analog den Verbindungen, welche die Kupfersalze mit Ammoniak bilden. Denn ein Drydationsproduct, welches z. B. aus einer Mischung von Dimethylanilin, Kochsalz, Kaliumchlorat und Kupfersulfat erhalten ist, kann den Farbstoff nur als freie Base enthalten. In diesem Falle würde die, durch Zerlegung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff frei gemachte Säure dazu dienen, die Violettbasis in ein lösliches Salz zu verwandeln. Sollte dieses ein Sulfat sein, so würde es sich wohl beim Ausfällen, unter Bildung von Natriumsulfat in Chlorhydrat verwandeln; doch kann es, selbst bei Anwendung von Kupfervitriol, auch von vornherein schon als Chlorhydrat auftreten, da wohl anzunehmen ist, daß schon vorher das Kupfersulfat sich mit dem, in der Drydationsmischung enthaltenen Kochsalz, zu Natriumsulfat und Kupferchlorid umgesetzt hat. — Eine interessante Thatsache wurde von Durand und Girard <sup>1)</sup> constatirt, welche fanden, daß bei der Drydation des Methylanilins zu Violett Anilin destillirt.

<sup>1)</sup> Burg, Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles, p. 86.

## Die benzylirten Violette.

Schon S. 525 wurde kurz erwähnt, daß man durch Einwirkung von Chlorbenzyl auf Methylviolett ganz außerordentlich schöne, veilchenfarbige Körper erhält. Die Fabrication dieser Verbindungen hat seither festeren Fuß gefaßt. Sie beruht darauf, daß die Methylgruppen des Methylvioletts theilweise durch Benzyl ersetzt werden, und in Form von Chlormethyl austreten. Die Bereitung des Farbstoffs geschieht nach Wurkz <sup>1)</sup> in folgender Weise:

In einen gußeisernen, etwa 200 Liter fassenden und mit Rückflußkühler versehenen Kessel bringt man

- |   |       |                |
|---|-------|----------------|
| 1 | Ehl.  | Chlorbenzyl,   |
| 2 | Ehle. | Methylviolett, |
| 2 | „     | Alkohol,       |
| ? | „     | Natron.        |

Man erhitzt im Wasserbade auf 80°. Nach 6 bis 8 Stunden ist die Einwirkung beendet, man läßt erkalten und neutralisirt mit Salzsäure. Darauf bringt man die Masse in kochendes Wasser und filtrirt. Auf diese Weise scheiden sich harzige Verunreinigungen ab, während das benzylirte Violett als Chlorhydrat in Lösung bleibt. Letzteres wird dann durch Kochsalz ausgefällt. Die Mutterlaugen, welche noch ein wenig Farbstoff enthalten, werden mit Kalk gefällt. Der Niederschlag wird in Salzsäure aufgenommen und das lösliche Chlorhydrat ebenfalls durch Kochsalz gefällt.

## Chlorbenzyl.

Die Herstellung dieses Körpers geschieht im Großen genau so wie im Kleinen. Wurkz (l. c.) beschreibt dieselbe folgendermaßen:

Die Steingutapparate, in denen das Chlor mittelst Salzsäure und Braunstein entwickelt wird, stehen in einem Wasserbade. Bleiröhren leiten das Chlor in große Glasballons, welche das Toluol enthalten, und welche sich in einer concentrirten Chlorcalciumlösung befinden. Dieses Bad erhitzt man so, daß das Toluol im Sieden erhalten wird. Das Ende der Zuleitungsröhre besteht aus Glas und mündet in kleiner Entfernung unter der Oberfläche des Toluols. Die Reaction vollzieht sich auf diese Weise hauptsächlich in der Dampfathmosphäre des Ballons. — Die Dämpfe werden durch eine Rückflußschlange aus Steingut condensirt. Das entweichende Chlormwasserstoffgas wird in Wasser aufgefangen.

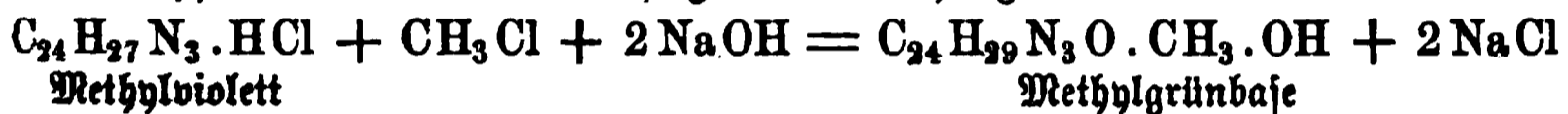
Das erhaltene Benzylchlorid wird schließlich mit Wasser gewaschen, dem eine kleine Menge Alkali zugesetzt ist.

<sup>1)</sup> Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles. Paris, G. Masson, Editeur 1876.

Es ist klar, daß das so bereitete Product kein reines Benzylchlorid sein kann, vielmehr sicherlich auch höher gechlorte Verbindungen, vielleicht auch noch unangegriffenes Toluol enthalten muß (s. Benzotrichlorid, S. 697).

## Methylgrün.

Wie S. 527 berichtet, hat man seit Jahren bei der Fabrication des Grün aus Methylviolett das theure Jodmethyl durch das viel wohlfeilere Methylnitrat ersetzt. Trotz der außerordentlichen Explodirbarkeit dieses Körpers ist die, auf seiner Anwendung beruhende Fabricationsmethode geraume Zeit hindurch die herrschende gewesen. Aber die nicht zu leugnende Gefahr, welche mit dieser verbunden war, ließ doch die Auffindung eines weniger bedenklichen Verfahrens sehr erwünscht erscheinen. Ein solches ist nun in der That von den Genfer Fabricanten Monnet und Reverdin<sup>1)</sup> entdeckt und in praktischen Betrieb gesetzt worden. Es beruht auf der Anwendung von Chlormethyl an Stelle des Methylnitrates. Ersteres wirkt bei Gegenwart eines Alkalis in alkoholischer Lösung auf das Methylviolett im Sinne der folgenden Gleichung ein:



Das Chlormethyl wenden die Erfinder im condensirten Zustande an. Ein sehr sinnreich construirter Apparat gestattet, genau die erforderliche Menge desselben zur Wirkung gelangen zu lassen. Das Methylviolett wird in Methylalkohol gelöst und befindet sich in einem Autoklaven. Letzterer steht in einem Wasserbade, welches nach Bedürfniß zum Heizen oder zum Kühlen verwendet werden kann. Nachdem die erforderliche Menge Chlormethyl eingeführt ist, welche sich sogleich in dem Methylalkohol löst, wird das Wasserbad auf 95° erwärmt, und eine Stunde auf dieser Temperatur erhalten. Der Druck im Autoklaven steigt dadurch auf 4 bis 5 Atmosphären. Nach Beendigung der Reaction kühlt man mit kaltem Wasser, läßt den überschüssigen Druck heraus und scheidet die Base des noch vorhandenen Violetts durch ein Alkali ab. Die filtrirte Lösung der Grünbase wird darauf mit einer Säure und einem Zinksalz versetzt, um das Zinkdoppelsalz zu bilden, und darauf der Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt.

Den angewendeten Apparat zeigt Fig. 76 (a. f. S.)<sup>2)</sup>. A stellt den zur Bereitung des Chlormethyls aus Methylalkohol und Salzsäure dienenden Autoklaven dar. Derselbe steht in dem Kasten E, in welchem durch den Hahn F eintretender Dampf circulirt (s. die Herstellung von Chlormethyl, S. 609). G ist ein Manometer; H der Hahn, durch welchen das gasförmig entwickelte Chlormethyl entweicht. — Wird fertig gekauftes Chlormethyl verwendet, so ist der Autoklav A selbstverständlich durch das, das comprimirte Gas enthaltende Gefäß zu ersetzen. B ist ein Recipient, welcher zur Aufnahme des überdestillirenden Chlorürs bestimmt ist. Durch den im Autoklaven entwickelten Druck wird letzteres in dem

<sup>1)</sup> Monit scientif. (3) VIII., 124. — <sup>2)</sup> Nach einer Skizze, welche auf freundliche Vermittelung des Herrn Dr. Rölting von Herrn Monnet in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt wurde.

kalten Recipienten condensirt. *D* ist eine, nach Art der Wasserstandsgläser mit dem Innern von *B* in Communication gesetzte Glasröhre, an welcher der Stand des flüssigen Chlormethyls beobachtet werden kann. Die Umwandlung des Violett in Grün erfolgt in dem Autoklaven *C*. Dieser ist mit einer, durch die Transmiffion *L* gedrehten Nührvorrichtung versehen. Die Communication mit dem Reservoir *B* ist durch das Rohr *Q* hergestellt, dessen Fortsetzung *N* bis auf den Boden von *C* reicht. *P* ist eine kleine Verschlußschraube, welche zum Ablassen des Druckes nach Beendigung der Reaction und vor der Entleerung des Autoklaven dient. — Letzterer steht in dem Wasserbade *R*, welches durch Dampfzufluß von *K* aus geheizt und durch den beweglichen Dedel *M* derart verschlossen werden kann, daß es den ganzen Autoklaven während der Reaction umhüllt.

Ist *B* mit Chlormethyl gefüllt und soll die Grünbildung vor sich gehen, so wird, während die Verbindung zwischen *A* und *B* gesperrt ist, die zwischen *B* und *C* hergestellt. Es destillirt dann Chlormethyl von *B* nach *C* über. An der Abnahme des Niveaus in *B*, welche in der Röhre *D* beobachtet werden kann, urtheilt man die Menge

des übergegangenen Chloräthers und schließt den Hahn *J*, sobald die für den Proceß erforderliche Quantität in *C* eingetreten ist.

Das Verfahren ist in der Fabrik der genannten Firma (P. Monnet u. Co. in La Plaine bei Genf) seit dem Jahre 1874 in Betrieb. Läßt man das Chlor-methyl statt auf Methylviolett auf Kosanilin einwirken, so erhält man das Hofmann-Violett. Wie Chlormethyl lassen sich auch die Chlorätre anderer Alkoholradikale verwenden.

Uebrigens hat das Methylgrün seit ungefähr einem Jahre einen sehr gefährlichen Gegner an dem Malachit- oder Bittermandelölgrün (S. 691) bekommen, und es dürfte wahrscheinlich bald von diesem verdrängt sein.

### Kosanilinblau.

Für die Fabrication der feineren Anilinblau ist man in der letzten Zeit immer mehr dahin gelangt, die freie Kosanilinbase anzuwenden, und die Phenylirung unter dem Einfluß einer relativ nicht bedeutenden Menge Benzoesäure vorzunehmen. Nach den Mittheilungen von Wurg<sup>1)</sup> wird der Proceß in der großen Fabrik von A. Poirrier in Paris in Rührgefäßen von 250 Litern Inhalt ausgeführt, welche im Oelbade erhitzt werden. Die Beschickung besteht aus 20 kg krystallisirtem, bräunlich gefärbtem Kosanilin; ferner, je nach der zu erzielenden Nuance, 4 bis 8 kg Anilin<sup>2)</sup> und ungefähr 10 Proc. krystallisirter Benzoesäure. Man erhitzt auf 180°. Während der Operation entweicht eine gewisse Menge Anilin und wird in einer Rührschlange verdichtet. Je nach der Menge des angewandten Anilins und der Dauer der Operation erhält man eine Mischung von Mono-, Di- und Triphenylkosanilin, von denen bekanntlich das erstere die rötheste, das letztere die am reinsten blaue Färbung giebt. Um den Fortgang der Reaction zu beurtheilen, nimmt der Arbeiter von Zeit zu Zeit eine Probe, welche er auf einen Teller neben einen „Typus“ bringt, worauf beide mit Alkohol benetzt werden und die Nuancen der Lösungen leicht verglichen werden können. Nachdem die Operation beendet ist, muß die Wirkung der Wärme sofort unterbrochen werden; der Kessel wird zu diesem Behufe durch einen Kran aus dem Bade gehoben und neben ein großes Gefäß niedergelassen, welches den zähflüssigen Inhalt des Kessels aufnehmen soll. Derselbe wird durch Luftdruck herüber getrieben und unter Umrühren mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche das noch vorhandene Anilin auflöst, das Blau aber zurückläßt. Letzteres bringt man auf Filzfilter und wäscht es mit kochendem Wasser, dem eine kleine Menge Salzsäure hinzugefügt ist. Hierdurch werden die letzten Reste salzsauren Anilins und grau gefärbter Verunreinigungen entfernt. Das in den verschiedenen wässerigen Lösungen als Chlorhydrat enthaltene Anilin wird durch Destillation mit Kalk wiedergewonnen.

<sup>1)</sup> Wurg, Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles, Paris 1876. Masson, Editeur. — <sup>2)</sup> Diese Menge bleibt weit hinter der theoretischen zurück, während doch ein Ueberschuß erforderlich ist. Die Angabe scheint irrig zu sein. S. das folgende.

Wesentlich von der vorstehenden Darstellung weichen die Fabricationsdetails ab, welche kürzlich (C. E. <sup>1)</sup>) mitgetheilt hat. Nach denselben soll zur Bereitung des ganz feinen grünlichigen Spiritusblau ein sehr bedeutender Ueberschuß von Anilin unbedingt erforderlich sein. Es werden z. B. 25 kg Kosanilin, 250 kg Anilin und 3 kg Benzoësäure in einem mit Condensationsvorrichtung versehenen und im Luftbade erhitzten Kessel in 2 bis 3 Stunden auf die Siedetemperatur des Anilins gebracht und dann circa 6 Stunden auf derselben erhalten. Das Feuer wird so regulirt, daß während der angegebenen Zeit etwa 25 bis 35 kg Anilin überdestilliren. Vortheilhaft sei es, nicht von vornherein die ganze Menge der Benzoësäure in den Kessel zu geben, sondern  $\frac{1}{7}$  bis  $\frac{1}{6}$  zurückzuhalten, um es nachzuschütten, sobald der Siedepunkt des Anilins erreicht ist. Das übergegangene Anilin wird selbstverständlich wiedergewonnen, das entwickelte Ammoniak aber in der Regel verloren gegeben. — Der Fortgang der Operation wird auch hier durch Vergleichung der Nuance mit einem Typus in alkoholischer Lösung beurtheilt; man darf aber hier, da der Kessel unbeweglich ist, nicht das Ende des Processes abwarten, sondern muß das Feuer etwas früher entfernen, da sonst durch die verlängerte Einwirkung des Anilins das Blau theilweise wieder zerstört und in seinen Eigenschaften geschädigt werden würde. — Die weitere Behandlung entspricht im wesentlichen der Darstellung von Wurk. Bei der Behandlung mit Salzsäure wird ein Theil der Benzoësäure ausgefällt; derselbe schwimmt oben, er wird abgehoben, gesammelt und kann wieder benutzt werden. Außerdem scheiden die sauren Lösungen auch noch ein wenig Blau von geringerer Qualität ab.

Ganz besondere Sorgfalt ist auf die Fällungsapparate zu verwenden, wenn man ein gleichmäßig fein vertheiltes Blau erzielen will. Dazu gehören nach der Beschreibung von C. E. wesentlich drei Gefäße von entsprechenden Dimensionen: Zunächst eine gut ausgebleite Blüte A (Fig. 77) von gegen 800 Liter Inhalt, versehen mit geeignetem Rührwerk (ebenfalls verbleit); ferner mit einer, unter dem Bleiboden liegenden, mit dem Dampfahh *b* verbundenen Dampfsschlange, um die Massen, deren rasche Filtration etwa verhindert wurde, warm halten zu können. Die Fällungsblüte befindet sich auf einem geräumigen, etwa 3 m hohen Boden, unter dem sich, eine Staffel tiefer, die Filterblüte F befindet. Diese besteht aus einem, dem Heißwassertrichter der Laboratorien entsprechenden Apparat. Ein großer oder mehrere kleine fächerartige Bleitrichter, oben beckenartig erweitert und mit einem viellöcherigen Boden versehen, sind so eingesetzt, daß der obere Theil von warmem Wasser umspült wird. In dieselben wird ein starkes Wollstofffiltertuch eingelegt, und am Rande oben durch einen Ring festgehalten. — Man kann zweckmäßig auch die Bleitrichter so aufsetzen, daß man die Filtration noch durch Absaugen mittelst einer Luftpumpe beschleunigen kann.

Nach beendigtem Schmelzproceß läßt man mittelst des Druckrohres *a*, welches vom Schmelzkessel in die Fällungsblüte führt, die anilinhaltige Lösung, besonders anfangs, nur in dünnem Strahle laufen, während für dauerndes und kräftiges Umrühren gesorgt ist. Doch wird das Blau nur in dem erwünschten

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journ. 230, 162, 241, 342.

Grade feiner Vertheilung erhalten, wenn es sich in so stark überschüssiger Anilinlösung befindet, wie in dem besprochenen Falle, wo das Verhältniß etwa 1 : 7 ist. In allen anderen Fällen — und bei der Darstellung weniger feiner Producte setzt man die Schmelzen mit weniger Anilin an — soll man bröcklige bis  
Fig. 77.

Klumpige Fällungen erhalten, die selbst durch wiederholtes Auskochen mit Salzsäure und durch Mahlen im trocknen Zustande nicht die erwünschte, locker pulverförmige Beschaffenheit gewinnen.

Das zunächst auf dem Filter verbleibende Blau bildet bei gelungener Fällung einen äußerst feinkörnigen Schlamm, welcher durch hydraulische Pressen von der Mutterlauge befreit, darauf in der Fällungsblütte nochmals mit dem gleichen Gewicht Salzsäure digerirt, mit genügend viel Wasser abermals filtrirt und vollständig ausgewaschen wird. Die Masse wird dann auf Trockenblechen bei einer Temperatur von 60° getrocknet. Man erhält sie so als ein staubiges, braungrünliches Pulver. — Die Ausbeute soll bei guter Leitung der Operation 40 bis 43 kg an feinem Blau und 2 bis 4 kg Rückstandsblau (f. o.) betragen, während nach der Rechnung die verarbeiteten 25 kg Rosanilin 44,3 kg liefern sollten. Hat man mit weniger Anilin gearbeitet, so muß man, um dennoch das Blau in fein vertheiltem Zustande zu gewinnen, die auf 50° abgekühlte Schmelze

in das gleiche Gewicht, 90 procent. Alkohol einfließen lassen, mit Salzsäure fällen, nach völligem Erkalten filtriren und erst mit Alkohol und Salzsäure, schließlich mit Wasser nachwaschen. Das so erhaltene Blau steht zwar dem obigen nicht nach; aber man hat Verlust an Farbstoff und Alkohol (3 bis 4 kg per Kilogramm Blau) und endlich muß man einen besonderen Apparat zur Wiedergewinnung des Alkohols in Gang halten.

Bei vollkommen gutem Ausgangsmaterial und richtiger Leitung der Operation bedarf das Product keiner weiteren Reinigung.

Für die Bereitung der rötheren Blau geht man, statt vom freien Kosanilin, vom Fuchsin aus und verwendet einen viel geringeren Ueberschuß an Anilin. Statt der Benzoësäure wird gewöhnlich essigsäures, seltener benzoësäures Natrium verwendet. Das Acetat muß rein und wasserfrei sein; man schmilzt das krystallisirte Salz in emaillirten Kesseln über freiem Feuer bis kein Wasser mehr entweicht und das Salz als trockene poröse Masse zurückbleibt.

Die Nuancen und Abstufungen, welche im Handel verlangt werden, direct in der Schmelze zu erzeugen, ist nur bei Bedarf einer Specialität anzurathen; man erreicht gewünschte Varietäten besser und leichter durch geeignete Mischungen fertiger Präparate.

Beispielsweise werden folgende Verhältnisse eingehalten:

Nr. 1	1	Thl. Fuchsin,	0,25	Thl. Natriumacetat,	5	Thl. Anilin v. Sdp. 180 bis 183°	
"	2	"	"	0,25	"	"	"
"	3	"	"	0,25	"	"	"
"	4	"	"	1,00 <sup>1)</sup>	"	"	"

Die Producte der drei ersten Ansätze sollen als völlig trisubstituirte Kosaniline aufzufassen sein; trotzdem unterscheiden sich alle vier durch zunehmend rothen Ton. Nr. 2 und 3 pflegte man früher Parmablau (Parme) zu nennen. Beim Arbeiten nach 4 erhält man mono- und disubstituirte Producte von fast violetterem Ton und bedeutend stärkerer Löslichkeit in Alkohol als in den anderen Fällen.

Die angeführte Abhandlung enthält schließlich noch Details über die Herstellung der wasserlöslichen Blau.

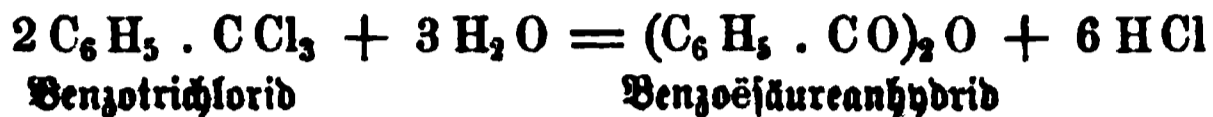
Was die für die Fabrication des Kosanilinblau dienende Benzoësäure betrifft, so wird dieselbe wohl noch in überwiegender Menge aus dem Harn der Pflanzenfresser dargestellt. Andererseits wurden auch mannigfache Versuche angestellt, sie aus Derivaten des Toluols zu gewinnen. Petri<sup>2)</sup> fand bei Versuchen im Kleinen, daß man ein günstiges Resultat erhält, wenn man 100 Thle. Benzylchlorid, 300 Thle. Salpetersäure von 35° B. und 200 Thle. Wasser 10 Stunden am Rückflußkühler kocht, bis der Geruch nach Bittermandelöl und Benzylchlorid verschwunden ist und die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Masse von Benzoësäure ohne Öeltropfen erstarrt. Auch Rab<sup>3)</sup> erhielt bei der Oxydation von Benzylchlorid mittelst Chromsäuremischung oder Salpetersäure im

<sup>1)</sup> Im krystallisirten Zustande. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 1275. — <sup>3)</sup> Dingler's polyt. Journ. 231, 538.



Kleinen befriedigende Resultate, fand dieselben aber im Großen nicht bestätigt.

Ähnlich ging es mit Versuchen, die Benzoesäure durch Umsetzung von Benzotrichlorid mit Wasser zu erhalten,  $C_6H_5 \cdot CCl_3 + 2H_2O = C_6H_5 \cdot COOH + 3HCl$ . Die Reaction verläuft bei Anwendung von reinem Benzotrichlorid glatt; aber die an anderer Stelle (S. 698) geschilderte Schwierigkeit, solches im regelmäßigen Großbetriebe herzustellen, nöthigte auch diesen Weg zu verlassen. — Jenßen<sup>1)</sup> zerlegt das Benzotrichlorid durch Vermischen mit einer Schwefelsäure, welche die für die folgende Reaction erforderliche Menge Wasser enthält:



Um Benzoesäure zu gewinnen, gießt man entweder das Reactionproduct in Wasser, oder wendet eine wasserhaltigere Schwefelsäure an. — Man erwärmt während der Operation auf 30°. — Dieses Verfahren leidet jedenfalls an demselben Uebelstande wie das vorher erwähnte. Vielleicht könnte man eher daran denken, die Benzoesäure aus dem neuerdings zur Darstellung des Bittermandelölgrün im Großen bereiteten Benzaldehyd (S. 699) zu gewinnen.

Die aus Benzotrichlorid erhaltene, auf nassem Wege und durch Sublimation gereinigte Benzoesäure sublimirt und krystallisirt aus Wasser nicht in den schönen, spießigen Krystallen der Harnbenzoesäure, sondern erscheint als eine sehr leichte, aus größeren und kleineren Blättchen bestehende Krystallmasse. Sie erstarrt ferner nach dem Schmelzen nicht zu den großspießigen, krystallinischen Kuchen, sondern zeigt mehr ein körniges Gefüge. Den erhaltenen Salzlösungen der künstlichen Benzoesäure haftet ein eigenthümlich bitterer Geschmack an, welcher wahrscheinlich von der Beimischung geschlorter Benzoesäure und anderer Stoffe herrührt. Damit hängt es wohl zusammen, daß erfahrene Anilinfabrikanten die Harnbenzoesäure dem künstlichen Product vorziehen. — Will man ein gut krystallisirendes Product erhalten, so muß man die letztere noch einer Reinigung mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat unterwerfen.

## Diphenylaminblau.

Die Fabrication der, aus dem Diphenylamin und seinen Homologen entstehenden blauen Farbstoffe (s. S. 271, 317, 471, 612, 622) hat in neuerer Zeit mannigfache Erweiterungen erfahren. Insbesondere ist sie auch ausgedehnt worden auf die tertiären Basen, welche durch Einführung von Alkoholradicalen in

<sup>1)</sup> Chem. Industr. 1879, 293. Deutsch. Pat. 6685, 30. Oct. 1878.

den Imidrest des Diphenylamins entstehen, sowie auf die Sulfosäuren des Diphenylamins. Die folgenden Angaben darüber sind dem bereits mehrfach citirten Werke von Wurk entnommen.

### Sulfosäuren des Diphenylamins.

Die englische Schwefelsäure wirkt nur langsam auf Diphenylamin ein. Viel energischer ist die Reaction, wenn man eine Mischung von englischer Schwefelsäure 66° B. mit rauchender Schwefelsäure anwendet. In diesem Falle bildet sich eine Mischung von Mono- und Disulfosäure, welche um so reicher an der letzteren ist, je mehr die rauchende Schwefelsäure in der angewandten Mischung überwiegt. Eine kleine Menge Diphenylamin bleibt unangegriffen. — Will man die Sulfonirung ohne Anwendung der rauchenden Säure bewerkstelligen; so erhitzt man drei Theile Diphenylamin mit zwei Theilen Schwefelsäure von 66° B. etwa zwölf Stunden lang auf 130 bis 140°. Das Reactionproduct wird in kochendem Wasser gelöst, darauf durch Bariumcarbonat die überschüssige Schwefelsäure abgeschieden und die beiden Sulfosäuren in Bariumsalze übergeführt. Sie können durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit getrennt werden; das Bariumsalz der Monosulfosäure ist viel schwerer löslich als das der Disulfosäure (s. S. 613).

Um die Monosulfosäure zu isoliren, zerlegt man das Bariumsalz durch die gerade erforderliche Menge Schwefelsäure, filtrirt und verdampft zur Trockne. Sie hinterbleibt als weiße, krystallinische Masse, welche sich an der Luft, besonders beim Erhitzen bläut. Durch Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum oder durch Krystallisation aus Alkohol erhält man sie farblos.

Wird die Diphenylaminmonosulfosäure mit schwacher Salzsäure auf 275° erhitzt, so zerfällt sie in Schwefelsäure und Diphenylamin.

Die Diphenylamindisulfosäure ist weniger beständig als die vorige und schwer farblos zu erhalten.

Beide Sulfosäuren, ebenso wie die aus den Alkylderivaten des Diphenylamins erhaltenen, geben durch Oxydation schwarze und violette Farben, welche durch Färberei oder Druck direct auf der Faser erzeugt werden können.

### Methyldiphenylamin.

Zur Darstellung dieser Base dient die im Princip bereits angegebene Methode von Girard (S. 622): Behandlung des Diphenylamins mit einer Mischung von Salzsäure und Holzgeist. Sie hat den Vortheil, schon bei relativ niedriger Temperatur und Druck zu verlaufen.

In einen Autoklaven aus emaillirtem Gußeisen von etwa 300 Liter Inhalt, welcher einen Druck von 40 bis 50 Atmosphären erträgt, bringt man:

- 100 kg Diphenylamin,
- 68 „ Salzsäure, specif. Gew. 1,2,
- 24 „ Methylalkohol.

Man erhitzt im Oelbade acht bis zehn Stunden lang auf 200 bis 250°, wobei der Druck nicht über zehn Atmosphären steigt. Nach Beendigung der Reaction läßt man erkalten, gießt den Inhalt des Autoklaven in ein Gefäß aus Steingut oder emaillirtem Gußeisen und fügt heiße Natronlauge hinzu. Darauf hebt man das abgeschiedene, rohe Methyl-diphenylamin ab und destillirt es. Das so erhaltene Product enthält noch unverändertes Diphenylamin und geht zwischen 290 bis 300° über. Zur Reinigung wird es mit seinem gleichen Gewicht concentrirter Salzsäure behandelt, erforderlichen Falles unter leichtem Erwärmen. Beim Erkalten scheidet sich dann das salzsaure Diphenylamin im krystallisirten Zustande ab. Man filtrirt es ab und fügt zum Filtrate sein fünfzehnfaches Volumen Wasser. Hierdurch wird das salzsaure Methyl-diphenylamin zerlegt, die Base wird unlöslich abgeschieden und durch Decantation gewonnen. Man wäscht sie mit schwach alkalischem Wasser und rectificirt sie schließlich. Auf diese Weise wird das Methyl-diphenylamin als fast farblose Flüssigkeit erhalten, welche zwischen 282 bis 286° übergeht.

Methyl-diphenylamin und Amyl-diphenylamin werden analog dem vorigen bereitet, für die Erzeugung des letzteren bedarf es einer etwas höheren Temperatur. — Benzyl-diphenylamin erhält man leicht durch Einwirkung von Chlorbenzyl auf Diphenylamin.

Unterwirft man die hier aufgeführten Basen dem Drydationsverfahren, welches das Methylviolett liefert, d. h. wenn man sie mit Sand, einem Kupfersalz und Kochsalz gemischt, zehn bis zwölf Stunden in einem auf 80 bis 100° erwärmten Raume läßt, so erhält man in Wasser unlösliche Farbstoffe, welche nur mit Hilfe von Alkohol gelöst und gereinigt werden können. Wegen der Kostspieligkeit dieses Reinigungsverfahrens hat man von diesem Drydationsmodus abgesehen.

### Fabrikation der Diphenylaminblau.

Der aus Diphenylamin bereitete blaue Farbstoff ist, ebenso wie der durch Phenylirung des Rosanilins erhaltene, unlöslich in Wasser. Er eignet sich nur für die Seidenfärberei, und überdies war sein Verbrauch beschränkt, theils wegen des hohen Preises, theils wegen der Unmöglichkeit, seinen etwas grünlichen Farbenton zu nuanciren. Heute hat die Fabrikation der Diphenylaminblau eine bedeutende Ausdehnung gewonnen in Folge der Herstellung der wasserlöslichen Sulfosäuren, und ferner, weil man die Nuance variiren kann, indem man das Diphenylamin durch seine Alkyl-derivate ersetzt.

Die Fabrikation der alkohollöslichen Diphenylaminblau mittelst  $C_2Cl_6$  ist in diesem Werke (S. 473) bereits ausführlich beschrieben. Wie bereits angeführt, kann man sie auch erhalten durch Einwirkung von Kupfersalzen auf Diphenylamin und die analogen Basen. — Ferner durch Einwirkung von Oxalsäure auf Diphenylamin und seine Alkyl-derivate. — Willm und Girard<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journ. 221, 192.

stellen den Farbstoff dar durch Erhitzen von Formyl- oder Acetyldiphenylamin mit Oxalsäure auf 110 bis 120°.

Im praktischen Betriebe scheint jetzt nur der Oxalsäureproceß zu sein, und zwar wird, nach einer freundlichen Privatmittheilung des Herrn Dr. Nöling, die Reaction bei einer Temperatur von 110 bis 120° bewirkt. Nach dem Auswaschen der überschüssigen Oxalsäure wird mit Benzol ausgekocht, um unzersetztes Diphenylamin und andere farblose Körper, wie Diphenyloramid, Diphenylformamid zu entfernen; darauf der zurückgebliebene Farbstoff nach bereits angegebenen Methoden gereinigt.

Nach Willm und Girard wird beispielsweise 1 kg Formodiphenylamin mit 2 kg Oxalsäure 20 bis 24 Stunden in einer gußeisernen, emailirten Retorte auf 110 bis 120° erhitzt. Die Masse wird sodann in Benzin gegossen, der ungelöste Rückstand nach dem Decantiren durch kochendes Wasser von anhangender Oxalsäure befreit, getrocknet und in starkem Weingeist gelöst. Die alkoholische Lösung wird mit schwacher Kalilauge erwärmt, die nunmehr rothbraune Flüssigkeit filtrirt, mit concentrirter Salzsäure ausgefällt und der Niederschlag ausgewaschen. — Auch aus Methyl-, Benzoldiphenylamin zc. und schließlich aus dem Diphenylamin selbst kann man durch Erhitzen mit getrockneter Oxalsäure, oder auch mit Citronensäure, Weinsäure zc. entsprechende blaue Farbstoffe erhalten.

Die nach einer dieser Methoden erhaltenen Farbstoffe können in wasserlösliche Sulfosäuren übergeführt werden. Sie brauchen zu diesem Zwecke nur bei Temperaturen zwischen 40 und 120°, je nach den zu erhaltenden Verbindungen, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt zu werden.

Direct erhält man wasserlösliches Diphenylaminblau, indem man in einer emailirten gußeisernen Retorte ein Theil Diphenylaminsulfosäure und zwei Theile gewöhnliche Oxalsäure nicht über 130° erhitzt. Nach 18 bis 20 Stunden läßt man erkalten, nimmt die Masse mit kochendem Wasser auf und neutralisirt mit Ammoniak. Nach dem Erkalten filtrirt man von etwa vorhandenen unlöslichen Substanzen ab; ferner von einem weißen, krystallinischen Körper und etwas regenerirtem Diphenylamin. — Zu dem Filtrate giebt man dann Schwefelsäure, um den, in sauren Flüssigkeiten unlöslichen Farbstoff, von den unangegriffen gebliebenen Sulfosäuren zu trennen, welche sehr löslich sind. Man sammelt den blauen Niederschlag auf Filtern, wäscht ihn mit angesäuertem Wasser und löst ihn dann durch genaue Neutralisation mit Ammoniak, Natron oder Kalk. Die Lösung wird zur Trodne verdampft und der Rückstand pulverisirt.

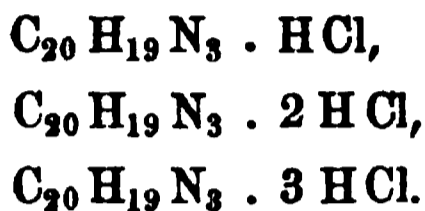
Die von der Oxalsäure nicht angegriffenen Sulfosäuren werden wieder von Neuem verwendet. Zu diesem Zwecke neutralisirt man die Lösung, welche sie enthält, mit Bariumcarbonat, filtrirt und scheidet das Barium durch Schwefelsäure ab, indem man zugleich die Sulfosäuren in Freiheit setzt.

Für die Seidenfärberei dient gewöhnlich das Ammoniumsalz, für Wolle das Natrium- und für Baumwolle das Calciumsalz.

Einfacher erhält man die wasserlöslichen Diphenylaminblau, indem man das Rohproduct der Einwirkung von Oxalsäure auf Diphenylamin mit Schwefelsäure behandelt.

Ueber die Constitution des Rosanilins und der von ihm abgeleiteten Farbstoffe.

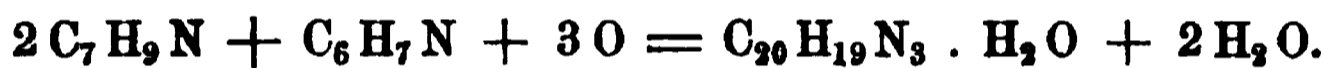
Wie bereits früher (Bolley, S. 294) dargelegt, hatten die Arbeiten A. W. Hofmann's gezeigt, daß dem Rosanilin die Formel  $C_{20}H_{19}N_3 \cdot H_2O$  zukommt. Dasselbe ist eine dreisäurige Basis, welche z. B. mit Salzsäure die folgenden drei Salze bilden kann:



Die einfach sauren Salze sind die beständigsten, und bilden die als Fuchsin, Anilinroth u. bezeichneten Farbstoffe.

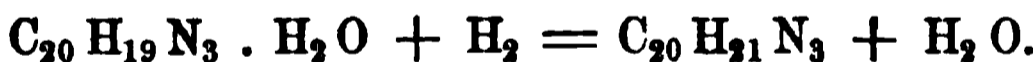
Von den weiteren Ergebnissen der Untersuchung seien hier die folgenden hervorgehoben:

Das Rosanilin bildet sich nicht aus reinem Anilin, sondern nur aus einer Mischung desselben mit Toluidin, wie sie in dem zur Fabrication verwendeten „Rothöl“ vorhanden ist, nach der Gleichung:



Die freie Basis ist farblos; das in ihr enthaltene Molekül  $H_2O$  läßt sich nicht ohne Zersetzung der Substanz abspalten.

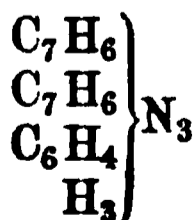
Durch Reductionsmittel werden die Rosanilinsalze in die farblosen Leukanilinsalze verwandelt, deren Basis die Formel  $C_{20}H_{21}N_3$  besitzt, und aus dem Rosanilin nach folgender Gleichung entsteht:



Wie das Rosanilin, ist auch das Leukanilin eine dreisäurige Basis, aber im Gegensatz zu jenem sind bei ihm die Salze mit drei Aeq. Säure am beständigsten, z. B.  $C_{20}H_{21}N_3 : 3HCl$ .

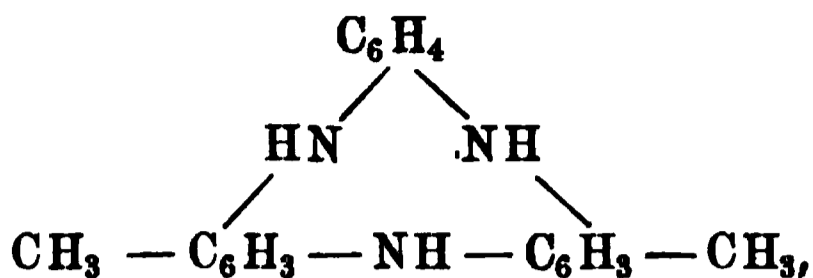
Die Leukanilinsalze werden durch Oxydationsmittel wieder in Rosanilinsalze übergeführt; der Sauerstoff der Luft bewirkt diese Oxydation nur sehr schwierig und unvollkommen (vielleicht gar nicht).

Von den im Rosanilin enthaltenen Wasserstoffatomen lassen sich drei nach einander durch Alkoholradicale ersetzen, wodurch die als blaue und violette Farbstoffe benutzten phenylirten, äthylirten und methylirten Rosanilinsalze entstehen. Dieser Umstand führte Hofmann dazu, die wasserfrei gedachte Basis als ein Triamin von der Formel:



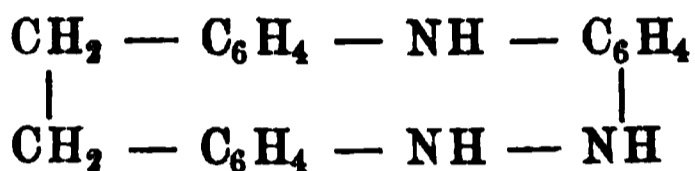
zu betrachten.

Retul6<sup>1)</sup> gab dann die folgende Formel als Ausdruck für die Bindungsweise der Atome im Rosanilinmolekül:



wonach die drei aromatischen Kerne durch die drei Amidgruppen zusammengehalten werden. Dabei giebt er schon der Möglichkeit Ausdruck, es könnten vielleicht auch die beiden Methylgruppen für den Zusammenhang des Moleküls eine wesentliche Rolle spielen.

Die letztere Auffassung brachte C. Liebermann<sup>2)</sup> im Jahre 1872 in der Formel



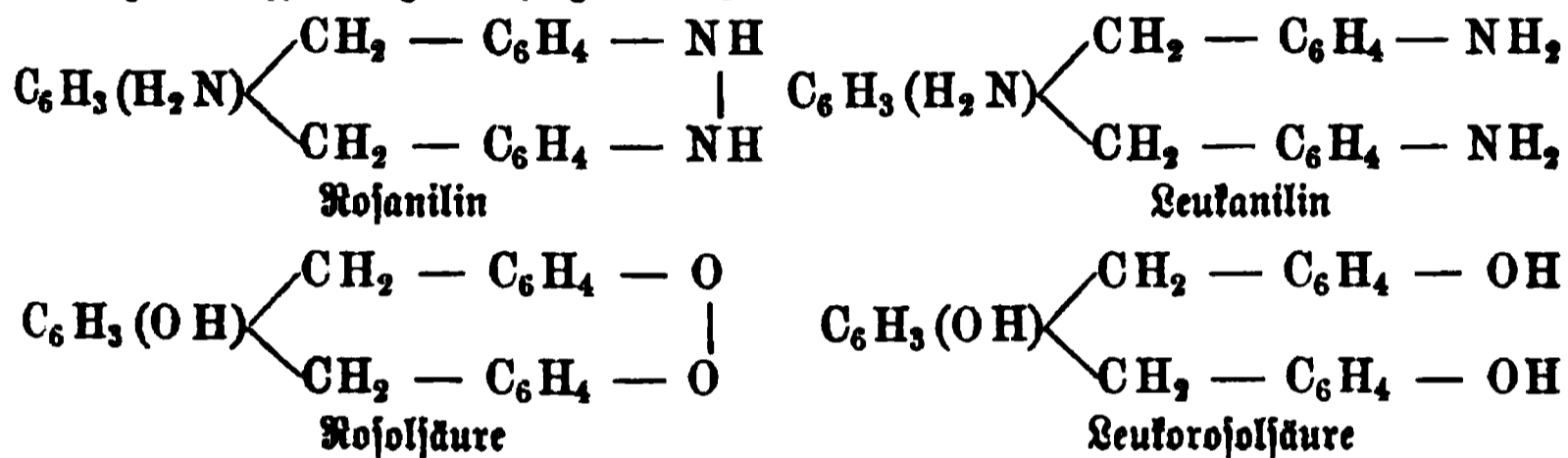
zum Ausdruck, in welcher zwei Stickstoffatome die Bindungsweise der Hydrazogrube zeigen, der Stickstoff aber ferner noch den Zusammenhang zwischen dem Benzolreste einerseits und den Toluolresten andererseits bedingt.

Inzwischen war es Caro und Wanklyn<sup>3)</sup> 1866 gelungen, das Rosanilin in eine Diazoverbindung<sup>4)</sup> überzuführen, und durch Zersetzen der letzteren mit Wasser eine der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$  entsprechende Rosolsäure zu gewinnen. Dadurch offenbarte sich ein naher Zusammenhang zwischen diesen beiden Farbstoffen, welcher noch deutlicher hervortrat, als Caro<sup>5)</sup> weiter zeigte, daß zwischen der Bildung beider die vollkommenste Analogie herrsche. Wie man Rosanilin nicht durch Oxydation von reinem Anilin, sondern nur von einer Mischung desselben mit Toluidin bereiten kann, so wird aus reinem Phenol und Schwefelsäure keine Rosolsäure erhalten, wohl aber bei Anwendung einer Mischung von Phenol und Kresol. In beiden Fällen muß also gleichzeitig ein Benzol- und ein Toluolderivat vorhanden sein; will man die Farbstoffe aus reinen Benzolderivaten erhalten, so muß ein Körper zugesetzt werden, der den Kohlenstoff in der Form wie die Fettkörper enthält. Diese Rolle kann bei der Fuchsinherstellung aus reinem Anilin z. B. der Chlorkohlenstoff übernehmen; bei der üblichen Darstellung der Rosolsäure fällt sie der Oxalsäure zu.

Die Umwandlung des Rosanilins in Rosolsäure fand ihr Gegenstück in der Ueberführung des, der Rosolsäure nahe stehenden Urins in Rosanilin, welche Dale und Schorlemmer durch Einwirkung von Ammoniak herbeiführten (s. Rosolsäure zc.).

<sup>1)</sup> Retul6, Lehrbuch der organ. Chemie, II, 672. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1872, 146. — <sup>3)</sup> Jahresber. d. Chem. 1866, 584. — <sup>4)</sup> Die Reaction war bereits früher von A. W. Hofmann beobachtet, aber nicht näher erforscht worden; Vogel führte sie 1865 (Dingler's polyt. Journ. 177, 320) zur Entdeckung eines gelben Farbstoffes, des Zinalins. — <sup>5)</sup> Zeitschr. f. Chemie 1866, 563.

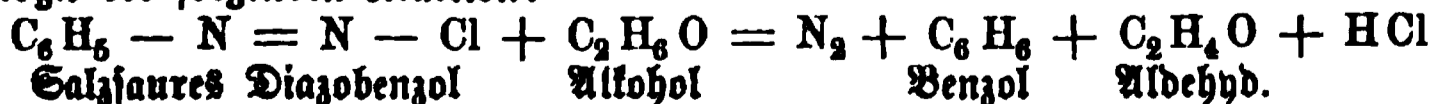
Die Rosolsäure wurde dann später von Gräbe und Caro<sup>1)</sup> einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Sie fanden, daß dieselbe leicht zwei Atome Wasserstoff aufnimmt, und sich dabei in eine farblose Verbindung, die Hydro- oder Leutorosolsäure,  $C_{20}H_{18}O_3$ , verwandelt, welche zur Rosolsäure in derselben Beziehung steht wie Leutanilin zum Rosanilin. In der Leutorosolsäure konnten sie drei Atome Wasserstoff durch Acetyl ersetzen; dieselbe enthält demnach drei Hydroxylgruppen. Die Rosolsäure dagegen läßt sich nicht glatt acetyliren. Dieser Umstand, wie das Verhalten bei der Reduction veranlaßten Gräbe und Caro, die Rosolsäure als eine chinonartige Verbindung zu betrachten. Die Thatsache aber, daß das Reductionsproduct die drei Sauerstoffatome in Form von Hydroxylgruppen enthält, schließt die Möglichkeit aus, daß in ihm, also auch in der Rosolsäure, der Sauerstoff die Bindung der Kohlenstoffgruppen im Molecul vermittelt. Diese müssen vielmehr in directer Verbindung mit einander stehen, und die Rosolsäure also von einem Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{18}$  abzuleiten sein. — Wegen des nahen Zusammenhanges zwischen Rosolsäure und Rosanilin muß nun aber dieses offenbar von demselben Kohlenwasserstoff deriviren, und so kamen Gräbe und Caro zur Aufstellung der folgenden Formeln:



Die Darstellung des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffes  $C_{20}H_{18}$  gelang Gräbe und Caro nicht. Aus Rosolsäure entsteht beim Erhitzen mit Zinkstaub wesentlich nur Benzol, und ebenso wenig ist er aus der Diazoverbindung des Rosanilins durch Alkohol zu erhalten.

Die Lösung dieser Aufgabe gelang 1876 E. und D. Fischer<sup>2)</sup>, indem sie statt vom Diazoranilin von der Diazoverbindung des Leutanilins ausgingen. Diese liefert, mit Alkohol zersetzt, in normaler Weise unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Aldehyd einen, bei  $59^\circ$  schmelzenden Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{18}$ <sup>3)</sup>. Die Constitution dieses Körpers, welcher später als ein Toluyl-diphenylmethan erkannt wurde, blieb zunächst noch unentschieden. Doch stellten die genannten Forscher in Folge dieses Resultates, sowie ferner auf Grund ihrer Untersuchung der Diazoverbindung des Hydrochanrosanilins für das Rosanilin und Leutanilin die Formeln  $C_{20}H_{13}(NH_2)_3$  und  $C_{20}H_{15}(NH_2)_3$  auf. Erst die weiteren Arbeiten E. und D. Fischer's<sup>4)</sup> brachten aber die Frage nach der Constitution des Rosanilins zum definitiven Abschlusse.

1) Liebig's Annalen 179, 186. — 2) Ber. d. d. Chem. Ges. IX, 891. — 3) Nach Analogie der folgenden Reaction:



— 4) Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 195, 612, 1079, 1598. — Liebig's Annalen 194, 242.

Diese knüpfen theilweise an die Beobachtungen Rosenstiehl's an, welcher schon im Jahre 1869 gezeigt hatte (Volley, S. 306), daß aus Anilin und den isomeren Toluidinen drei isomere Rosaniline erzeugt werden können: 1) aus 2 Mol. Paratoluidin und 1 Mol. Anilin; 2) aus 2 Mol. Orthotoluidin (sogenanntem Pseudotoluidin) und 1 Mol. Anilin; 3) aus 1 Mol. Paratoluidin, 1 Mol. Orthotoluidin und 1 Mol. Anilin. Letzteres ist nach einer neueren Arbeit Rosenstiehl's <sup>1)</sup> in den meisten Fuchsinen des Handels enthalten; doch entsteht auch Roth aus reinem Orthotoluidin, wobei ein Theil der Base vorher in Anilin verwandelt wird.

Da E. und D. Fischer den Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{18}$  aus einem Handelsfuchsin erhalten hatten, so schien es ihnen in Folge der von Rosenstiehl ermittelten Thatsachen von Wichtigkeit, zur Darstellung jenes ein einheitliches Product zu verwenden, und sie bereiteten daher ein Rosanilin aus Anilin und vollkommen reinem Paratoluidin. Dieses wurde ganz wie in den früheren Versuchen in Leukanilin übergeführt, sodann in das Diazoleukanilin und aus diesem schließlich mittelst Alkohol der Kohlenwasserstoff erhalten. Der so gewonnene Körper war nun aber mit dem aus dem Handelsfuchsin bereiteten keineswegs identisch: er schmolz bei  $93^{\circ}$  und zeigte die Zusammensetzung  $C_{19}H_{16}$ . Er war somit ein niederes Homologes des Körpers  $C_{20}H_{18}$ , und wurde mit dem bereits bekannten Triphenylmethan,  $CH(C_6H_5)_3$ , identificirt.

Durch Nitrirung und darauf folgende Amidirung ließ sich dieser Kohlenwasserstoff wieder in eine Basis,  $CH(C_6H_4 \cdot NH_2)_3 = C_{19}H_{19}N_3$ , zurückverwandeln, welche vollkommen mit dem Leukanilin übereinstimmte, aus dem der Kohlenwasserstoff erhalten worden war, und die sich durch Oxydation leicht in das entsprechende Rosanilin überführen ließ. — Der, aus dem käuflichen Fuchsin erhaltene, bei  $59^{\circ}$  schmelzende Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{18}$  lieferte bei gleicher Behandlung ebenfalls Rosanilin zurück; die beiden, aus den Kohlenwasserstoffen  $C_{19}H_{16}$  und  $C_{20}H_{18}$  bereiteten Farbstoffe waren aber unter einander verschieden.

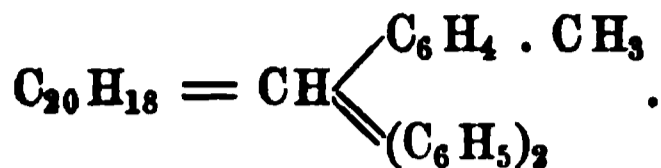
E. und D. Fischer haben den aus dem Triphenylmethan stammenden Farbstoff, den sie zuerst durch Oxydation einer Mischung von Anilin und Paratoluidin erhalten hatten, eben wegen dieser Bildung als Pararosanilin bezeichnet; den Namen Rosanilin behielten sie für den Hauptbestandtheil des Handelsproductes bei, und sie kamen nach ihren ersten Arbeiten zu folgenden Schlüssen:

1. Aus Anilin und den verschiedenen Toluidinen können nicht nur isomere (Rosenstiehl), sondern auch homologe Rosaniline entstehen. Das einfachste Rosanilin (Pararosanilin) hat die Formel  $C_{19}H_{17}N_3$  und wird erhalten durch Oxydation eines Gemenges von Paratoluidin und Anilin; der aus Orthotoluidin und Anilin entstehende Farbstoff, welcher den größten Theil des gewöhnlichen käuflichen Fuchsin bildet, scheint im Wesentlichen das nächst höhere Homologe zu sein und die bisher angenommene, von A. W. Hofmann aufgestellte Formel  $C_{20}H_{19}N_3$  zu haben.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1876, 441. — Dingler's polyt. Journ. 222, 87.



2. Die Muttersubstanz der Rosanilingruppe ist das Triphenylmethan, und die verschiedenen Leukaniline sind Triamidoderivate dieses Kohlenwasserstoffes oder seiner Homologen. Eines der letzteren ist das bei 59° schmelzende, aus künstlichem Fuchsin erhaltene Tolylbiphenylmethan,



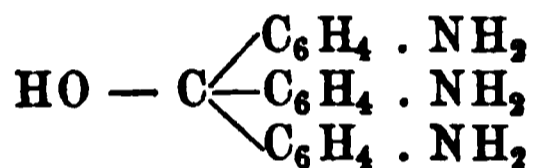
Das Pararosanilin selbst leiteten sie anfänglich nicht vom Triphenylmethan ab, sondern von einem andern Kohlenwasserstoffe, dem Diphenylphenylmethan,  $C_6H_4 = C = (C_6H_5)_2$ , eine Auffassung, welche indessen bald wieder aufgegeben werden mußte.

Das Trinitrotriphenylmethan,  $CH(C_6H_4 \cdot NO_2)_3$ , ließ sich nämlich durch Oxydation mittelst Chromsäure in Trinitrotriphenylcarbinol,

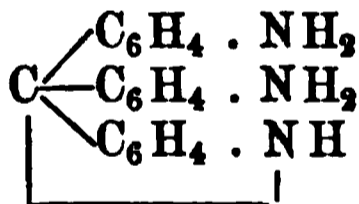


überführen, und aus diesem entsteht durch Reduction mit Zinkstaub Pararosanilin. Ein Ueberschuß des Reductionsmittels verwandelt das letztere selbstverständlich in Paraleukanilin.

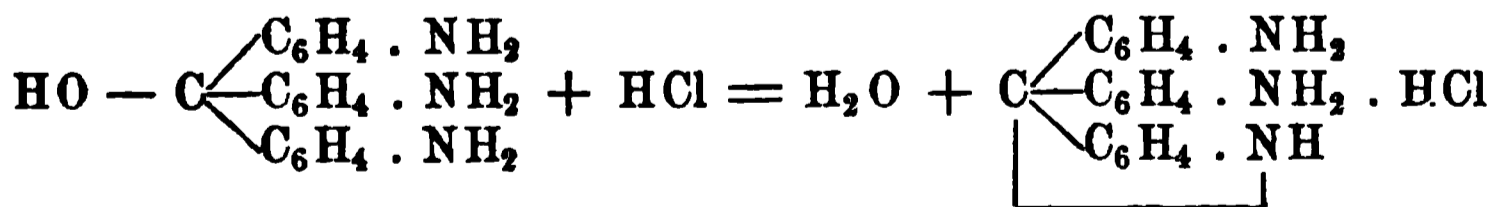
Das Pararosanilin ist hiernach Triamidotriphenylcarbinol:



Das Wassermolecul, welches mit dem freien Rosanilin verbunden ist und sich nicht ohne Zerstörung des letzteren entfernen läßt, gehört nach dieser Auffassung zur Constitution der Basis. Denkt man sich diese wasserfrei, so erscheint sie als ein inneres Anhydrid des Triamidotriphenylcarbinols:

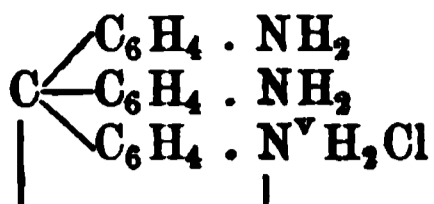


Diese Formel der Basis muß auch in den Salzen des Rosanilins angenommen werden: das Triamidotriphenylcarbinol spaltet bei Einwirkung von Säuren Wasser ab, und die Salzbildung findet z. B. im Sinne folgender Gleichung statt:

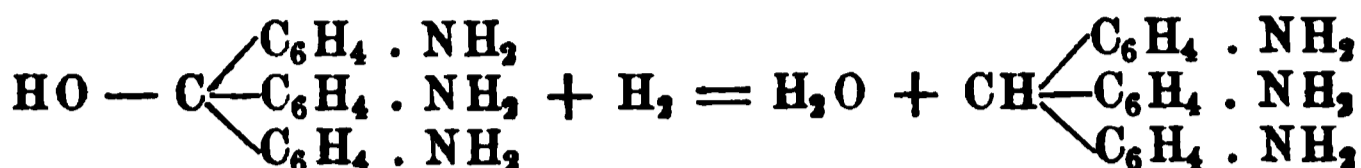


Die Salzbildung erfolgt hier selbstverständlich, wie bei allen Stickstoffbasen, dadurch, daß der dreiwertige Stickstoff in fünfwerthigen übergeht. Fragt man sich wohl, welches von den drei im Rosanilinmolecul enthaltenen Stickstoffatomen in dieser Weise die Bildung der am meisten beständigsten Salze mit einem Äquivalent Säure vermittelt, so ist es am wahrscheinlichsten, daß diese Rolle dem mit

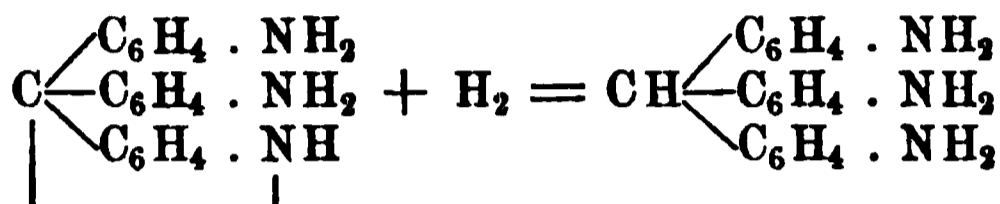
dem Methan Kohlenstoff verbundenen Stickstoffatome zufällt<sup>1)</sup>. Die Formel des Chlorhydrats wäre dann beispielsweise folgendermaßen zu schreiben:



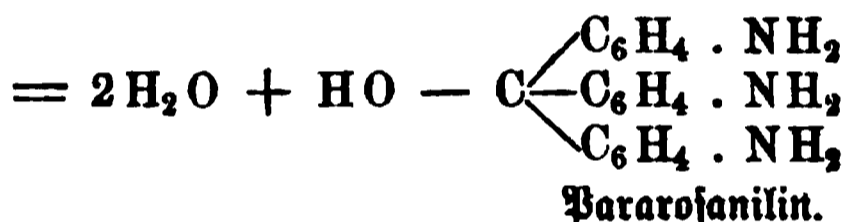
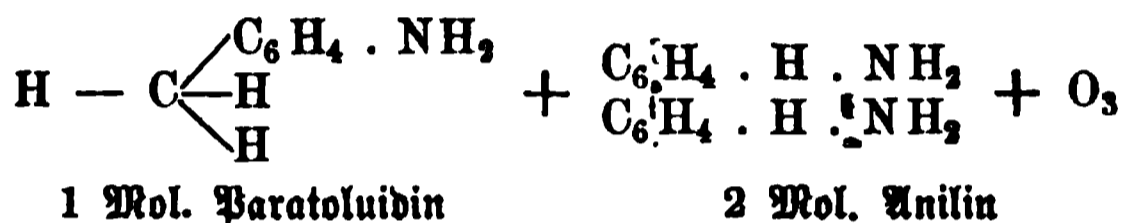
Die Leukanilinbildung erfolgt nach der Gleichung:



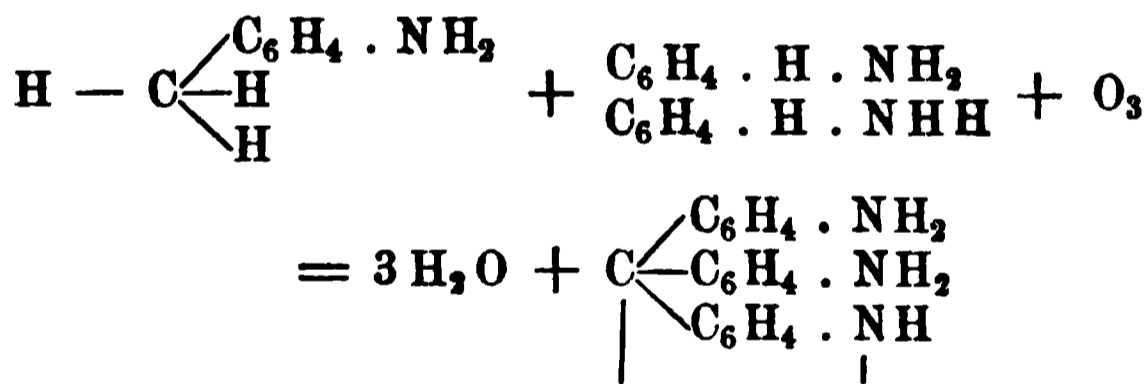
oder:



Die Bildung des Pararosanilins aus Anilin und Paratoluidin versinnlicht ferner die folgende Gleichung, in welcher die der Oxydation unterliegenden Wasserstoffatome durch ihre besondere Stellung hervorgehoben sind:

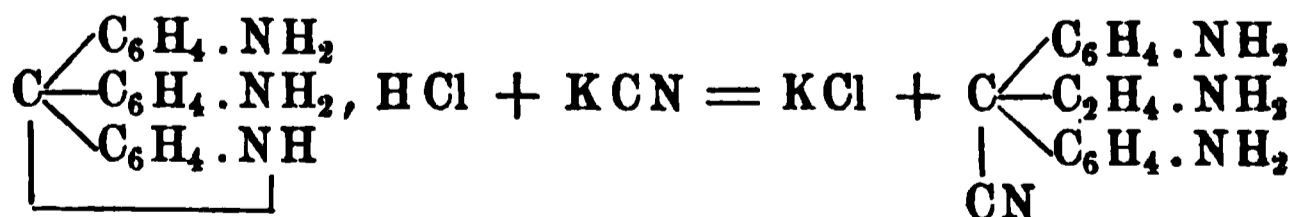


oder:



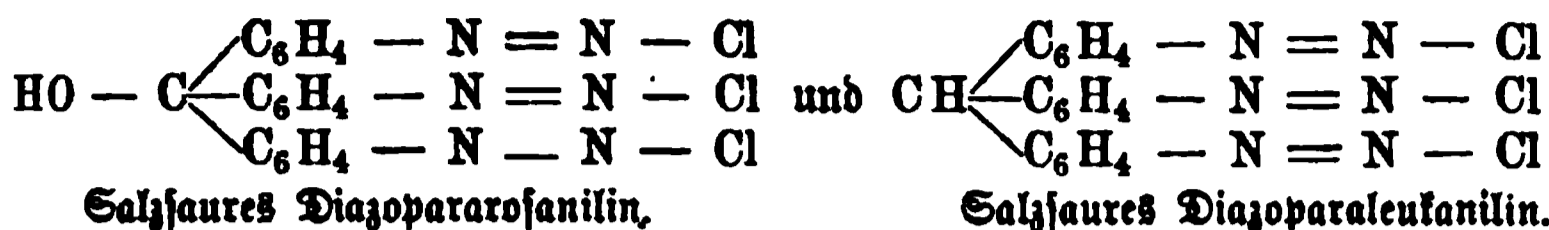
Die mit dem Rosanilin in nächster Beziehung stehenden Verbindungen werden in ihrer Constitution und Bildungsweise durch die folgenden Formeln ausgedrückt, welche sich auf die Pararosanilinderivate beziehen.

Das Hydrochanrosanilin (Bolley, S. 298):

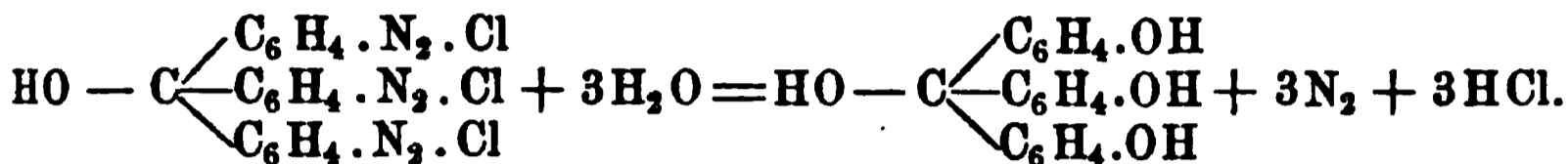


<sup>1)</sup> E. und D. Fischer, Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 2348. Auf neuere Speculationen von Rosenstiehl (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] 33, 342. Chem. Centralbl. 1880, 309), welcher beispielsweise für das salzsaure Rosanilin die Formel  $\text{Cl} - \text{C} \equiv (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_3$  aufstellt, kann hier nur verwiesen werden.

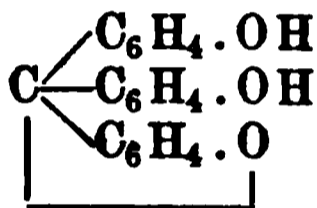
Die Salze des Diazopararosanilins und des Diazoparaleukanilins sind beispielsweise:



Die Umwandlung des ersteren in die entsprechende Rosolsäure (Pararosolsäure, Aurin) geschieht dann in ganz normaler Weise:

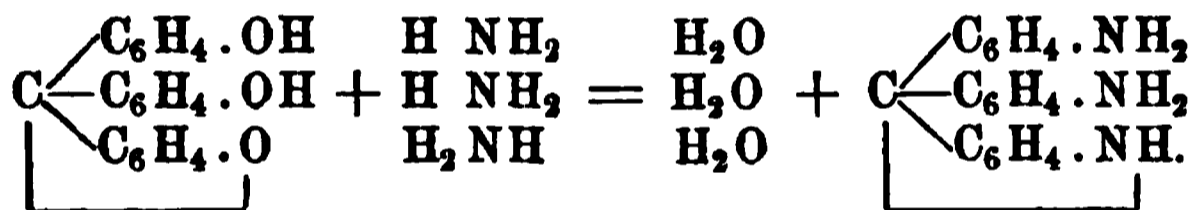


Das so zunächst entstehende Trioxyltriphenylcarbinol ist jedoch für sich nicht beständig, sondern geht, wie das Rosanilin bei der Salzbildung, durch Wasserabspaltung in das Anhydrid:



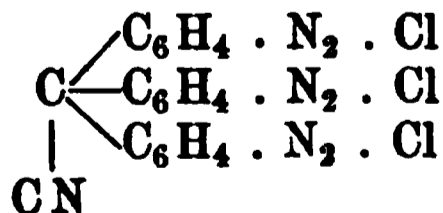
über.

Die Ueberführung des Aurins in Pararosanilin findet ihren Ausdruck in folgender Gleichung:



Die angegebene Constitutionsformel des Diazopararosanilins erklärt auch die Thatsache, daß aus dieser Verbindung durch Einwirkung von Alkohol der dem Pararosanilin zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff nicht erhalten werden konnte. Man sollte hier vielmehr die Bildung von Triphenylcarbinol erwarten. Es scheint aber unter dem Einflusse des Alkohols eine complicirtere Reaction — vielleicht die Bildung von Aethern — einzutreten, welche nicht genau erforscht worden ist.

Die salzsaure Diazoverbindung des Hydrocyanpararosanilins erhält selbstverständlich die Formel:



Sie führt in ganz gleicher Weise, wie das Diazopararosanilin, zu einer Hydrocyanpararosolsäure.

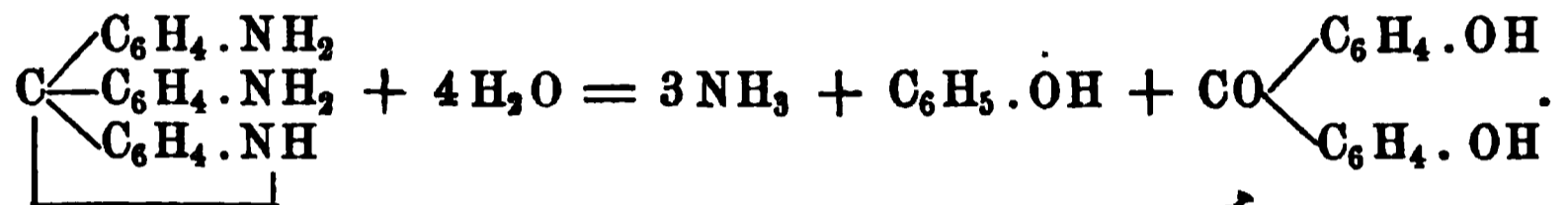
Die einzige Thatsache, welche anscheinend mit der von E. und D. Fischer dem Pararosanilin beigelegten Formel im Widerspruche steht, ist eine Beobachtung

von Rosenstiehl<sup>1)</sup>, wonach das Pararosanilin bei der Spaltung mit Jodwasserstoffsäure (s. Volley, S. 306) auf 1 Thl. Anilin etwas mehr als 2 Thle. Paratoluidin liefert, während man nach der Formel  $C_{19}H_{17}N_3$  das gerade Gegentheil erwarten sollte. E. und D. Fischer weisen dem gegenüber darauf hin, daß der Verlauf jener Reaction nach den eigenen Angaben Rosenstiehl's kein glatter sei, und daß daher die von ihm erhaltenen Resultate mehr das Spiel des Zufalls zu sein scheinen, jedenfalls für die Entscheidung der Rosanilinfrage nicht in Betracht kommen können.

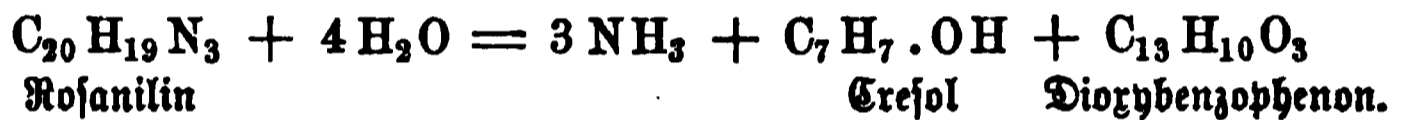
Eine einfache Erklärung findet durch die jetzt angenommene Constitutionsformel eine Reaction, welche Liebermann zuerst am Rosanilin<sup>2)</sup>, später auch am Pararosanilin<sup>3)</sup> beobachtete. Sie besteht in der Einwirkung von Wasser auf die genannten Farbbasen bei höherer Temperatur und liefert in beiden Fällen

Dioxybenzophenon,  $CO \begin{cases} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH \end{cases}$ . Sie erfolgt beim Pararosanilin nach

der Gleichung:

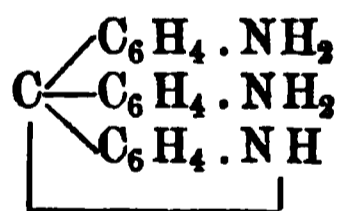


Beim Rosanilin bildet sich an Stelle des Phenols vermuthlich Cresol:

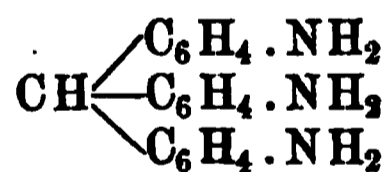


Ein ganz analoges Verhalten zeigt das Xurin beim Erhitzen mit Wasser (s. u.).

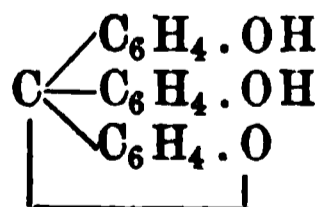
Nach diesen Auseinandersetzungen wird es passend erscheinen, durch die folgenden Formeln zur Anschauung zu bringen, wie sich nach den vorgetragenen Ansichten der Zusammenhang zwischen der Rosanilin- und der Rosolsäuregruppe darstellt:



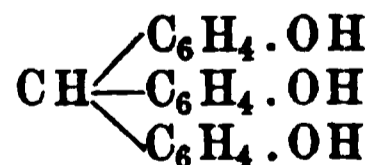
Pararosanilin  
(in den Salzen)



Paraleutanilin



Pararosolsäure (Xurin)

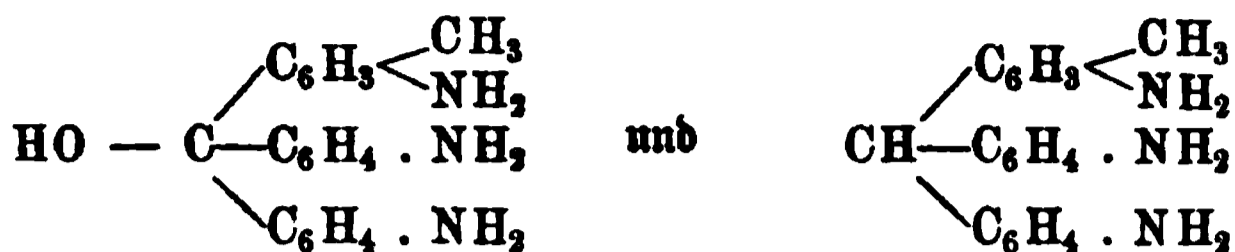


Paraleuforosolsäure (Leutaurin)

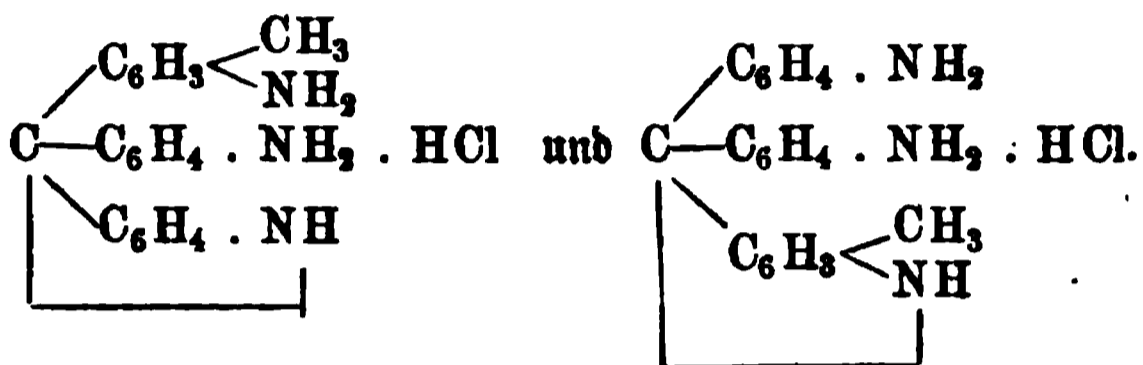
Das eigentliche Rosanilin,  $C_{20}H_{19}N_3$ , und die zugehörige Leutobase,  $C_{20}C_{21}N_3$ , erhalten natürlich dem Pararosanilin und Paraleutanilin entsprechende Formeln;

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 442. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1872, 144; 1873, 951. — <sup>3)</sup> Ibid. 1878, 1434.

das Rosanilin ist Triamidotolylbiphenylcarbinol; Leukanilin aber Triamidotolylbiphenylmethan:



Welche der Amidogruppen bei der Bildung der Salze dieses Rosanilins an der Wasserabspaltung theilhaftig ist, ob die mit dem Toluolreste, oder eine der mit Benzolresten verbundenen, ist einstweilen unentschieden, und es stehen daher beispielsweise für das Monochlorhydrat die beiden folgenden Formeln zur Wahl:



Da bei der fabrikmäßigen Darstellung des Rosanilins ein Toluidin verwendet wird, welches aus einer Mischung der Para- und der Orthobase besteht, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, daß das technische Product Pararosanilin und Rosanilin gemischt enthält. Nach Hofmann's Analysen, sowie wegen der Uebersührung des Handelsfuchsin in  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ , ist anzunehmen, daß das höhere Homologe überwiegt. Eine kleine Beimengung von Pararosanilin ist aber bei so complicirten Verbindungen durch die Analyse nicht zu entdecken. Ebenso werden natürlich alle, aus dem technischen Rosanilin bereiteten Körper (s. u.) neben Rosanilinderivaten auch kleine Mengen von Pararosanilinabkömmlingen enthalten. Im Ganzen aber werden die Angaben Hofmann's über die Eigenschaften der Rosanilinsalze auch für reine Tolylbiphenylmethanderivate ihre Gültigkeit behalten.

Die Azo- und Hydrocyanverbindungen des Rosanilins und Leukanilins erklären sich selbstverständlich in ganz analoger Weise wie die des Pararosanilins und Paraleukanilins, und ferner sind die Beziehungen zwischen Rosanilin und Rosolsäure genau die gleichen wie die zwischen Pararosanilin und Pararosolsäure. Uebrigens ist die Frage nach der Constitution des Rosanilins, welches den Hauptbestandtheil des Handelsfuchsin bildet, insbesondere welche Stellung in ihm die Amidgruppen zu der Methylgruppe und zu dem die aromatischen Reste zusammenhaltenden Kohlenstoffatom einnehmen, noch keineswegs erledigt. Nach Rosenstiehl<sup>1)</sup> entsteht dieses Rosanilin aus einem Gemenge von Anilin, von Ortho- und Paratoluidin, wonach es am wahrscheinlichsten erschiene, daß  $\text{CH}_3$  und  $\text{NH}_2$  die Ortho-,  $\text{CH} -$  aber zu den Amidgruppen die Parastellung einnimmt (?). (S. darüber auch weiter unten.)

Die Natur der höheren Homologen des Rosanilins, als welche man wahrscheinlich die von Coupier und Rosenstiehl unter dem Namen Toluidin- und Xylidinroth beschriebenen Farbstoffe zu betrachten hat, ist vorläufig noch

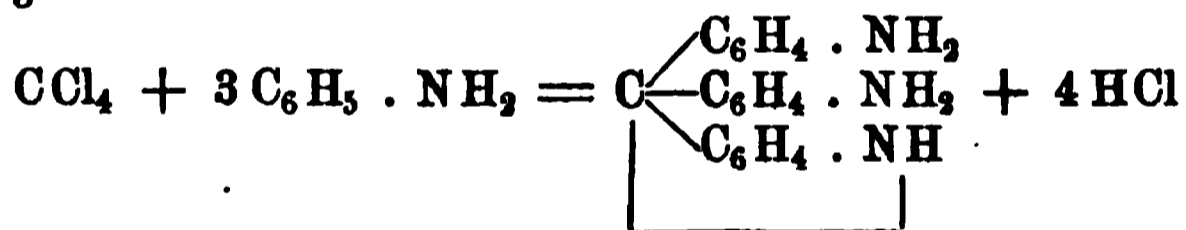
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 381.

unbestimmt, da selbst die empirische Zusammensetzung dieser Producte noch unbekannt ist.

Nachdem so die Constitution der Rosaniline aufgeklärt war, haben E. und D. Fischer die complicirten Vorgänge, welche im Fabrikbetriebe zur Herstellung dieser Producte dienen, beleuchtet. Bei allen Processen, welche auf der Oxydation eines Gemenges von Anilin und Toluidin beruhen, findet offenbar zuerst die Oxydation der Methylgruppe eines Toluidinmolecülles statt. Die auffallende Thatsache, daß der Kohlenstoffcomplex des Toluidins bei diesem Prozesse leichter als die Amidogruppe oxydirt wird, glauben sie durch den Umstand erklären zu können, daß letztere durch die Anlagerung der zur Oxydation verwandten Säuren oder Salze in Folge der Bildung von Doppelverbindungen geschützt sei. Dieser Vortheil wird jedoch offenbar selbst bei der sorgfältigsten Ueberwachung der Fuchsinmelze im Fabrikbetriebe nur theilweise erreicht.

Die Entstehung der zahlreichen Nebenproducte, des Violanilins, Mauvanilins und Chrysoluidins, welche höchst wahrscheinlich zur Klasse der Azoverbindungen gehören, mithin zum Rosanilin in keiner Beziehung stehen, ist die Folge der gleichzeitig mit der Triphenylmethanbildung verlaufenden Oxydation der Amidogruppen. Der letztere Proceß überwiegt, wenn Anilin allein, ohne die Gegenwart von Toluidin oxydirt wird, z. B. bei der Einwirkung von Nitrobenzol auf reines Anilin, welche zur Darstellung des sogenannten Azodiphenylblaus führt (s. d.).

Wesentlich verschieden von den durch Oxydation eingeleiteten Synthesen ist die Reaction, durch welche A. W. Hofmann das Rosanilin entdeckte, die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Anilin. Die Verkettung der drei Anilinmolecüle zu einem Triphenylmethanabkömmlinge erfolgt hier jedenfalls durch den Kohlenstoff des  $\text{CCl}_4$  und führt unter Salzsäureabspaltung vermuthlich nach der Gleichung:



zum Pararosanilin.

Ueber die Bildung von Pararosanilinderivaten aus Diamidotriphenylmethanabkömmlingen siehe weiter unten (S. 701).

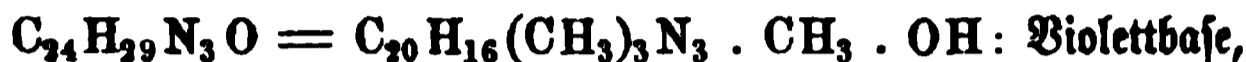
Die dargelegten Ansichten E. und D. Fischer's sind in vollkommener Uebereinstimmung mit Betrachtungen über die Constitution der Körper der Rosanilingruppe, welche Caro und Gräbe<sup>1)</sup> veröffentlicht haben.

Hinsichtlich der methyilirten, äthylirten und phenylirten Derivate des Rosanilins unterscheiden E. und D. Fischer zwischen denjenigen Producten, welche aus dem technischen Fuchsin bereitet werden, und den auf anderem Wege erhaltenen (z. B. das Methylviolett). Die ersteren leiten sich hauptsächlich von dem eigentlichen Rosanilin ab, sind also Derivate des Tolyldiphenylmethans; die letzteren dagegen vom Pararosanilin und also in letzter Instanz vom Triphenylmethan.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1116.

1. Pararosanilinderivate.

Methylviolett und Methylgrün. Das durch Oxydation des Dimethylanilins erhaltene Violett ist von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> einer sehr eingehenden Untersuchung unterworfen worden. Er erklärte es auf Grund derselben für identisch mit dem durch Methylierung des Rosanilins erhaltenen Farbstoff, und stellte für die von ihm analysirten Verbindungen die folgenden Formeln auf:



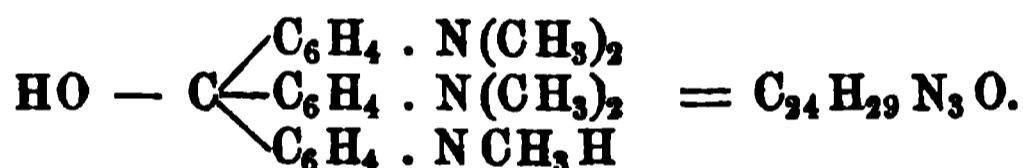
Ferner hatte Hofmann noch einige Nitrate und eine Leutoverbindung analysirt; für letztere ließ er die Wahl zwischen den beiden Formeln



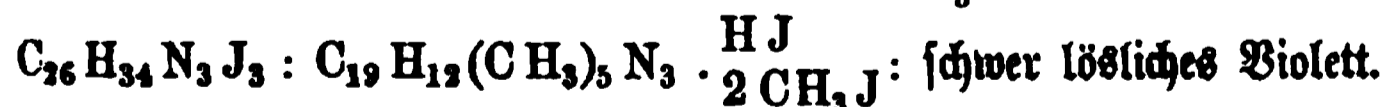
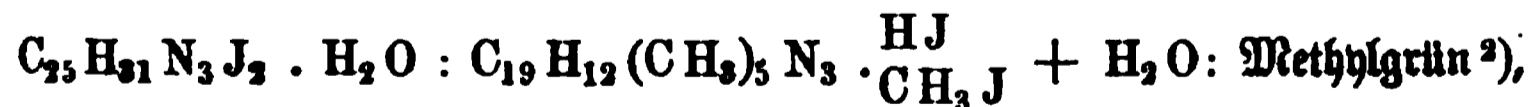
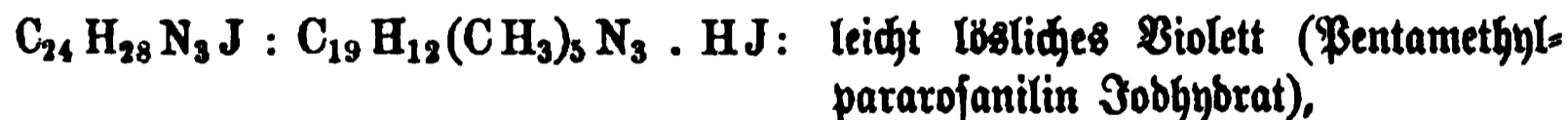
oder



Alle diese Verbindungen fand er vollkommen identisch mit den aus Rosanilin erhaltenen. Trotzdem müssen sie nach den neueren Untersuchungen als Abkömmlinge des Pararosanilins betrachtet werden. Die Base des Methylvioletts erscheint als das Pentamethylderivat des letzteren:



Die empirische Formel dieses Körpers stimmt, wie man sieht, vollkommen mit der von Hofmann für die Violettbase ermittelten Zusammensetzung, und die Constitution des Methylvioletts und seiner Derivate findet ihren Ausdruck nunmehr in den folgenden Formeln:

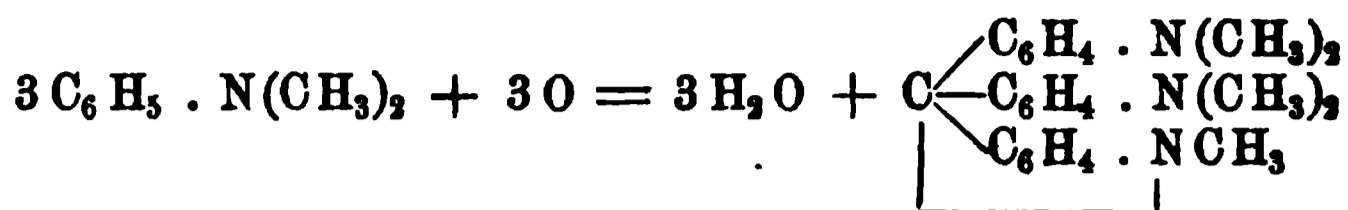


Die Leutoverbindung wird dann, unter Annahme der ersten Hofmann'schen Formel, für welche auch die analytischen Daten sprechen:



<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1873, 352. — <sup>2)</sup> An Stelle des Jodmethyls kann selbstverständlich auch Chlormethyl u. a., an Stelle des HJ, HCl u. treten.

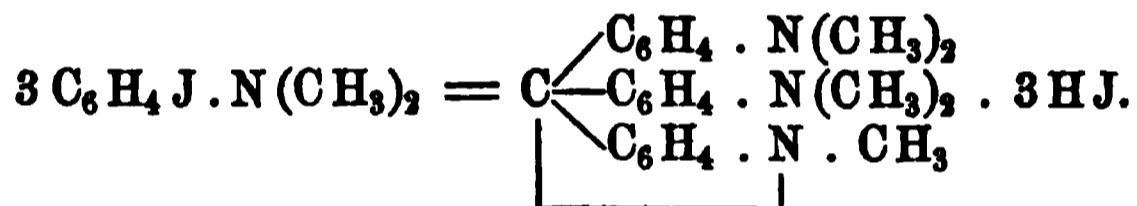
Die Bildung des Methylvioletts erfolgt nach der Ansicht von Caro und Gräbe im Sinn der folgenden Gleichung:



wonach also eine von den sechs Methylgruppen der drei Dimethylanilinmoleküle ihren Wasserstoff durch Oxidation verlieren und dann die Verkettung der drei Benzolreste bewirken würde. E. und D. Fischer dagegen glauben, daß bei der Oxidation aus einem Theil des Dimethylanilins die Methylgruppen losgelöst werden (worauf die von Girard<sup>1)</sup> beobachtete Entstehung von Anilin hindeute) und daß diese in der zweiten Phase der Reaction, nach vorhergegangener Oxidation, die Verkettung dreier anderer Moleküle Dimethylanilin zu einer Triphenylmethangruppe bewirken.

Einige andere Bildungsweisen des Methylvioletts, welche mit der aufgestellten Constitutionsformel in vollkommener Uebereinstimmung sind, resp. dieselbe bestätigen, mögen hier kurz erwähnt werden.

Weber<sup>2)</sup> fand, daß das Joddimethylanilin wenig über seinen Schmelzpunkt 79° erhitzt, sich in einen violetten Farbstoff verwandelt, welcher allem Anscheine nach das Trijodhydrat des Methylvioletts ist. Unter der Annahme, daß dem wirklich so sei, ergibt sich die folgende Bildungsgleichung:



Brunner und Brandenburg<sup>3)</sup> beobachteten, daß Dimethylanilin durch Erhitzen mit Brom auf 120° in Methylviolett verwandelt wird. Man könnte glauben, daß diese Reaction der vorigen genau entspricht, indem das Brom zuerst bromirend wirkt und das gebildete Bromdimethylanilin sich dann in gleicher Weise zerlegt, wie die Jodverbindung. Allein das Bromdimethylanilin ist ein sehr beständiger Körper, der sich sogar unverändert destilliren läßt; das Brom scheint daher einfach als Oxidationsmittel zu fungiren. Uebrigens wirkt ein Theil desselben noch bromirend auf den gebildeten Farbstoff, und das Product der Reaction ist das Tribromhydrat eines Monobrommethylvioletts:

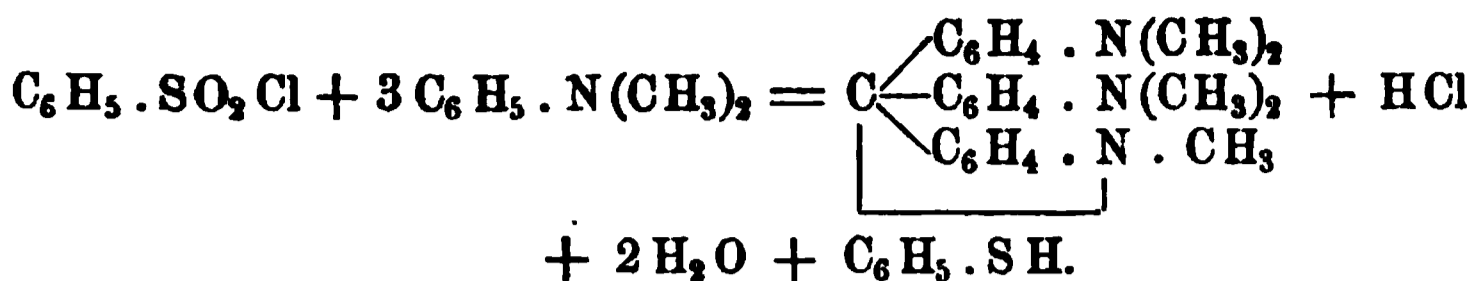


Auffallender Weise entsteht bei der Bereitung des Violetts aus Dimethylanilin und Brom als Nebenproduct Naphthalin.

Eine weitere Bildungsweise des Methylvioletts besteht in der Einwirkung von 1 Mol. Benzolsulfochlorid auf 3 Mol. Dimethylanilin bei der Temperatur des Wasserbades, welche von Fassenkamp<sup>4)</sup> aufgefunden wurde. Das Benzolsulfochlorid verwandelt sich dabei in Phenylmercaptan:

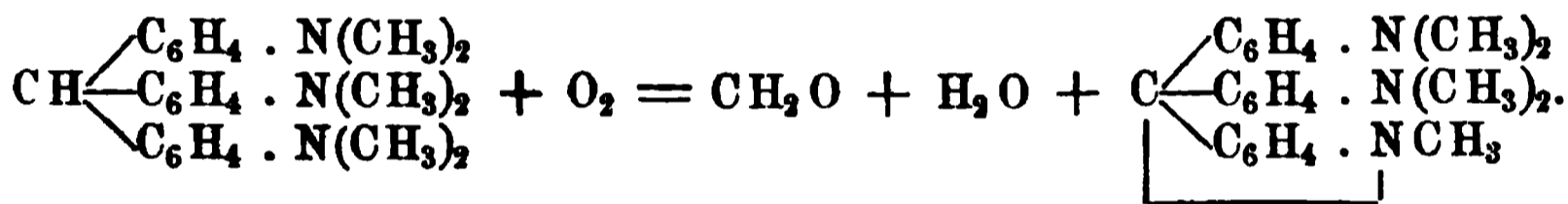
<sup>1)</sup> Burg, Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles, 1876, p. 86, s. auch S. 661. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 765. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1845; 1878, 697. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 1275.





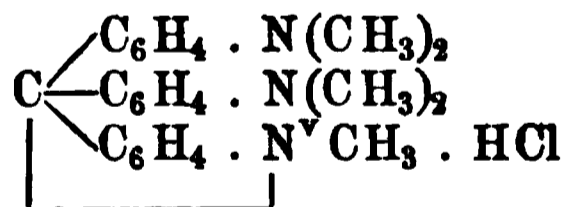
Wenn dieser Vorgang wirklich im Sinne der aufgestellten Gleichung verläuft — was aber nicht sicher erwiesen ist, da der gebildete Farbstoff nicht analysirt wurde —, so ist er ein interessantes Seitenstück zu der Bildung grün gefärbter Diamidotriphenylmethanabkömmlinge durch die Einwirkung aromatischer Säurechloride auf tertiäre Basen (S. 702). Uebrigens wurde die Bildung des Farbstoffes bei dieser Reaction bereits früher von Michler<sup>1)</sup> beobachtet. Er ist aber keineswegs das Hauptproduct der Reaction, sondern bildet sich nur in verhältnißmäßig geringer Menge neben einem farblosen Sulfon und einer krystallisirten Base (s. auch S. 703).

Sehr interessant ist die Bildung von Methylviolett durch Oxydation des Hexamethylparaleukanilins (s. S. 702), welche E. und D. Fischer<sup>2)</sup> beobachteten. Dieselbe erfolgt, wenn man die genannte Base in sehr verdünnter Schwefelsäure löst und die kalte Lösung mit krystallisirtem Braunstein versetzt. Der Farbstoff bildet sich dann in quantitativer Menge, neben erheblichen Mengen von Formaldehyd, im Sinne der folgenden Gleichung:

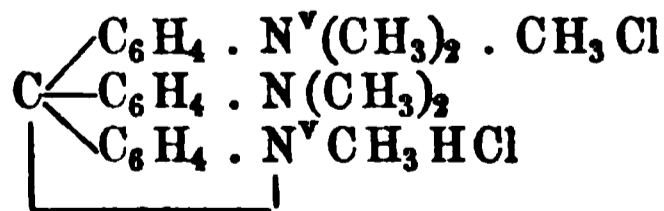


Wird der so gewonnene Farbstoff mit Reductionsmitteln behandelt, so kann er selbstverständlich nicht Hexamethylparaleukanilin regeneriren, sondern er liefert das von Hofmann bereits beschriebene Reductionsproduct des Methylvioletts: das Pentamethylparaleukanilin.

Die Betrachtungen über die Salze des Rosanilins lassen sich selbstverständlich direct auf das Methylviolett übertragen. Das Chlorhydrat erhält dann die Formel:



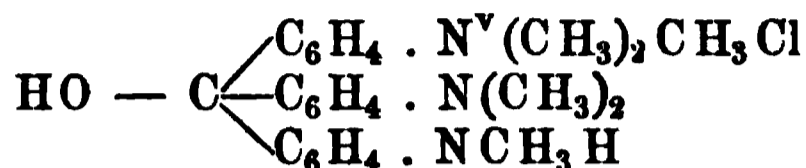
das Methylgrün, ein Additionsproduct des Violetts mit Chlormethyl, erhält in seinen Salzen die folgende Formel<sup>3)</sup>:



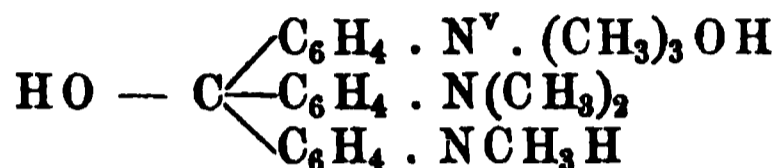
Diese Formel läßt nun das Grün als das Salz einer wahren Ammoniumbase<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1742. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 2097; 1879, 799. — <sup>3)</sup> E. und D. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 2350. — <sup>4)</sup> S. Bittermandelblgrün.

erscheinen, und hiermit stimmt auch sein Verhalten überein. Zwar werden die grün gefärbten Salzlösungen durch Alkalien unter Abscheidung einer harzigen, bräunlichen Masse zersetzt, welche in reinem Wasser leicht löslich ist, die Faser nicht färbt und mit Salzsäure das grüne Chlorid regeneriert, aber diese Substanz ist nicht die freie Base, sondern sie enthält noch Chlor. Leicht dagegen erhält man die Base durch Zersetzung des Chlorids mit Silberoxyd als leicht lösliche Verbindung. Diese Erscheinungen erklären sich, wenn man annimmt, daß Alkalien aus dem grünen Chlorid den Körper



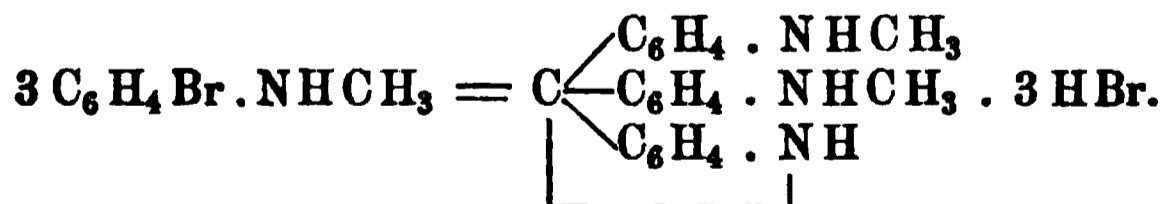
abscheiden, während der erst durch Silberoxyd frei zu machenden Basis die Formel



zuzuschreiben ist. Diese an sich sehr wahrscheinliche Auffassung ist bisher durch analytische Daten noch nicht belegt worden. Sie wird noch durch eine Erscheinung gestützt, welche sich auch bei dem ähnlich constituirten Bittermandelölgrün (s. d.) beobachten läßt. Führt man nämlich die durch Silberoxyd abgetrennte Grünbase durch Salzsäure oder Essigsäure wieder in ein Salz über, so bleibt die verdünnte wässerige Lösung auf vorsichtigen Zusatz der Säure fast farblos, nimmt dagegen beim Erwärmen plötzlich die intensive Farbe des Methylgrüns an. Wahrscheinlich wird hier zuerst ein farbloses Salz des Carbinols gebildet, welches dann unter Abspaltung von Wasser in die gefärbte Verbindung übergeht. — Die Constitution des schwerlöslichen Violett bleibt noch dahingestellt; sie scheint aber mit der des Methylgrüns keine Analogie zu haben.

Einige andere methyilirte Derivate des Pararosanilins können hier passend ihren Platz finden.

Wurster und Scheibe<sup>1)</sup> fanden, daß Parabrommonomethylanilin sich beim Erhitzen über seinen Siedepunkt (259 bis 260°) unter Bildung eines rothen, dem Fuchsin sehr ähnlichen Farbstoffes zersetzt. Diese Reaction scheint der von Weber beobachteten Bildung des Methylvioletts durch Erhitzen von Joddimethylanilin (s. S. 684) zu entsprechen. Der noch nicht untersuchte Farbstoff würde dann Dimethylrosanilin sein, und seine Bildung nach folgender Gleichung vor sich gehen:

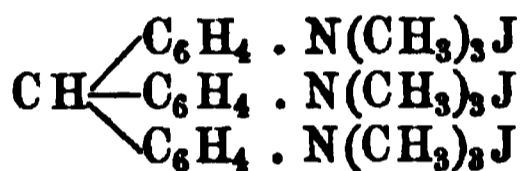


Bei ihren Untersuchungen über das Jodgrün beobachteten Hofmann und Girard<sup>2)</sup> häufig die Bildung eines ungefärbten Nebenproductes, welches sie nach

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 1817. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1869, 447.

seiner Zusammensetzung, und entsprechend ihrer Auffassung als Jodid eines octomethylirten Leukanilins,  $C_{20}H_{16}(CH_3)_5 \cdot N_3(CH_3J)_3$ , betrachteten (s. Volley, S. 340). Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Leukanilin erhielten sie dann, wie sie angaben, dieselbe Verbindung. Nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse können aber beide Körper nicht identisch, sondern homolog sein; der aus dem Leukanilin erhaltene ist ein Derivat des Rosanilins, das Nebenproduct der Jodgrünbereitung aber kann sich nur vom Pararosanilin ableiten. Nach den Analysen von Hofmann und Girard muß man es für ein neunfach methylirtes Paraleukanilin,  $C_{19}H_{13}(CH_3)_6 N_3(CH_3J)_3$ , halten, dessen empirische Zusammensetzung der eines achtfach methylirten Leukanilins selbstverständlich gleich ist. Der durch Methylierung des Leukanilins gebildete Körper ist dann  $C_{20}H_{15}(CH_3)_6(CH_3J)_3$ .

E. und D. Fischer<sup>1)</sup> haben reines Paraleukanilin durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol nach der von Hofmann und Girard für Leukanilin gegebenen Vorschrift methylirt. Sie erhielten dabei einen Körper, welcher genau das Verhalten seines Homologen zeigt. Es ist wohl als ziemlich sicher zu betrachten, daß derselbe das Jodid des neunfach methylirten Paraleukanilins ist und daß er mit dem bei der Bereitung des Jodgrüns beobachteten Körper identisch ist. Seine Constitution wäre dann:

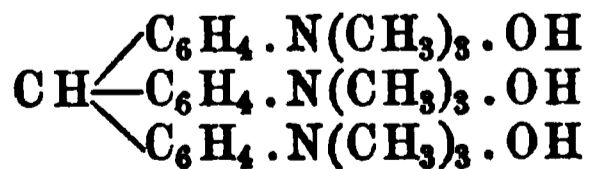


also das Jodid einer dreifachen Ammoniumbase, wobei alle drei Stickstoffatome fünfwerthig anzunehmen sind.

Genau derselbe Körper wurde erhalten durch Methylieren einer durch Reduction des Paranitrobittermandelölgrüns (S. 700) erhaltenen Leutobase.

Das Trijodid des neunfach methylirten Pararosanilins krystallisirt aus warmem Wasser in farblosen Nadeln; beim raschen Erhitzen färbt es sich schwach blau und schmilzt bei  $185^\circ$  unter starker Gasentwicklung zu einer dunkelblauviolettten Flüssigkeit; findet das Erhitzen an der Luft statt, so verwandelt sich der Körper unter Entweichen von Jodmethyl theilweise in Methylviolett.

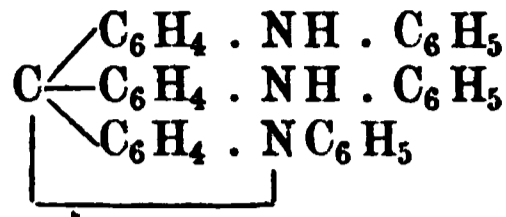
Aus der homologen Verbindung erhielten Hofmann und Girard durch Einwirkung von Silberoxyd auf die gelinde erwärmte Lösung die freie Ammoniumbase. Dieselbe bleibt im Wasser gelöst; die Flüssigkeit ist farblos, stark alkalisch, zieht Kohlensäure an, fällt Metalloxyde, läßt sich selbst in Gegenwart von Natronlauge stundenlang ohne Zersetzung kochen und schließlich zu einem Syrup eindampfen. Die entsprechende Base der Paraleukanilinreihe hat offenbar die Zusammensetzung:



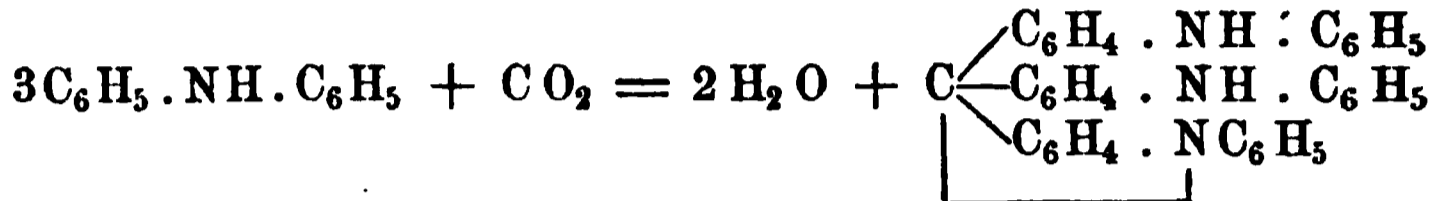
Diphenylaminblau. Dieser Farbstoff wird erhalten durch Einwirkung von  $C_2Cl_6$ , oder von Oxalsäure, oder von Oxydationsmischungen, ähnlich wie sie zur Bildung des Methylvioletts dienen, auf Diphenylamin, resp. auf Mischungen von

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 2345.

Diphenylamin mit Ditolylamin oder Phenyltolylamin. Auch aus methylieren, äthylirten u. Diphenylaminen werden in ähnlicher Weise blaue Farbstoffe bereitet. Die einfachste Verbindung, welche aus diesen Processen hervorgehen kann, wäre ein Triphenylpararosanilin:

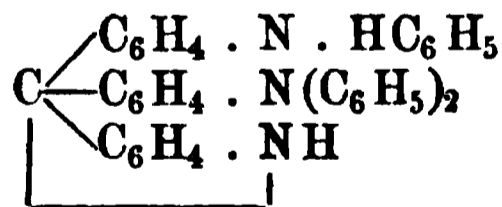


Die Bildung eines solchen könnte z. B. bei Anwendung der Oxalsäure nach der folgenden Gleichung vor sich gehen:



Die in dieser Gleichung fungirende Kohlensäure ist selbstverständlich als Zersetzungproduct der Oxalsäure anzusehen, und die Reaction der Bildung des Aurins (s. d.) an die Seite zu stellen. Eine Verbindung, welche den für die Verkettung der drei aromatischen Gruppen erforderlichen Kohlenstoff liefern kann, wird immer erforderlich sein, wenn das Blau aus reinem Diphenylamin dargestellt wird; kommen aber die Homologen des letzteren mit zur Verwendung, oder methylieren u. Diphenylamine, so kann jenes Kohlenstoffatom auch von den in diesen enthaltenen Methylgruppen herkommen. — Selbstverständlich können bei Anwendung von Homologen des Diphenylamins auch homologe Farbstoffe, phenylierte Rosanine gebildet werden.

Sehr bemerkenswerth ist das Resultat von unveröffentlichten Versuchen Nölting's<sup>1)</sup>, nach welchen das aus reinem Diphenylamin und Oxalsäure erhaltene Blau mit dem Triphenylpararosanilin nicht identisch ist. Während das Diphenylaminblau sehr grünliche Nuancen giebt, sind die des Pararosanilinblau sehr röthlich; das Rosanilinblau, welches sich vom Rosanilin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$ , ableitet, steht in der Mitte. Die Verschiedenheit des Diphenylaminblau und Triphenylpararosanilin dürfte wohl auf Isomerie beruhen; möglich, daß bei einem von beiden die drei in das Pararosanilinmolecul eingeführten Phenylreste sich nicht symmetrisch auf die drei Stickstoffatome vertheilen, z. B.:



Es könnte aber die Isomerie auch auf einer Verschiedenheit in der Stellung der drei Stickstoffatome zum CH ihren Grund haben. Endlich könnte man auch daran denken, daß die beiden Farbstoffe nicht isomer sind, sondern sich durch die Anzahl der in das Pararosanilin eingetretenen Phenylgruppen unterscheiden. Alle diese Fragen wären sehr einer nähern Untersuchung werth.

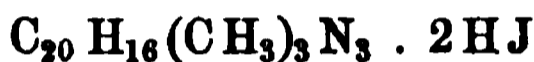
<sup>1)</sup> Privatmittheilung.

Die, aus Methyl- und Methyl-diphenylamin zu erhaltenden blauen Farbstoffe (S. 529, 670 ff.), welche bedeutend röthlicher sind als die aus Diphenylamin, sind jedenfalls Methyl- und Methyl-derivate des ursprünglichen Blau. Sie geben bei der Destillation Gemische von Methyl- beziehungsweise Methyl-diphenylamin und Diphenylamin, während Diphenylaminblau nur Diphenylamin liefert.

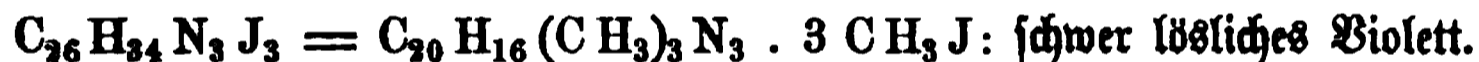
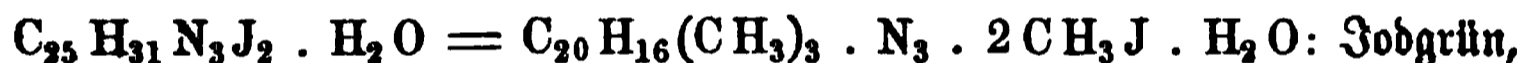
## 2. Rosanilinderivate.

### Hofmann's Violett, Jodgrün.

Die vom technischen Rosanilin sich ableitenden methyilirten Farbstoffe sind, entsprechend der geschichtlichen Entwicklung, erheblich früher als die aus Methyl-anilin bereiteten untersucht worden. Schon 1867 hatte Hofmann die Zusammensetzung des nach ihm benannten Violetts ermittelt, welche der Formel:



entspricht (s. Volley, S. 323). Der Körper ist also das Jodhydrat des Trimethylrosanilins. Eine ausführliche Untersuchung des Jodgrüns durch A. W. Hofmann und Ch. Girard<sup>1)</sup> führte dann zwei Jahre später zur Entdeckung und genauen Charakterisirung der folgenden Verbindungen (s. Volley, S. 336),



Wie man sieht, stimmen diese Formeln genau mit den später von Hofmann für die violetten und grünen Abkömmlinge des Dimethylanilins aufgestellten überein und in der That erklärte er, wie bereits bemerkt, die letzteren für identisch mit den früher untersuchten.

Die freien Basen konnte er damals nicht genauer untersuchen; dagegen analysirte er noch eine ungefärbte Verbindung, welche bei der Fabrication des Jodgrüns häufig entsteht, und die er für das krystallwasserhaltige Trijodmethylat eines Pentamethylleufanilins erklärte:



Die drei von Hofmann und Girard untersuchten Jodhydrate des methyilirten Rosanilins wurden zuerst von Gräbe und Caro<sup>2)</sup> in abweichender Weise interpretirt. Die Ansicht Hofmann's, daß im Rosanilin nur drei Atome Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzbar seien, halten sie nicht für hinreichend bewiesen, vielmehr glauben sie, daß das Rosanilin vier ersetzbare Wasserstoffatome enthält, und formuliren die in Rede stehenden Verbindungen folgendermaßen:

1) Ber. d. d. Chem. Ges. 1869, 440. — 2) Liebig's Annalen 179, 188.

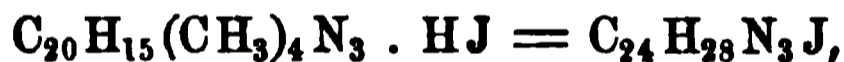
$C_{24}H_{28}N_3J = C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 \cdot HJ$ : leicht lösliches Violett,

$C_{25}H_{31}N_3J_2 \cdot H_2O = C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 \cdot \overset{HJ}{C}H_3J + H_2O$ : Jodgrün,

$C_{26}H_{34}N_3J_3 = C_{20}H_{15}(CH_3)_4 \cdot N_3 \cdot 2 \overset{HJ}{C}H_3J$ : schwer lösliches Violett.

Gräbe und Caro waren zu dieser Auffassung in Folge der Aufstellung ihrer älteren Rosanilinformel (s. o.) geführt worden; E. und D. Fischer finden dieselbe auch mit der ihrigen in Einklang, und machen besonders darauf aufmerksam, daß das Verhalten der betreffenden Verbindungen durch diese Formeln besser erklärt wird, als durch die Hofmann'schen. Die erste von den dreien verhält sich nämlich nicht wie die Jodverbindung einer Ammoniumbase: sie wird durch Alkalien zersetzt. Die dabei entstehende sauerstoffhaltige Basis halten sie für das dem freien Rosanilin entsprechende Tetramethylderivat des Triamidotolyl-diphenylcarbinols,  $C_{20}H_{16}N_3(CH_3)_4OH$ .

Somit wäre das Jodgrün nicht mit dem Methylgrün identisch, sondern isomer: ersteres seinem Hauptbestandtheile nach ein Derivat des Rosanilins, letzteres des Pararosanilins; und dasselbe gilt für die beiden, von jedem der beiden grünen Farbstoffe sich ableitenden Violette. E. und D. Fischer weisen darauf hin, daß auf diesem Unterschied in der Constitution der beiden grünen Farbstoffe die verschiedene Löslichkeit ihrer pikrinsauren Salze beruht, welche den Technikern längst bekannt und für ihre Verwendung in der Färberei von Bedeutung ist. — Uebrigens halten E. und D. Fischer es sogar für wahrscheinlich, daß auch diese Auffassung der Wahrheit nicht vollkommen entspricht, sondern daß die beiden Reihen von Farbstoffen, statt isomer, homolog seien, und daß z. B. dem Rosanilinviolett nicht die oben angenommene Formel



sondern

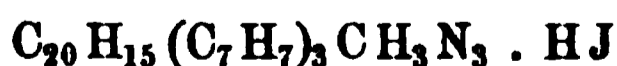


zukommt. Dasselbe wäre hiernach das Pentamethylderivat des Rosanilins, und also in seiner Constitution dem Methylviolett genau entsprechend. Die Analyse kann bei Verbindungen von so großen Atomzahlen zwischen beiden Formeln nicht mit Sicherheit entscheiden.

Benzylirtes Rosanilinviolett. Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Rosanilin oder Monomethylrosanilin (Bolley, S. 464, 525), werden seit längerer Zeit sehr schöne violette Farbstoffe fabricirt; Hofmann<sup>1)</sup> hat ein solches durch Einwirkung einer Mischung von Jodmethyl und Benzylchlorid auf Rosanilin erhaltenes Violett untersucht, und für dasselbe die Formel



aufgestellt. Nach den entwickelten Ansichten wäre es



zu schreiben.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1873, 263.

**Phenylirte Rosaniline.** Die durch Phenylirung des Rosanilins entstehenden blauen und violetten Farbstoffe sind auch jetzt ganz in der von Hofmann angegebenen Weise aufzufassen, da in ihren Molekülen nicht mehr als drei Phenylgruppen enthalten sind. Nur ist zu berücksichtigen, daß die technischen Producte neben den Rosanilinderivaten wohl auch wechselnde Mengen von Pararosanilinabkömmlingen enthalten dürften. — Erwähnt sei, daß Brunner und Brandenburg durch eine Reaction, welche der von ihnen entdeckten Bildungsweise des Methylviolett (s. o.) entspricht, Anilinblau erhielten, nämlich durch Einwirkung von Brom auf eine Mischung von Diphenylamin und Toluidin.

### Condensationsproducte tertiärer aromatischer Basen.

Die tertiären aromatischen Basen besitzen in hervorragendem Grade die Fähigkeit, unter gewissen Bedingungen, besonders unter Mitwirkung wasserentziehender Agentien, mit Körpern anderer Gruppen Condensationsproducte zu bilden. Diese Reactionen haben in verschiedenen Fällen zur Bildung von Farbstoffen Veranlassung gegeben, von denen besonders einer in kurzer Zeit zu einer namhaften industriellen Bedeutung gelangt ist.

### Malachitgrün, Bittermandelölgrün, Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol.

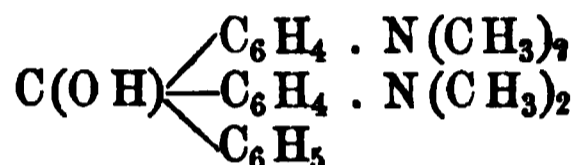
Dieser durch seine werthvollen Eigenschaften <sup>1)</sup> ausgezeichnete grüne Farbstoff wurde im Jahre 1878 fast gleichzeitig von Otto Fischer <sup>2)</sup> und Oscar Döbner <sup>3)</sup> auf verschiedenem Wege entdeckt. Der letztere erkannte sofort seine industrielle Bedeutung und schlugte sein Verfahren der Darstellung — Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin — durch das Patent. Die Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, welche das Patent erwarb, brachte den Farbstoff zuerst unter dem Namen Malachitgrün in den Handel. Andere Fabriken, wie es scheint zuerst die Badische Anilin- und Sodafabrik, ergriffen gegenüber dem patentirten Verfahren die von O. Fischer aufgefundenene Bildungsweise, welche in der Condensation von Dimethylanilin mit Bittermandelöl und Dryda-

<sup>1)</sup> Das Malachitgrün ist dem Methylgrün in zwei Punkten überlegen: 1) in seinen geringeren Herstellungskosten; 2) in seiner Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturgrade, gegen Säuren und Seife. Während sich das Methylgrün bei 100° in Chrommethyl und Violett zerlegt, kann das Malachitgrün ohne Nachtheil in kochenden Bädern gefärbt werden. Seine Beständigkeit in schwach angesäuerten Bädern erlaubt ferner, es gleichzeitig mit sauren Farbstoffen zu färben. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 950. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1236.

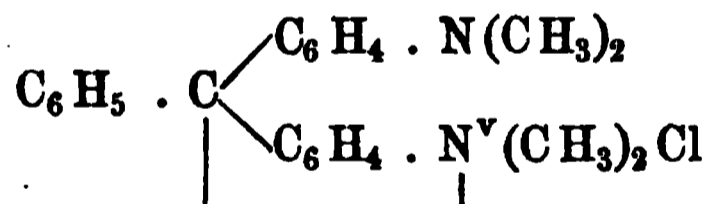
tion der so entstandenen Leutobase besteht. Die Schwierigkeiten, welche sich der technischen Gewinnung des Benzaldehyds entgegenstellten (s. Volley, S. 465), wurden überwunden, und der Farbstoff bald von den verschiedensten Seiten und unter den verschiedensten Namen — Victoriagrün, Benzoylgrün, Neugrün, Solidgrün etc. den Färbern dargeboten.

Ueber den relativen Werth der beiden Herstellungsarten — das Benzotrichlorid- und das Benzaldehydverfahren — wurde in der ersten Zeit der Fabrication lebhaft gestritten, ja von einer Seite wurde dem Benzaldehydverfahren die Ausführbarkeit geradezu abgesprochen. Die Erfahrung hat das Gegentheil gelehrt. Die Reindarstellung des Benzotrichlorids im Großen bietet außerordentliche Schwierigkeiten, die Anwendung eines unreinen Productes aber hat Unregelmäßigkeiten in der Fabrication des Farbstoffes zur Folge, welche bei dem Benzaldehydverfahren nicht eintreten, so daß das letztere wohl den Sieg davontragen wird.

Die Basis des Malachitgrünes ist das Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol,  $C_{23}H_{26}N_2O$ :



Seine Constitution weist, wie man sieht, eine nahe Verwandtschaft zur Rosanilin-Gruppe auf; die Salzbildung erfolgt, wie beim Rosanilin, unter Austritt von Wasser, so daß der Basis in den Salzen die Formel  $C_{23}H_{24}N_2$  zukommt. Nach Analogie des Rosanilins läßt sich die Constitution der Salze auch hier am besten verstehen, wenn man annimmt, daß in ihnen das eine der beiden Stickstoffatome mit dem Methankohlenstoff verbunden ist, und daß dieses mit seinen fünf Valenzen wirkt, wie das ja bei den Salzen der Stickstoffbasen immer der Fall ist. Dem Chlorhydrat käme dann die folgende Formel zu <sup>1)</sup>:



Die Farbstoffbildung aus der ungefärbten Grünbase erfolgt demnach in zwei Phasen: erstens Salzbildung; zweitens Abspaltung von Wasser. Dies kann man in der That beobachten: die Base löst sich in verdünnten Säuren in der Kälte fast farblos auf, und erst beim Erwärmen oder längerem Aufbewahren der Lösung erfolgt die Grünfärbung. In noch auffallenderer Weise beobachtet man dieselbe Erscheinung bei dem unten beschriebenen Paranitroderivate (S. 700).

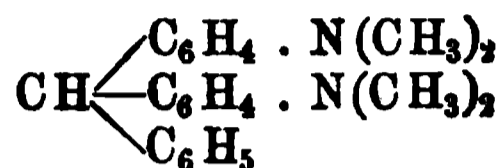
Gegen die für die Salze des Grünes aufgestellte Formel läßt sich der Einwand erheben, daß sie die denselben zu Grunde liegende Verbindung als Ammoniumbase erscheinen läßt, womit aber ihr Verhalten nicht wohl übereinstimmt. Die in Wasser fast unlösliche Base wird schon durch Ammoniak in der Kälte aus den Salzen gefällt, während die Salze der leicht löslichen Ammoniumbasen sonst durch Alkalien nicht zerlegt werden. Man kann sie bekanntlich nur durch Silberoxyd aus ihren

<sup>1)</sup> E. und D. Fischer, Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 2348.

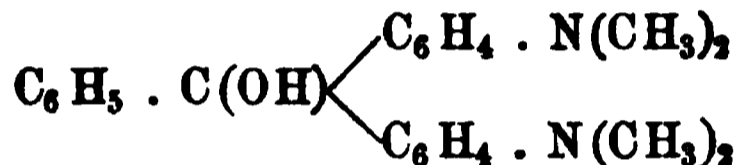
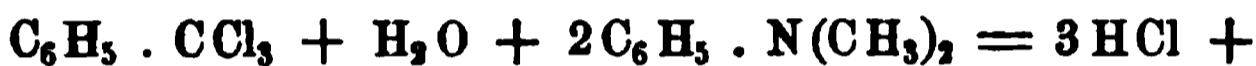


Haloidsalzen abscheiden. E. und D. Fischer suchen diesen anscheinenden Widerspruch durch die eigenartige Natur des mit dem Stickstoff verbundenen Triphenylcarbinolrestes zu erklären. Derselbe sei kein eigentliches Alkoholradical, sondern zeige vielmehr den Charakter eines Säureradicals. Die von ihm sich ableitenden Salze wären dann auch, trotz der Analogie der Formel, nicht als wahre Ammoniumverbindungen zu betrachten.

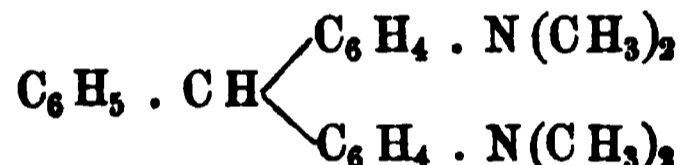
Durch Aufnahme von Wasserstoff geht der Farbstoff in die Leutobase  $C_{23}H_{26}N_2$  über, welcher die Constitution:



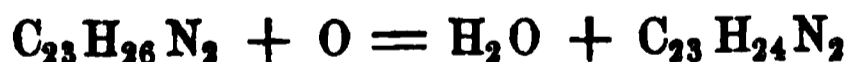
besitzt. Dieselbe ist also ein Tetramethyldiamidotriphenylmethan. Die beiden Reactionen, welche zur Darstellung des Farbstoffes führen, bieten dem Verständnisse keine Schwierigkeiten. Die Condensation zwischen Dimethylanilin und Benzoltrichlorid führt direct zu dem Farbstoffe:



Aus Benzaldehyd und Dimethylanilin dagegen bildet sich unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel zunächst Tetramethyldiamidotriphenylmethan:



und dieses wird dann durch Oxydationsmittel in den Farbstoff selbst übergeführt. Es ist bemerkenswerth, daß diese Oxydation glatt verläuft, während in der Rosanilingruppe der Uebergang vom Leutanilin zum Rosanilin nur in höchst unvollkommener Weise zu bewerkstelligen ist. Uebrigens ist der Vorgang auch hier noch nicht als völlig aufgeklärt zu betrachten, da E. und D. Fischer bei demselben das Auftreten von Formaldehyd constatirten, welches in der einfachen Gleichung:



keinen Ausdruck findet.

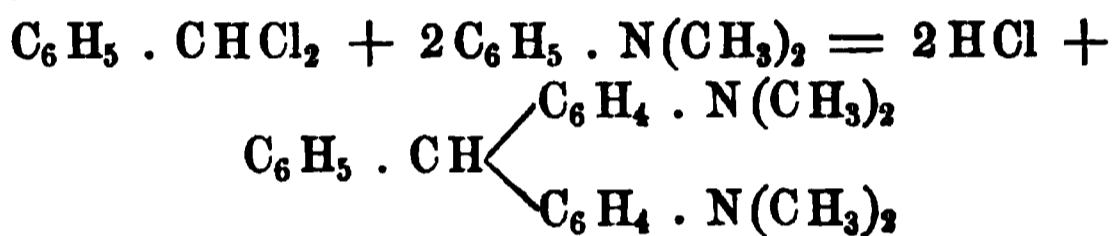
**Tetramethyldiamidotriphenylmethan,  $C_{23}H_{26}N_2$ .** Dieser Körper wurde zuerst von Otto Fischer<sup>1)</sup> durch Condensation von Dimethylanilin und Benzaldehyd erhalten.

Eine gute Methode der Darstellung ist folgende<sup>2)</sup>. Man versetzt 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. Dimethylanilin allmählig mit etwa der dem angewandten

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1624. — 2) Ibid. 1879, 1685.

Dimethylanilin gleichen Menge festen Chlorzinks unter sorgfältigem Umrühren der Masse. Nachdem die erste Einwirkung vorüber, wird auf dem Wasserbade noch längere Zeit digerirt. Da hierbei häufig eine dicke, zähe Masse entsteht, die nur sehr langsam weiter verändert wird, so ist es vortheilhaft, soviel Wasser zuzugeben, bis wieder ein homogener, nicht zu dicker Brei entsteht. Hierbei wirkt die stark concentrirte Chlorzinklösung fast ebenso gut condensirend, wie das trockne Chlorid. — Nachdem man noch solange weiter erhitzt hat, bis der Geruch nach Bittermandelöl nur noch schwach, und eine Probe, mit Alkali behandelt, nur wenig Dimethylanilin abscheidet, wird mit Wasser aufgekocht und nun Wasserdampf eingeleitet. Bei gut gelungener Operation ist die Menge der nicht angegriffenen Rohmaterialien sehr gering. Die gebildete Leukobase läßt sich beim Erkalten leicht von der Chlorzinklösung durch Decantiren trennen und erstarrt alsbald zu einer krystallinischen, harten Masse, die aus fast chemisch reiner Leukobase besteht. Man kann sie leicht durch Umkrystallisiren vollständig rein erhalten. Die Ausbeute beträgt so in der Regel 90 Proc. der theoretischen. Nebenproducte entstehen nicht in erheblicher Menge.

Auch aus Benzalchlorid,  $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ , und Dimethylanilin wird die Base erhalten:



doch ist die Ausbeute nicht so günstig, wie bei Anwendung von Benzaldehyd, indem sich nebenbei eine Menge grüner Körper bildet.

Derselbe Körper bildet sich durch Reduction des Malachitgrüns<sup>1)</sup>. Die grüne Lösung des Farbstoffes wird beim Erwärmen mit Zink und Salzsäure allmählig vollständig entfärbt. Die farblos gewordene Lösung wird mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt die Leukobase als ein farbloses, allmählig erstarrendes Del; sie wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das Tetramethyldiamidotriphenylmethan bildet farblose, seideglänzende Nadeln, die sich zu Büscheln oder kugelförmigen Aggregaten vereinigen. Sie löst sich leicht in Aether und siedendem Alkohol, weniger leicht in kaltem Alkohol; in Wasser ist sie unlöslich. In Säuren löst sie sich mit Leichtigkeit; die Lösung färbt sich schon an der Luft, leichter durch Oxydationsmittel, grün. Auch die trockne Basis färbt sich an der Luft etwas blaugrün.

Das Tetramethyldiamidotriphenylmethan kann in drei verschiedenen Modificationen erhalten werden<sup>2)</sup>; die erste bildet zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 102°; die zweite blätterförmige, häufig zu Zwillingen verwachsene Krystalle, welche bei 93 bis 94° schmelzen, die dritte bildet feinstrahlige Sphärokrystalle von noch niederem Schmelzpunkt. — Die erste Modification wird am leichtesten durch Umkrystallisiren aus Benzol, die zweite durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten. Häufig erhält man ein Gemenge beider,

<sup>1)</sup> Döbner, Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1239. — <sup>2)</sup> E. und D. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 798.

dessen Schmelzpunkt zwischen 95 bis 99° schwankt. Uebrigens lassen sich, wie es scheint, die beiden ersten Modificationen durch variierte Krystallisationen in einander überführen. Insbesondere beobachtet man, daß der Schmelzpunkt der nach einer der angegebenen Methoden dargestellten Base bei wiederholtem Umkrystallisiren von 93 — 94° bis auf 103° steigt. Dies könnte freilich auch durch die Anwesenheit sehr geringer Mengen von Verunreinigungen bedingt sein, welche durch die wiederholte Krystallisation abgeschieden werden. — Die Base läßt sich in kleinen Quantitäten unzersezt destilliren.

Chlorhydrat,  $C_{23}H_{26}N_2 \cdot 2HCl$ . Es wird in concentrisch gruppirten, farblosen Nadeln erhalten, wenn man die Lösung der Base in concentrirter Salzsäure mit Alkohol versetzt, und nun so viel Aether zugiebt, bis eine Trübung entsteht. Das Salz krystallisirt dann allmählig aus. Es ist äußerst löslich in Wasser und stark hygroskopisch.

Platindoppelsalz,  $C_{23}H_{26}N_2 \cdot 2HCl + PtCl_4$ , entsteht, wenn man die ätherische oder alkoholische Lösung der Base in eine, mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Platinchlorid einträgt, als weißer Niederschlag, der sich an der Luft etwas grün färbt.

Jodmethylat,  $C_{23}H_{26}N_2 \cdot 2CH_3J$ . Durch Digeriren der Leukobase mit Jodmethyl in Holzgeistlösung bei 100 bis 110° erhalten und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, scheidet sich das Jodmethylat aus concentrirter wässeriger Lösung in Blättchen oder Tafeln ab, aus verdünnter Lösung auch wohl in runden, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden Aggregaten. Es ist leicht löslich in Wasser. Bei 218 bis 222° schmilzt es unter Entweichen von Jodmethyl und Rückbildung der Leukobase.

Bikrat,  $C_{23}H_{26}N_2 + 2C_6H_2(NO_2)_3OH$ , entsteht als gelber Niederschlag durch Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit Pikrinsäure. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es gelbe Nadelchen; die alkoholische Lösung ist gelbgrün gefärbt.

Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol,  $C_{23}H_{26}N_2O$ , die Basis des Malachitgrüns. Es kann, wie bereits erwähnt, nach zwei verschiedenen Methoden erhalten werden:

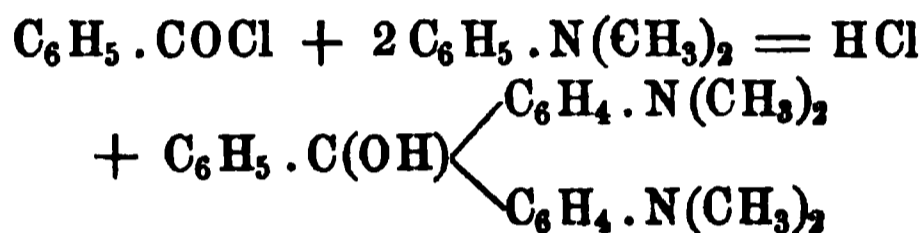
1. Aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin. Döbner giebt die folgende Vorschrift zur Darstellung des Farbstoffes:

Zu 2 Mol. Dimethylanilin, welches etwa mit der Hälfte seines Gewichtes Chlorzink vermischt ist, setzt man allmählig unter gelindem Erwärmen 1 Mol. Benzotrichlorid. Nach Beendigung der Reaction wird die tiefgrüne Masse durch Behandlung mit Wasserdampf von den nicht in Reaction getretenen Producten befreit.

Der so gebildete Farbstoff, das Zinkdoppelsalz der Farbbase, löst sich in Wasser, besonders in heißem, noch leichter in Alkohol mit tiefgrüner Farbe und besitzt alle Eigenschaften eines guten Farbstoffes. Die freie Base läßt sich durch Behandlung mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether isoliren.

2. Durch Oxydation des Tetramethyldiamidotriphenylmethans. Diese Operation gelingt nach E. und D. Fischer <sup>1)</sup> leicht, wenn man die verdünnte, schwach schwefelsaure Lösung der Leukobase mit fein vertheiltem Braunstein oder Manganoxyd in der Kälte behandelt. Ein größerer Ueberschuß von Säure und Oxydationsmittel ist dabei zu vermeiden, weil der gebildete Farbstoff alsdann weitere Veränderung erleidet. Aus der tiefgrünen, vom Braunstein getrennten Lösung kann man bei kleineren Operationen den Farbstoff nach Zusatz von Salmiak durch Ammoniak fällen und dann mit Aether extrahiren. Zur Reinigung eignet sich das in kaltem Wasser schwer lösliche, krystallisirende Chlorzinkdoppelsalz.

Hier ist noch eine dritte Bildungsweise des Farbstoffes zu erwähnen, deren Verlauf indessen noch nicht sicher erforscht ist. Derselbe scheint sich neben andern Producten zu bilden <sup>2)</sup>, wenn ein Gemenge von 1 Thl. Benzoylchlorid und 2 Thle. Dimethylanilin in offenen Gefäßen mit etwa der halben Menge Chlorzink erwärmt wird. Die Reaction könnte nach der folgenden Gleichung verlaufen:



Dem widerspricht aber die Bemerkung, daß die bei diesem Verfahren erzielte Ausbeute wesentlich durch den oxydirenden Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffs bedingt sei. Bei Ausschluß des letzteren bildet sich statt des Farbstoffes größtentheils die demselben entsprechende Leukobase. Es findet alsdann wahrscheinlich in Folge complicirter Reactionen zugleich eine Reduction des Benzoylchlorids zu Bittermandelöl statt.

Von den in der Seitenkette chlorirten Substitutionsproducten des Toluols ist, wie Döbner gezeigt hat, das Benzotrichlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_3$ , allein im Stande, mit Dimethylanilin direct den Farbstoff zu bilden. Die geringer chlorirten Producte, das Benzylchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  und Benzalchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$ , enthalten ohne Ausnahme größere oder kleinere Mengen von Benzotrichlorid, da die Chlorirung nicht gleichmäßig fortschreitet. In Folge dessen giebt spurenweise bereits das käufliche Benzylchlorid, in etwas reichlicherer Menge das Benzalchlorid, selbst das aus Bittermandelöl mit Phosphorchlorid dargestellte, Farbenreactionen mit Dimethylanilin und Chlorzink, welche geradezu zum Nachweis kleiner Mengen Benzotrichlorid dienen können. Die Fähigkeit der Farbstoffbildung wächst demnach in dem Maße, als der Siedepunkt der chlorirten Producte sich dem des Benzotrichlorids,  $215^\circ$ , nähert und wohnt auch noch den höher siedenden Producten bei. Die Producte der Chlorirung des Xylols und der anderen homologen Kohlenwasserstoffe geben keine definirten Farbenreactionen.

Die Basis des Malachitgrüns erhielt Döbner in Form eines rothbraunen Oels; nach E. und D. Fischer wird sie leicht im krystallisirten Zustande erhalten, wenn man die durch Oxydation der Leukobase erhaltenen Salze mit Alkali ver-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 796. — <sup>2)</sup> E. und D. Fischer, Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 797.

setzt, und den sorgfältig getrockneten, feinstodigen Niederschlag aus Ligroin krystallisiert. Sie scheidet sich dann in farblosen Nadeln oder in rundlichen Aggregaten ab, bestehend aus zusammengefügtten Nadeln oder glänzenden irisirenden Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei  $120^{\circ}$ , jedoch tritt schon gegen  $116^{\circ}$  Erweichung ein. Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{23}H_{24}N_2 \cdot H_2O = C_{23}H_{26}N_2O$ . Das Wasser läßt sich, wie beim Rosanilin, durch Erhitzen nicht austreiben; der Körper muß also, wie das freie Rosanilin, als Carbinol aufgefaßt werden. Uebergießt man die Base mit verdünnten Säuren, so tritt nicht gleich Farbstoffbildung ein; erst nach längerem Stehen oder bei schwachem Erwärmen zeigen sich die dunklen, blaugrünen Wolken des Farbstoffs.

Sulfat,  $C_{23}H_{24}N_2 + H_2SO_4$ . Dieses Salz krystallisiert entweder in schönen, cantharidenglänzenden Nadeln, oder in 6 bis 8 Millimeter dicken, flächenreichen Krystallen. Die Nadeln enthalten 1 Mol. Krystallwasser, die großen Krystalle dagegen sind wasserfrei.

Pikrat,  $C_{23}H_{24}N_2 + C_6H_2(NO_2)_3OH$ , scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit einer Pikrinsäurelösung bei genügender Concentration in dunkelgrünen kleinen Nadeln aus. Am besten krystallisiert es beim Erkalten seiner tiefgrünen Lösung in siedendem Benzol. Es bildet dann große, prachtvoll goldglänzende Nadeln.

Chlorzinkdoppelsalz,  $C_{23}H_{24}N_2 + ZnCl_2 + H_2O$ , krystallisiert in prachtvoll glänzenden, dunkelgrünen, schmalen Blättchen oder Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Aethyläther,  $C_6H_5 \cdot C(O C_2H_5) \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$ . Dieser Aether bildet sich schon durch bloßes Umkrystallisiren der Farbbase aus Alkohol. Bei jeder Krystallisation steigt der Schmelzpunkt. Noch leichter bildet sich dieser und andere Aether durch Erhitzen mit Alkoholen auf  $110$  bis  $120^{\circ}$ . Der so dargestellte Aethyläther schmilzt bei  $162^{\circ}$ .

Jodmethylat,  $C_{23}H_{25}(OCH_3)N_2 \cdot 2CH_3J + 2H_2O$ . Diese Verbindung, welche durch Digeriren der Farbbase in Holzgeistlösung mit überschüssigem Jodmethyl bei  $110^{\circ}$  entsteht, ist ein Additionsproduct des Aethyläthers der Farbbase mit Jodmethyl. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser wird sie in farblosen (wenn nicht ganz rein gelben) Nadeln erhalten.

### Benzotrichlorid.

Dieser Körper, welcher mit dem Dimethylanilin die Basis der älteren Malachitgrünfabrikation bildet, wurde 1858 von Schischloff und Rosing <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Jahresber. d. Chem. 1858, 279.

entdeckt, und von ihnen durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Benzoylchlorid erhalten. Cahours<sup>1)</sup> erhielt dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Chlor auf Benzalchlorid,  $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ , und Limpricht<sup>2)</sup> untersuchte sie zuerst genauer.

Die Chlorirung des Toluols kann bekanntlich in zwei Richtungen verlaufen: entweder tritt das Chlor substituierend ein an Stelle von Wasserstoffatomen des aromatischen Kerns, dann werden die gechlorten Toluole gebildet, z. B. das Monochlortoluol  $C_6H_4Cl \cdot CH_3$ ; oder das Chlor ersetzt nach einander die drei Wasserstoffatome der Methylseitenkette, und es entstehen das Benzylchlorid,  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  (s. Volley, S. 464); Benzalchlorid (Benzodichlorid, Chlorobenzol, Bittermandelölchlorid)  $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ , und Benzotrichlorid. Die gechlorten Toluole bilden sich, wenn man Chlor auf stark abgekühltes oder mit etwas Jod oder Molybdänpentachlorid versetztes Toluol einwirken läßt. Es entsteht dabei hauptsächlich Parachlortoluol neben kleinen Mengen der Orthoverbindung. Wirkt dagegen Chlor auf Toluol in der Siedhitze ein, so findet die Substitution in der Seitenkette statt.

Nach Beilstein und Ruhlberg<sup>3)</sup> erhält man das Benzotrichlorid sehr leicht vollkommen rein, wenn man in siedendes Toluol solange Chlor einleitet, als das Product noch eine Zunahme des Gewichtes zeigt.

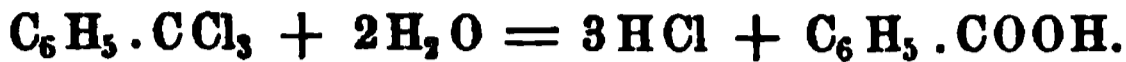
Von anderer Seite<sup>4)</sup> sind jedoch kürzlich Erfahrungen mitgetheilt worden, wonach es, wenigstens im Großen, Schwierigkeiten zu haben scheint, die Chlorirung auf die Seitenkette zu beschränken. Schon bei der Fabrication des Benzylchlorids entsteht neben Benzodi- und Trichlorid eine Anzahl Nebenproducte, welche das Chlor theils in der Seitenkette, theils im Kern enthalten, z. B. Chlorbenzylchlorid,  $C_6H_4Cl \cdot CH_2Cl$ . Sie lassen sich durch fractionirte Destillation nicht vollkommen abscheiden, und veranlassen gewöhnlich das unerwünschte Auftreten von harzigen Nebenproducten, wenn das Benzylchlorid zur Herstellung modificirter Nilancen (Violett, Eosin) verwendet wird. Eine Siedepunktbestimmung giebt keinen genügend sicheren Anhalt, den wirklichen Gehalt an  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  im käuflichen Benzylchlorid zu erkennen; man bedient sich dazu besser der raschen und vollkommenen Umsetzung des Chlorids in alkalisch-alkoholischer Lösung, wodurch es in Benzalkohol verwandelt wird.

Die Darstellung des Benzotrichlorids aus Toluol stößt noch auf größere Schwierigkeiten, als die des Benzylchlorids. Beide, und wahrscheinlich auch das dazwischen liegende Benzodichlorid, sind nicht nur schwer auch nur annähernd rein zu gewinnen, sie sind auch in Folge ihrer Zersezlichkeit beim Destilliren, besonders das Trichlorid, schwer zu reinigen. Dies gelingt dagegen, wenigstens im Kleinen, ziemlich leicht, wenn man im Vacuum destillirt, wodurch ein Herabdrücken des Siedepunktes um  $8^\circ$  erreicht wird. Uebrigens bildet sich das Trichlorid unter allen Umständen schon gleich zu Anfang der Chlorirung, so daß, wie schon oben erwähnt wurde, kein Benzylchlorid des Handels davon frei ist. Die kleinsten Mengen des Trichlorids geben sich durch die Bildung von Malachitgrün bei Ein-

1) Ann. Chem. Pharm. II. Suppl. 306. — 2) Ann. Chem. Pharm. 134, 55; 135, 80. — 3) Ann. Chem. Pharm. 146, 317. — 4) C. C. in Dingler's polyt. Journ. 231, 74; Rad, Ibid. 231, 538.

wirkung von Dimethylanilin und Chlorzink auf das fragliche Product zu erkennen.

Das reine Benzotrichlorid ist eine bei 213 bis 214° siedende Flüssigkeit; von Wasser wird es nicht gelöst, aber in der Kälte langsam, beim Erhitzen auf 140° rasch in Benzoësäure umgewandelt:



Die letztere Säure entsteht, neben etwas Chlorbenzoësäure, auch durch Oxydation des Trichlorids mit Chromsäure.

Natrium wirkt selbst auf siedendes Benzotrichlorid nicht ein; im Uebrigen giebt der Körper zu zahlreichen, interessanten Umsetzungen Veranlassung, von denen wir einige später noch kurz berühren werden.

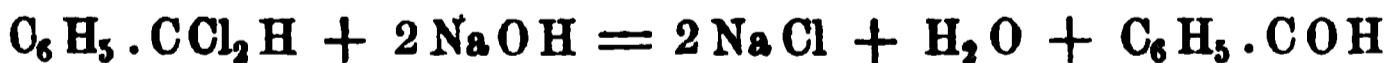
### B e u z a l d e h y d.

Die Bereitung dieses Körpers, welcher für die Darstellung des Malachitgrüns nach dem zweiten Verfahren dient, geschah früher ausschließlich aus den bitteren Mandeln.

Im Uebrigen seien hier noch die folgenden Bildungsweisen kurz erwähnt: Destillation einer Mischung von benzoësaurem und ameisen-saurem Calcium; Oxydation des Benzylalkohols mit Salpetersäure; Erhitzen von Benzalchlorid mit Wasser auf 130 bis 140°, mit alkoholischem Kali oder mit Quecksilberoxyd:



Aus Benzalchlorid kann der Benzaldehyd auch gewonnen werden durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 50° und nachherigem Zusatz von Wasser. Ferner beim Ueberleiten der Dämpfe von Benzoësäure oder Phtalsäure über erhitzten Zinkstaub und bei der Oxydation von Benzylchlorid mit verdünnter Salpetersäure oder besser, mit einer Lösung von Bleinitrat. Die letztere Methode ist zur technischen Bereitung des künstlichen Bittermandelöls verwendet worden; sie ist bereits an anderer Stelle (Bolley, S. 465) besprochen. Neuerdings dient aber die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Benzalchlorid:



zur Fabrication des Benzaldehyds (Privatmittheilung des Herrn R. Bindschedler in Basel).

Ueber die Darstellung des Farbstoffes ist dem bereits Gesagten noch folgendes hinzuzufügen. Zur Bildung geringerer Mengen desselben aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin ist die Gegenwart von Metallchloriden nicht unumgänglich nothwendig; wohl aber ist sie erforderlich, wenn die Umwandlung eine vollständige sein soll.

Zur fabrikmäßigen Herstellung des Farbstoffes <sup>1)</sup> werden 3 Thle. Dimethylanilin, 2 Thle. Benzotrichlorid und  $1\frac{1}{2}$  Thle. festes Chlorzink in einem emaillirten Gefäße unter Umrühren drei Stunden lang auf  $110^{\circ}$  erhitzt. Die erhaltene Schmelze wird in geeigneten Gefäßen durch Destillation mit Wasserdampf von den flüchtigen Beimengungen gereinigt, der Rückstand durch viel kochendes Wasser ausgezogen und die filtrirte Lösung mit Kochsalz ausgefällt. Der so erhaltene Farbstoff ist, in Wasser oder Spiritus gelöst, direct für die Zwecke der Färberei und Druckerei brauchbar. (Er wird indessen neuerdings sehr schön krystallisirt geliefert.) — In ganz derselben Weise läßt sich Methylbiphenylamin in einen grünen Farbstoff umwandeln. Bei Anwendung großer Mengen erscheint es passend, die sehr energische Reaction durch indifferente, feste oder flüssige Vertheilungsmittel, wie Salz, Sand oder Kohlenwasserstoffe, zu mäßigen. — Später hat die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation ihr Patent auch auf die Anwendung der gechlorten Benzotrichloride ausgedehnt <sup>2)</sup>. — Ein anderes angebliches Verfahren von Lust <sup>3)</sup> zur Darstellung von Farbstoffen aus Benzotrichlorid und aromatischen Aminen und Phenolen, verdient wohl, nach dem oben über die Wirkung der drei, in der Seitenkette gechlorten Toluole Gesagten, keine eingehende Berücksichtigung. Dagegen ist es nur als eine unerhebliche Modification zu betrachten, wenn in neuerer Zeit auch Condensationsproducte des Methylanilins mit Bittermandelöl hergestellt und durch Oxydation in grüne Farbstoffe verwandelt wurden <sup>4)</sup>. — Ganz kürzlich hat Salathé <sup>5)</sup> einige Einzelheiten über die Darstellung des Bittermandelölgrüns mitgetheilt.

In neuerer Zeit werden auch die Sulfosäuren des Malachitgrüns und der ihm nahestehenden Körper fabrikmäßig bereitet. Sie übertreffen den nicht sulfonirten Farbstoff noch an Sättigung der Nuance.

Werden die Basen der grünen Farbstoffe aus Benzotrichlorid und seinen gechlorten Substitutionsproducten, oder deren Salze, mit einem Ueberschuß von concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so bilden sich gepaarte Sulfosäuren, welche in ihrem Verhalten den Sulfosäuren des Anilinblau gleichen, und wie diese, in der Färberei und Druckerei angewendet werden können. Das Kalisalz der Sulfosäure löst sich leicht in kochendem Wasser auf, färbt sich auf Zusatz von schwachen mineralischen oder organischen Säuren intensiv grün und kann sofort für die Zwecke der Färberei und Druckerei Verwendung finden <sup>6)</sup>.

### Nitroderivate des Malachitgrüns.

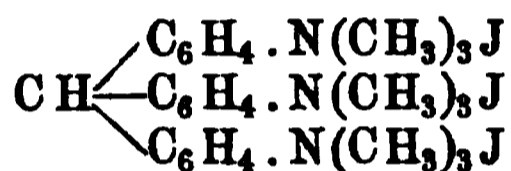
Wie wir sahen, kann das Malachitgrün, außer durch die beiden Hauptmethoden, auch erhalten werden, wenn man Benzoylchlorid bei Gegenwart von Chlorzink auf Dimethylanilin einwirken läßt. Ersetzt man bei dieser Reaction das

<sup>1)</sup> Chem. Industrie 1879, 166, nach der Patentspecification des deutschen Patentes Nr. 4322 vom 26. Februar 1878. — <sup>2)</sup> Deutsch. Pat. Nr. 4988, 6. Juni 1878. — <sup>3)</sup> Engl. Pat. 1976, 16. Mai 1878. — <sup>4)</sup> Ein solches Product wurde von der Firma Gerber und Uhlmann in Basel unter dem Namen Methylgrün in den Handel gebracht. Mon. scientif. 1879, 352. — <sup>5)</sup> Zeitschr. f. d. Chem. Großgew. 1879, 270. — <sup>6)</sup> Deutsch. Patent der Actiengesellsch. für Anilinfabrikation Nr. 6714, 27. Oct. 1878. Chem. Industr. 1878, 292.

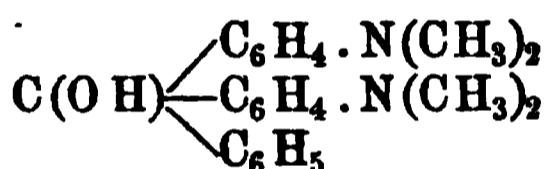


Benzoylchlorid durch Paranitrobenzoylchlorid, so bildet sich, wie E. und D. Fischer<sup>1)</sup> gezeigt haben, ein ganz ähnlicher Farbstoff, welchen die Entdecker als Paranitrobittermandelölgrün bezeichnet haben. Dieser Körper, dessen Zusammensetzung noch nicht genau ermittelt wurde, unterscheidet sich vom Malachitgrün hauptsächlich durch geringere Löslichkeit, durch die gelbe Farbe der in feinen Prismen krystallisirenden Base, und durch deren schwächere basische Eigenschaften. Die mit schön grüner Farbe löslichen Salze werden nämlich durch Wasserzusatz theilweise unter Abscheidung der Base zerlegt. Die Lösungen in Essigsäure oder verdünnten Mineralsäuren färben Wolle und Seide prachtvoll grün.

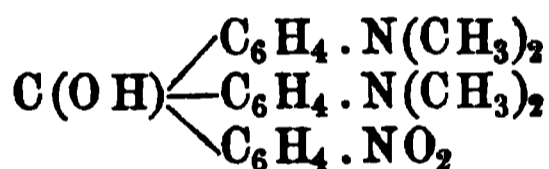
Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des Körpers gegen Reductionsmittel. Behandelt man die schwach angesäuerte Lösung in verdünntem Alkohol vorsichtig mit Zinkstaub, so wird ein schöner rothvioletter Farbstoff gebildet, welcher der Rosanilinreihe anzugehören scheint (wahrscheinlich ein vierfach methyilirtes Rosanilin). Bei weiterer Reduction geht derselbe in eine Leutobase über, welche bei der Drydation sich wieder mit der größten Leichtigkeit in Violett verwandelt. (Dies stimmt zwar nicht zu dem gewöhnlichen Verhalten der Rosanilinfarbstoffe.) Die genannte Leutobase liefert durch Behandeln mit Jodmethyl und Methylalkohol bei 100 bis 110° das Trijodid des neunfach methyilirten Paraleukanilins<sup>2)</sup>:



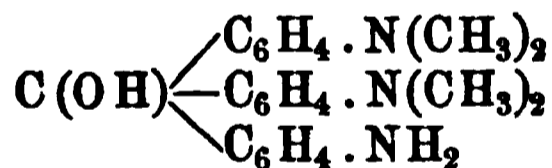
welches auch durch Methylierung des Paraleukanilins direct erhalten werden kann (s. S. 687). Es ist somit in einfachster Weise der Uebergang vom Malachitgrün zur Rosanilinreihe gegeben, welcher aus den folgenden Formeln hervorgeht:



Base des Malachitgrüns



Paranitrobittermandelölgrün



Base eines vierfach methyilirten Pararosanilins.

Eine, mit der soeben beschriebenen isomere Verbindung, das Metanitrobittermandelölgrün, wird auf folgendem Wege erhalten. Metanitrobenzaldehyd wird durch Einwirkung von Dimethylanilin und Chlorzink in ein nitrirtes Tetramethyldiamidotriphenylmethan übergeführt und dieses, gerade wie die nicht nitrirte Leutobase, durch Drydation in den Farbstoff verwandelt.

Das Metanitrotetramethyldiamidotriphenylmethan,  $\text{C}_{23} \text{H}_{25} (\text{NO}_2) \text{N}_2$ , ist ein durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneter Körper. Aus Alkohol scheidet es sich in gelben Prismen ab, aus Benzol meistens in concentrisch gruppirten goldgelben Nadeln. — Es ist ziemlich schwer löslich in Aether, Alkohol und Ligroin, leicht in Benzol.

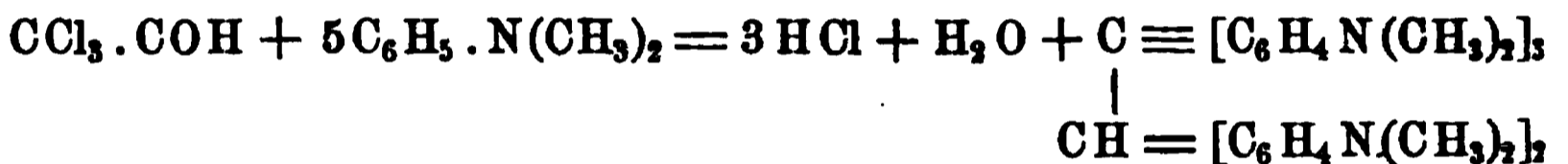
1) Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 800. — 2) Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 2344.

Der durch Oxidation daraus erhaltene Farbstoff zeigt mit dem Paranitro-bittermandelölgrün, sowohl in seinen färbenden Eigenschaften, als im Verhalten seiner Salze, die größte Ähnlichkeit. Die freie Base krystallisirt schwierig; das Pikrat,  $C_{23}H_{23}(NO_2)N_2 + C_6H_2(NO_2)_3OH$ , krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in kleinen, grünen, häufig zu kugligen Aggregaten vereinigten Nadeln.

Wird dieser Farbstoff in gleicher Weise wie die Paraverbindung reducirt, so verschwindet allmählig die grüne Färbung der Lösung unter Bildung einer krystallisirenden Leukobase. Letztere liefert bei der Oxidation immer wieder einen grünen Farbstoff, der in der Nuance nicht wesentlich verschieden vom Malachitgrün ist. Die Bildung von Violett wird in diesem Falle nicht beobachtet. Es ist leicht begreiflich, daß wohl der Paranitrobenzaldehyd, nicht aber die entsprechende Metaverbindung, ein Derivat des Pararosanilins liefern kann.

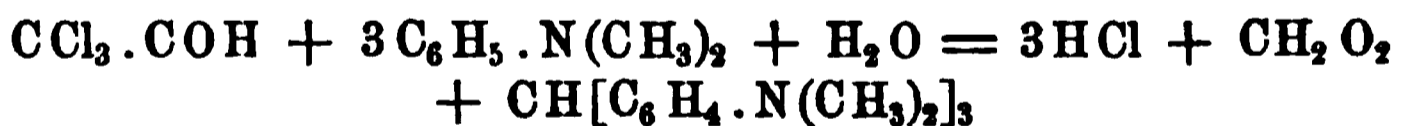
Außer mit dem Benzaldehyd und dem Benzotrichlorid kann das Dimethylanilin noch mit zahlreichen anderen Körpern Condensationsproducte liefern und nicht selten führen die betreffenden Reactionen zur Bildung von Farbstoffen. So sahen wir bereits, daß es auch mit Benzalchlorid Tetramethyldiamidotriphenylmethan, und mit Benzoylchlorid direct Malachitgrün bilden kann.

Unter den Aldehyden liefert besonders das Chloral interessante Producte. Wirkt dieser Körper bei Gegenwart von Chlorzink auf einen bedeutenden Ueberschuß von Dimethylanilin ein, so entsteht ein substituirtes Pentaphenyläthan<sup>1)</sup>:



welches bei der Oxidation einen blauen Farbstoff liefert.

Läßt man dagegen auf 1 Mol. Chloral 3 Mol. Dimethylanilin bei höherer Temperatur einwirken<sup>2)</sup>, so wird, unter Abspaltung von Salzsäure und Ameisensäure, Hexamethyltriamidotriphenylmethan (=Hexamethylparaleukanilin) gebildet:



Dieser letztere Körper giebt durch Oxidation quantitativ reines Methylviolett neben erheblichen Mengen von Formaldehyd, wie S. 685 näher erläutert ist.

Von anderen Aldehyden ist zu erwähnen das Cuminaldehyd (Cuminaldehyd). Es giebt mit Dimethylanilin eine dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan homologe Base, welche durch gelinde Oxidation mit Braunstein in essigsaurer oder schwefelsaurer Lösung in einen blaugrünen Farbstoff übergeht. Derselbe ist dem Malachitgrün homolog und von ihm in der Nuance kaum zu unterscheiden.

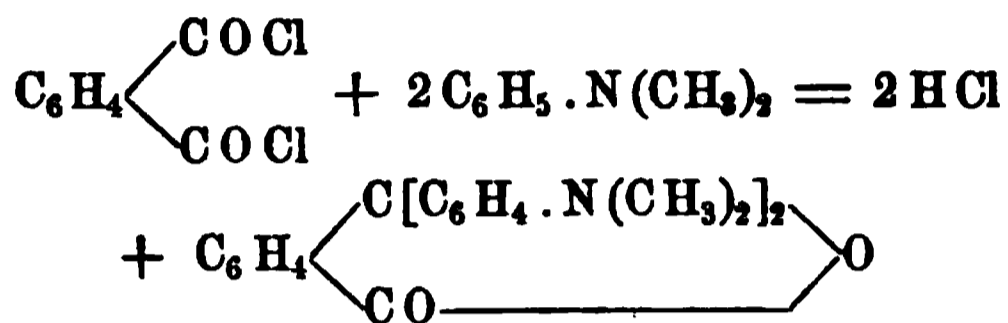
Den Aldehyden schließen sich in ihrer Wirkung auf tertiäre Basen die Säurechloride an. So liefert schon Chlorkohlenoxyd (das Chlorid der Kohlen-

<sup>1)</sup> D. Fischer, Ber. 1878, 951. — <sup>2)</sup> E. und D. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 2097.

säure) mit Dimethylanilin, außer anderen Körpern, einen die Haut und Wolle stark färbenden blauen Farbstoff, dessen Zusammensetzung aber noch nicht bekannt ist<sup>1)</sup>. — Die Wirkung des Benzoylchlorids ist bereits mehrfach erwähnt worden. Auch das Chlorid der Salicylsäure giebt mit Dimethylanilin einen grünen Farbstoff, welcher die Formel  $C_{30}H_{30}N_2O_4 \cdot HCl + 2H_2O$  zu besitzen scheint<sup>2)</sup>.

Phthalsäurechlorid,  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \diagup COCl \\ \diagdown COCl \end{matrix}$ , verbindet sich mit tertiären aroma-

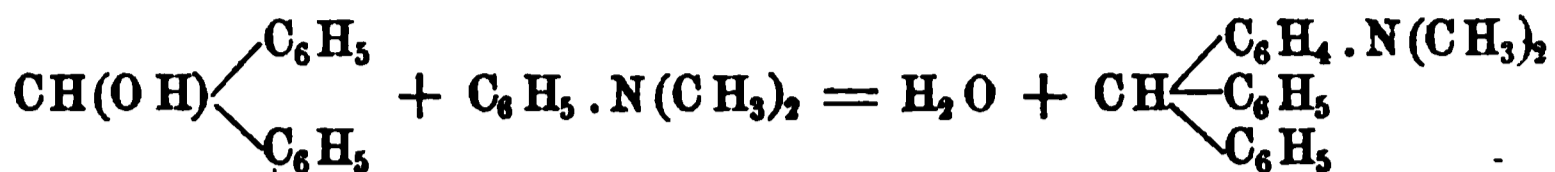
tischen Basen zu Körpern, welche in ihrer Constitution vollkommen den Phthalen der Phenole (s. d.) analog sind. So giebt es mit Dimethylanilin das Phthalin dieser Base<sup>3)</sup>:



Die beiden Körper wirken von selbst unter Erwärmung auf einander ein. Zusatz von ein wenig Zinkstaub begünstigt die Reaction. Das entstandene Phthalin ist eine zweifäurige Basis; die zweifach sauren Salze sind leicht zersezbar, die einfach sauren dagegen beständige, krystallisirbare Körper. Neben dem Phthalin, welches ungefärbt ist, bildet sich noch ein grüner Farbstoff, welcher ihm mit großer Hartnäckigkeit anhängt, so daß er schwer von ihm zu trennen ist. Andere tertiäre Basen verhalten sich ähnlich. — Das Phthalin des Dimethylanilins,  $C_{24}H_{26}N_2O_2$ , wird durch Reduction des Phthalins mit Zinkstaub und Eisessig erhalten. Der farblose Körper entspricht in seiner Zusammensetzung dem Phenolphthalin. Phthalidine sind daraus nicht zu erhalten. — Schmelzendes Kali zerlegt das Phthalin in Phthalsäure und Dimethylanilin. Rauchende Salpetersäure giebt ein hellgelbes, krystallinisches Hexanitrophthalin,  $C_{24}H_{18}(NO_2)_6N_2O_2$ . Ein Phthalin des Monobromdimethylanilins entsteht in ganz analoger Weise wie der bromfreie Körper durch Erhitzen von Phthalsäurechlorid mit Monobromdimethylanilin<sup>4)</sup>. Das salzsaure Salz bildet einen, in stahlblauen Nadeln krystallisirenden Farbstoff; das Nitrat bildet einen grünen Niederschlag. Prachtvolle blaue Farbstoffe entstehen ferner bei der Einwirkung aromatischer Sulfochloride auf Dimethylanilin<sup>5)</sup> so aus den Chloriden der Benzolsulfosäure,  $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$ ; der Benzoldisulfosäure,  $C_6H_4(SO_2Cl)_2$ , und der  $\alpha$ -Naphthalinsulfosäure,  $C_{10}H_7 \cdot SO_2Cl$ . Außerdem entstehen farblose, sulfonartige Verbindungen, z. B.  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . Die Zusammensetzung der blauen Farbstoffe ist noch nicht bekannt; sie haben basische Eigenschaften und werden durch Mineralsäuren entfärbt.

<sup>1)</sup> Michler, Ber. d. d. Chem. Ges. 1876, 400, 716. — <sup>2)</sup> D. Fischer, Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 954. — <sup>3)</sup> D. Fischer, Ber. d. d. Chem. Ges. 1876, 1753; 1877, 952; 1879, 1691. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 1623. — <sup>5)</sup> Michler, Ber. d. d. Chem. Ges. 1877; 1742, 1879; 1789, 1791.

Noch mit einer beträchtlichen Anzahl von Körpern giebt das Dimethylanilin Condensationsproducte, aber die letzteren zeigen nicht die Natur von Farb- oder Leukobasen. So entsteht z. B. durch Einwirkung von Benzhydrol oder Benzophenonchlorid das Dimethylamidotriphenylmethan<sup>1)</sup>:

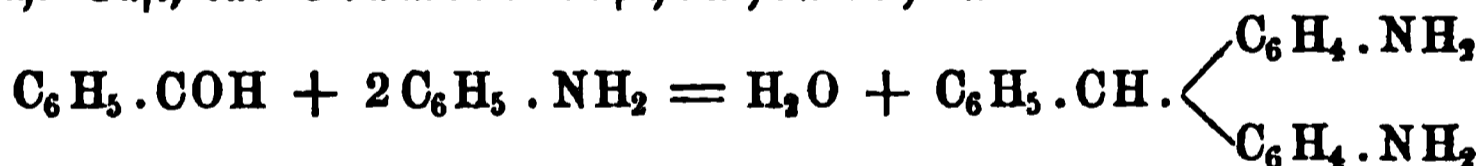


Dieser Körper giebt bei der Oxydation keinen Farbstoff; die Amido-derivate des Triphenylmethans sind also erst dann im Stande, Farbstoffe zu bilden, wenn mindestens in zwei von den vorhandenen Benzolringen je eine Amidogruppe substituierend eingetreten ist.

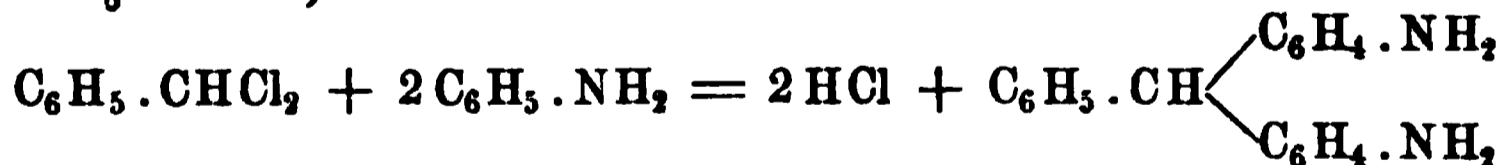
### Condensationsproducte primärer Basen.

Wie das Dimethylanilin, so ist auch das Anilin selbst zur Condensation mit Aldehyden und anderen Verbindungen befähigt.

Anilin und Benzaldehyd<sup>2)</sup>. Werden 2 Mol. salzsaures Anilin mit der gleichen Menge Chlorzink und etwas Wasser zu einem homogenen Brei angerührt, dann 1 Mol. Bittermandelöl zugegeben und die Masse bis zum Verschwinden des Geruchs nach Bittermandelöl auf 130 bis 140° erhitzt, so entsteht eine krystallinische Base, das Diamidotriphenylmethan:



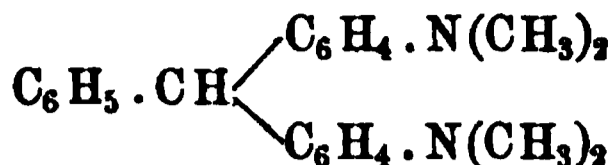
Derselbe Körper scheint sich bei der Einwirkung von Benzalchlorid auf Anilin zu bilden<sup>3)</sup>:



Die so erhaltene Verbindung liefert bei der Oxydation mit Deck Silberchlorid einen blauen Farbstoff.

Das Diamidotriphenylmethan steht in naher Beziehung zum Malachitgrün und läßt sich auch in dieses überführen. Durch Einwirkung von Jodmethyl können die 4 Wasserstoffatome der beiden Amidogruppen durch Methyl ersetzt werden, wodurch Tetramethyldiamidotriphenylmethan,

<sup>1)</sup> D. Fischer, Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 951; 1879, 1690. — <sup>2)</sup> D. Fischer, Ber. d. d. Ges. 1879, 1693. Während des Druckes erschien noch eine neue Mittheilung Ber. d. d. Chem. Ges. 1880, 665. — <sup>3)</sup> Wöttinger, Ber. 1878, 276, 840; 1879, 975.

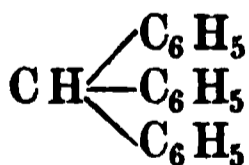


die Leukobase des Malachitgrüns gebildet wird. Diese kann dann in bekannter Weise durch Oxydation in den grünen Farbstoff selbst — das Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol — verwandelt werden.

Dieselbe Reaction verwertheten noch ganz kürzlich D. Fischer und Ph. Greiff (Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 669) zu einer neuen Synthese des Paraleukanilins: Paranitrobenzaldehyd und salzsaures Anilin geben durch Einwirkung von Chlorzink bei 120° Paranitrodiamidotriphenylmethan, und dieses wird durch Zink und Essigsäure zu Paraleukanilin reducirt. — Aus Benzhydrol und salzsaurem Anilin erhielten D. Fischer und E. Moser (Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 674) durch Einwirkung von Chlorzink Amidotriphenylmethan, eine bei 83 bis 84° schmelzende, in Prismen oder Blättchen krystallisirende Base.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß die Körper der Rosanilingruppe ebenso wie das Malachitgrün und die ihm verwandten Verbindungen Abkömmlinge des Triphenylmethans, resp. von dessen Homologen sind. Die einfachsten Verbindungen dieser Klasse entstehen durch Eintritt von Amidgruppen an Stelle je eines Wasserstoffatoms in den Phenylresten. Die Monoamidoderivate scheinen, nach den bisherigen Erfahrungen, in keiner directen Beziehung zu Farbstoffen zu stehen. Die Di- und Triamidverbindungen dagegen sind Leukobasen, welche durch Oxydation in ausgezeichnete Farbstoffe übergehen, und zwar leiten sich von den ersteren wie es scheint nur grüne Farbstoffe ab — Malachitgrün zc. — während die letzteren rothviolette, violette und blaue Farbstoffe liefern — Rosanilin und seine Derivate. Eine Ausnahme macht hier nur das Jod- oder Methylgrün, welches ebenfalls der Triamidreihe angehört. Doch ist diese Verbindung als Salz einer Ammoniumbase in ihrer Constitution von den übrigen Gliedern der Familie so wesentlich verschieden, daß der Unterschied in der Färbung hierin seine Erklärung finden kann.

Bei dem bedeutenden Umfange und den complicirten Verhältnissen dieses Gebietes erscheint es zweckmäßig, hier eine Zusammenstellung der wichtigsten Triphenylmethanabkömmlinge folgen zu lassen, soweit sie entweder selbst Farbstoffe sind oder in constitutioneller oder genetischer Beziehung zu Farbstoffen stehen.

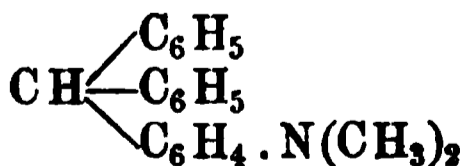


Triphenylmethan.

**Monoamidverbindungen:**



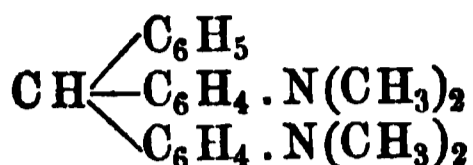
Amidotriphenylmethan.



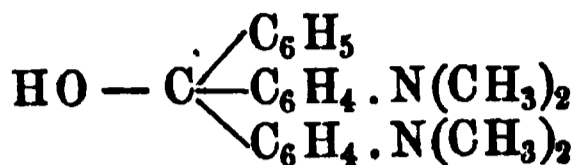
Dimethylamidotriphenylmethan<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Aus Benzhydrol oder Benzophenonchlorid und Dimethylanilin (S. 704). Reine Leukobase: giebt bei der Oxydation keinen Farbstoff.

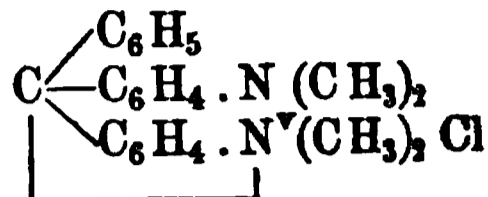
## Diamidoverbindungen:

Diamidotriphenylmethan <sup>1)</sup>.

Tetramethyldiamidotriphenylmethan; Leukobase des Malachitgrüns.

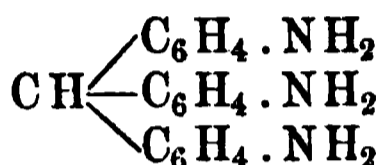


Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol; Base des Malachitgrüns.

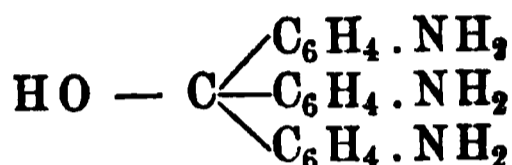


Malachitgrün (Chlorhydrat).

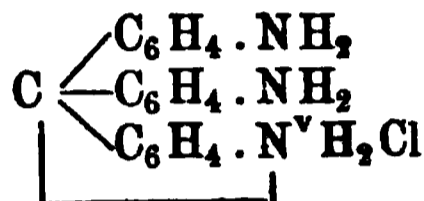
## Triamidoverbindungen:



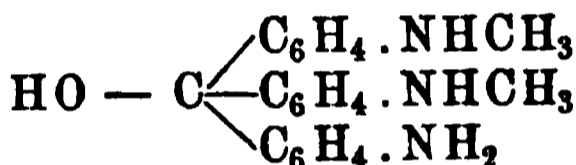
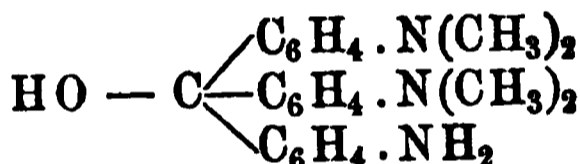
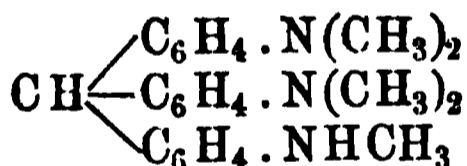
Triamidotriphenylmethan; Paraleufanilin.



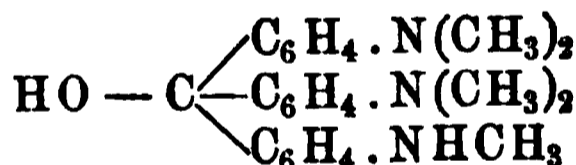
Triamidotriphenylcarbinol; Pararosanilin.



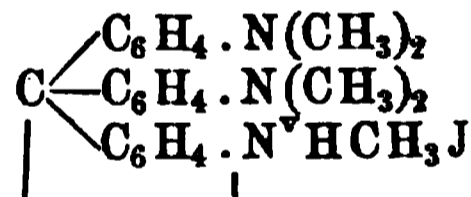
Pararosanilinchlorhydrat.

Dimethylpararosanilin (?) <sup>2)</sup>.Tetramethylpararosanilin (?) <sup>3)</sup>.

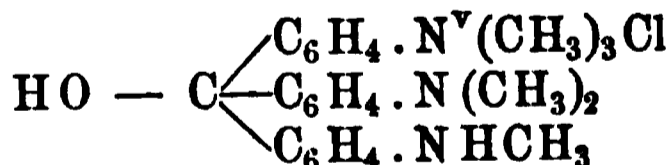
Pentamethyltriamidotriphenylmethan; Pentamethylparaleufanilin; Leukobase des Methylviolett.



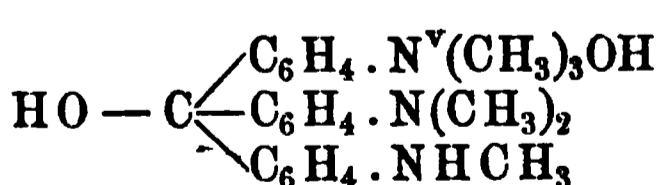
Pentamethyltriamidotriphenylcarbinol; Pentamethylpararosanilin; Base des Methylviolett.



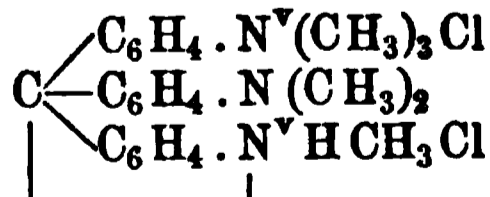
Pentamethylpararosanilin, Jodhydrat; Methylviolett (leicht löslich).



Zerlegungsproduct des Methylgrüns durch Alkali (?).

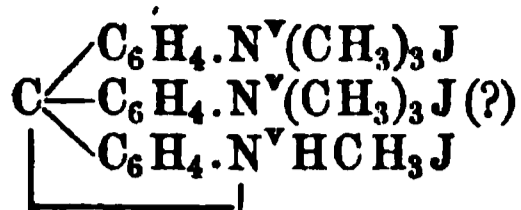


Base des Methylgrüns (?).

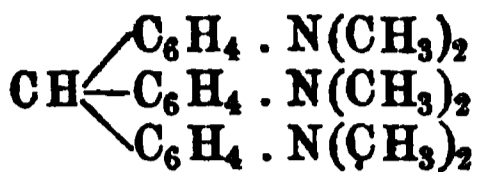


Methylgrün (Chlorhydrat).

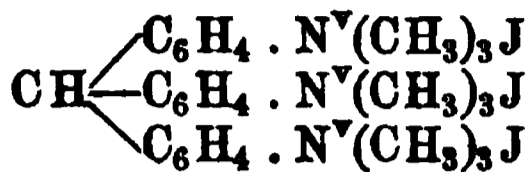
<sup>1)</sup> Aus Benzaldehyd oder Benzalchlorid und Anilin (S. 704). — <sup>2)</sup> Durch Erhitzen von Parabrommethylanilin (S. 686). — <sup>3)</sup> Durch Reduction des Paranitro-bittermandelölgrüns (S. 701).



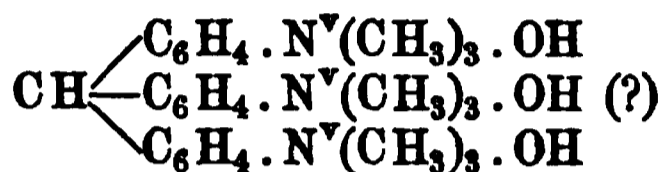
Hofmann's schwer lösliches  
Methylviolett.



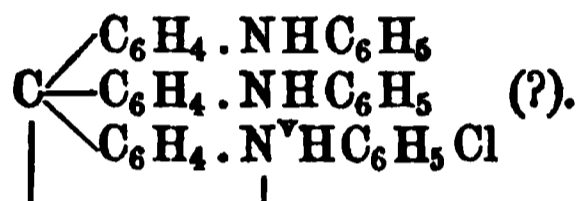
Hexamethyltriamidotriphenylmethan; Hexamethylparaleulanilin.



Trijodid des neunfach methy-  
lirten Triamidotriphenyl-  
methans (Paraleulanilins).



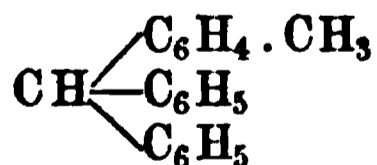
Base des neunfach methy-  
lirten Tri-  
amidotriphenylmethans (Paraleul-  
anilins).



Diphenylaminblau.

Die Formeln lassen es deutlich hervortreten, welche Bedingung wesentlich ist für die Farbstoffnatur der dieser Klasse angehörigen Verbindungen: Alle diejenigen sind Farbstoffe, in welchen ein Stickstoffatom mit dem die Gruppe zusammenhaltenden Methan Kohlenstoff in Verbindung steht. Dieses Stickstoffatom tritt stets fünfwerthig auf; aber der letztere Umstand allein genügt nicht, um den Farbstoffcharakter hervortreten zu lassen, wie dies besonders deutlich die neunfach methy-  
lirten Verbindungen lehren. Dieselben enthalten 3 fünfwerthige Stickstoffatome und sind dennoch farblos. Bei der Abscheidung der Farbbasen aus ihren Salzen, welche unter Fixirung von Wasser, bezw. Carbinolbildung erfolgt, blüht der Stickstoff seine Fünfwerthigkeit und damit zugleich die Bindung an den Methan Kohlenstoff ein, und dem entsprechend sind die sämtlichen Farbbasen ungesfärbt. Das-  
selbe ist der Fall bei der Reduction zu Leukokörpern.

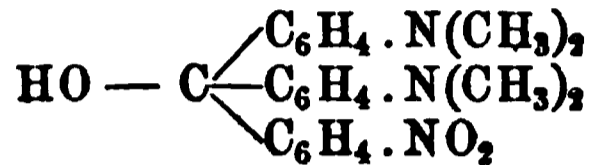
In obige Zusammenstellung sind nur die Derivate des Triphenylmethans selbst aufgenommen, nicht die des homologen Diphenyltolylmethans,



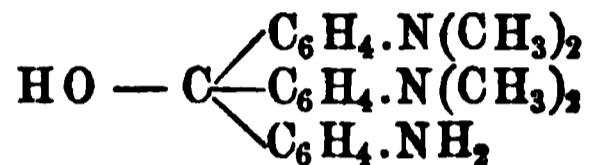
Von letzterem leitet sich, wie bereits ausgeführt, das eigentliche Rosanilin und die aus ihm hergestellten Farbstoffe — Hofmann's Violett, Jodgrün, Rosanilinblau zc. — in ganz analoger Weise ab, wie das Pararosanilin und seine Derivate vom Triphenylmethan. Zweifelhaft bleibt dabei nur, ob bei der Farbstoffbildung ein Phenylrest oder ein Tolyrest betheilig ist, so daß beispielsweise für die Rosanilinsalze die beiden folgenden Formeln vorläufig gleiche Berechtigung haben:



Zwischen den Diamidoderivaten des Triphenylmethans und den Triamidoverbindungen desselben Kohlenwasserstoffs besteht, wie wir sahen, nicht nur ein constitutioneller, sondern auch ein genetischer Zusammenhang: durch das Mittel des Paranitrobittermandelölgrüns kann man in einfachster Weise aus der ersteren Reihe in die letztere gelangen. Der genannte Körper, dessen Base der Formel:



entspricht, giebt bei der Reduction ein Tetramethylpararosanilin:



Hieraus ergibt sich zunächst der Schluß, daß die Stickstoffatome in der Reihe des Pararosanilins dieselbe relative Stellung gegenüber dem die Gruppe zusammenhaltenden Methankohlenstoff einnehmen, wie im Malachitgrün, resp. im Paranitrobittermandelölgrün.

Das für diesen Uebergang benutzte Nitroproduct enthält, wie sein Name andeutet, die Nitrogruppe in der Parastellung gegenüber dem Methankohlenstoff, welcher Umstand aus seiner Bildung aus Paranitrobenzaldehyd und Dimethylanilin hervorgeht. Daraus folgt, daß in dem von ihm sich ableitenden Tetramethylpararosanilin die Amidogruppe die gleiche Stellung hat, und also überhaupt, daß im Pararosanilin eine der Amidogruppen die Parastellung zum Methankohlenstoff einnimmt. Diese Folgerung wird bestätigt durch die Thatsache, daß Metanitrobenzaldehyd zwar mit Dimethylanilin einen ganz ähnlichen grünen Farbstoff liefert wie der Paranitrobenzaldehyd (S. 700), daß dieser aber durch Reduction sich nicht in einen der Rosanilinreihe angehörigen violetten Farbstoff verwandeln läßt. —

Die Parastellung einer Amidogruppe gegenüber dem Methankohlenstoff in der Familie des Pararosanilins ist übrigens schon durch die Bildungsweise aus Paratoluidin und Anilin erwiesen.

Weitere Schlüsse über die Stellung der Amidogruppen gestatten die bisher bekannten Thatsachen kaum mit Sicherheit zu ziehen. Anhaltspunkte ergeben sich aus dem Folgenden.

Das Pararosanilin wird durch Wasser bei höherer Temperatur in Phenol und Diorybenzophenon,  $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{---} \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \end{array}$  gespalten. Letzterer Körper wird durch



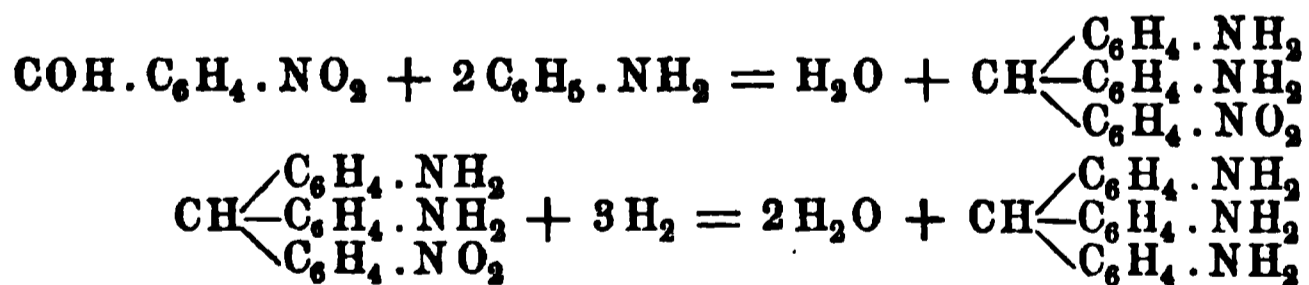
Oxydation des Dioxydiphenylmethans,  $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O H} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O H} \end{cases}$  erhalten <sup>1)</sup>.

Für diese Verbindung machen es Versuche von Bed <sup>2)</sup> wahrscheinlich, daß eine, vielleicht auch beide in ihr enthaltenen Hydroxylgruppen die Parastellung zum  $\text{CH}_2$  einnehmen. Wäre dieser Schluß sicher, so würde sich daraus auch für zwei Amidgruppen des Pararosanilins die Parastellung zum  $\text{CH}$  ergeben.

Endlich ist hier die Bildungsweise des Methylvioletts aus Joddimethylanilin (S. 684) zu erwähnen, sowie die Bildung eines der Rosanilingruppe angehörigen Farbstoffes aus Brommonomethylanilin (S. 686). In beiden müssen offenbar alle drei Stickstoffatome die gleiche Stellung, und zwar die Parastellung zum  $\text{CH}$  einnehmen, wie aus den aufgestellten Bildungsgleichungen hervorgeht. Aber der aus dem Brommonomethylanilin dargestellte Farbstoff ist noch nicht einmal analysirt und von dem aus Joddimethylanilin erhaltenen fehlt der sichere — und nicht ganz leicht zu führende — Nachweis, ob er mit Methylviolett identisch oder isomer ist. Für das Methylviolett selbst aber kann es nach den bekannten Thatsachen nur als plausibel, keineswegs aber als erwiesen gelten, daß dasselbe ein methylyirtes Pararosanilin ist, und nicht etwa ein Methylderivat eines isomeren Pararosanilins. Ob solche Isomere existiren und existiren können, wäre erst durch weitere Untersuchungen zu ermitteln <sup>3)</sup>. Die oben (S. 688) mitgetheilte Verschiedenheit des Diphenylaminblaus vom Triphenylrosanilin könnte möglicherweise auf einer Isomerie der den beiden Farbstoffen zu Grunde liegenden Pararosaniline beruhen.

Was die Constitution des ober oder der unter Anwendung von Orthotoluidin dargestellten Rosaniline betrifft, so fehlt es zu ihrer Beurtheilung noch völlig an dem erforderlichen thatsächlichen Material.

<sup>1)</sup> Städel und Bail, Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 746. — <sup>2)</sup> Ibid. 1877, 1840. — <sup>3)</sup> Ein solches ist in der That bereits während des Sages dieser Blätter dargestellt worden. Otto Fischer erhielt es durch Condensation von Metanitrobenzaldehyd mit Anilin und Reduction des so entstandenen Metanitrodiamidotriphenylmethans:



Die Base erhielt den Namen Pseudoleufanilin. Sie giebt bei der Oxydation einen rein violetten Farbstoff, wodurch sie sich leicht vom Paraleufanilin unterscheiden läßt (Ber. d. d. Chem. Ges. 1880, 671).

## Azofarbstoffe.

---

### Amidoazoverbindungen.

Der Oxydationsproceß, welcher von den aromatischen Aminen zu den Farbstoffen der Rosanilingruppe führt, besteht, wie wir sahen, in einer Eliminirung von Wasserstoff, durch welche drei Moleküle jener Basen zu einem Triphenylmethanderivate verkettet werden.

Weit einfacher verläuft ein Oxydationsvorgang, durch welchen man von den primären aromatischen Basen zu den Azoverbindungen gelangt. So erfolgt die Bildung des Azobenzols aus dem Anilin, wenn das letztere mittelst Kaliumpermanganat oxydirt wird, nach der Gleichung:



Auch hier haben wir es mit einem Condensationsvorgange zu thun, durch welchen mehrere Aminmoleküle vereinigt werden. Aber während bei der Bildung des Rosanilins die Condensation durch Verkettung von Kohlenstoffatomen herbeigeführt wird, erfolgt dieselbe bei den Azoverbindungen durch den Stickstoff.

Das Azobenzol und seine Homologen sind Körper von intensiv rother bis gelbrother Färbung. Aber sie besitzen deshalb doch nicht die Eigenschaften von Farbstoffen, da sie keine Verwandtschaft zu den Gespinnstfasern zeigen, und sich weder direct, noch unter Mitwirkung von Beizen mit ihnen verbinden lassen. Führt man aber in ihr Molekül Hydroxyl- oder Amidgruppen ein, welche den für sich indifferenten Azokörpern den Charakter von Säuren oder Basen verleihen, so nehmen sie zugleich die Eigenschaften wirklicher Farbstoffe an. Die einfachsten Vertreter dieser Klasse sind das Oxyazobenzol und das Amidoazobenzol:

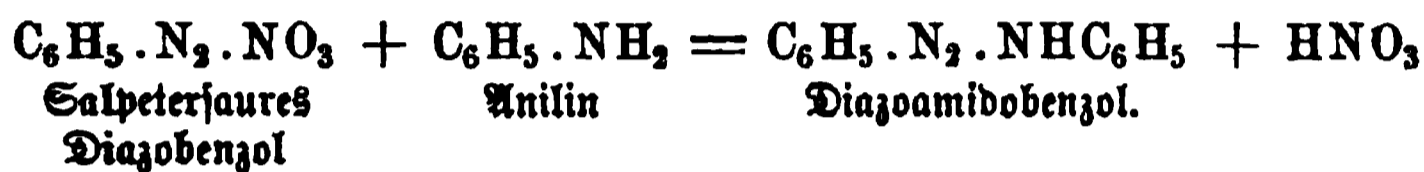


Diese Azofarbstoffe standen bis vor kurzer Zeit noch vereinzelt da und kaum einer von ihnen hatte eine erhebliche Wichtigkeit erlangt. Das Amidoazobenzol wurde eine Zeit lang als Anilingelb fabricirt (s. S. 343), konnte aber wegen seiner geringen Haltbarkeit keine umfassende Verwendung finden. Ihm nahe verwandt ist das Triamidoazobenzol, welches den Hauptbestandtheil des Phenylenbraun ausmacht, und welches allerdings eine größere Bedeutung gewonnen hat. In der neuesten Zeit hat sich die Sache wesentlich geändert. Eine ungemein große Anzahl von Azofarbstoffen ist entdeckt worden, welche noch

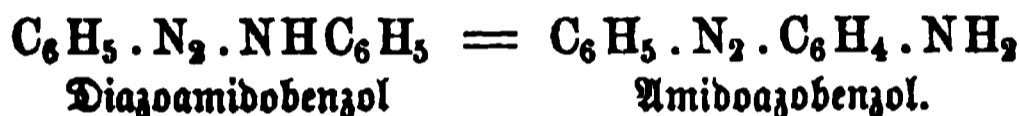
täglich durch neue vermehrt wird, und unter ihnen befinden sich viele, welche durch ihre Schönheit ebenso wie durch ihre bedeutende Echtheit rasch zu großer Anerkennung gelangt sind.

Die Möglichkeit dieser rapiden und ausgedehnten Entwicklung beruht auf einer Reaction von, wie es scheint, unbeschränkter Allgemeinheit, welche darin besteht, daß die Diazoverbindungen sich mit Phenolen und Amidokörpern verbinden können. Die letztere Thatsache hatten bereits die klassischen Arbeiten von Peter Griess über jene, von ihm entdeckte Klasse von Verbindungen kennen gelehrt, und zwar hatte Griess zunächst die Verbindungen mit aromatischen Aminen und deren Substitutionsproducten, sowie mit aromatischen Amidosäuren dargestellt.

So entsteht durch Vereinigung von salpetersaurem Diazobenzol mit Anilin das Diazoamidobenzol:



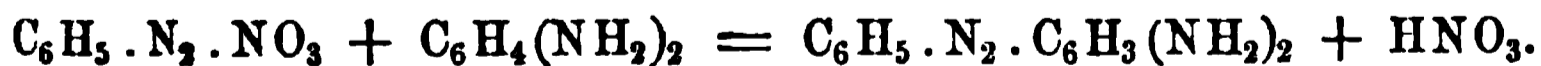
Das Product dieser Reaction ist noch eine Diazoverbindung, und hat, wie alle Körper dieser Klasse, keine färbenden Eigenschaften. Aber wenn es längere Zeit der Einwirkung von Anilin und Anilinsalzen ausgesetzt ist, so erleidet es eine sehr merkwürdige moleculare Umlagerung, indem es sich in das isomere Amidoazobenzol — Anilingelb — verwandelt:



Dieser von Kekulé entdeckte Vorgang ist von hohem theoretischen Interesse, weil er zuerst einen Uebergang von den Diazoverbindungen zu den Azokörpern verwirklichte; er kann aber zugleich als Typus derjenigen Reactionen betrachtet werden, welche der Industrie der neueren Azofarbstoffe als Grundlage dienen. Denn wenn auch meist das dem Diazoamidobenzol entsprechende Zwischenproduct nicht isolirt, ja gewöhnlich seine Existenz gar nicht besonders erwiesen wurde, so ist doch anzunehmen, daß die Bildung der in Rede stehenden Farbstoffe nach demselben Schema in zwei Phasen verläuft, wie die des Amidoazobenzols, nämlich:

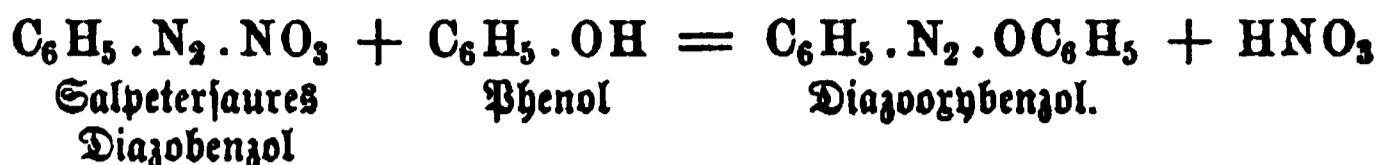
1. Bildung einer Verbindung, welche noch der Klasse der Diazokörper angehört;
2. Umwandlung der letzteren in die amidirte oder hydroxyrirte Azoverbindung.

Wie die Monamine, so können sich auch höhere Amine mit den Diazokörpern vereinigen, und es entstehen so die mehrfach amidirten Azokörper. Ein Beispiel hierfür bietet die Bildung des Diamidoazobenzols (Chrysoïdin) aus salpetersaurem Diazobenzol und Phenylendiamin:

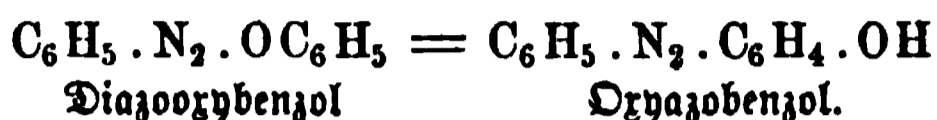


Die dem Amidoazobenzol entsprechende Oxyverbindung — den einfachsten Repräsentanten der Oxyazokörper — erhielt zuerst Griess durch Einwirkung von Bariumcarbonat auf ein Diazobenzolsalz und durch Schmelzen von Azobenzolsulfosäure mit Kali. Kekulé und Sidégh stellten ihn im Jahre 1870 nach einem der Bildung der Amidoazoverbindungen analogen Verfahren dar, indem

sie zeigten, daß sich salpetersaures Diazobenzol mit Phenol — in Form von Phenollithium — ebenso verbinden kann wie mit Anilin:



Doch geht hier, wie es scheint, die Umlagerung in das isomere Oxyazobenzol sogleich vor sich:

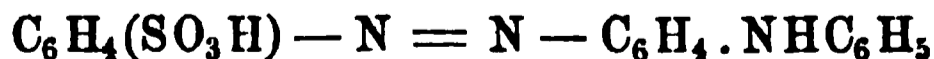


Die Oxy- und Amidoazokörper zeigen hinsichtlich ihres Charakters als Farbstoffe alle etwas Gemeinsames: sie liefern gelbe, orange, rothe und braune Töne; blaue, violette und grüne Farbstoffe scheinen in dieser Klasse nicht vorzukommen. Dabei scheint die Haltbarkeit und zugleich die Tiefe des Farbentons mit der Anzahl der eingetretenen Amido- oder Hydroxylgruppen zu steigen, wie folgendes Beispiel erläutern wird:

- $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH}_2)\text{N}_2$ , Monoamidoazobenzol (Anilingelb), hellgelb, sehr unecht;  
 $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2\text{N}_2$ , Diamidoazobenzol (Chrysoidin), orange, echt;  
 $\text{C}_{12}\text{H}_7(\text{NH}_2)_3\text{N}_2$ , Triamidoazobenzol (Phenylbraun), braun, echt.

Viele dieser Farbstoffe gewinnen übrigens wesentlich durch Einführung von Sulfogruppen. Dies kann erwünscht sein im Interesse der Wasserlöslichkeit; aber auch die sonstigen Eigenschaften werden dadurch wesentlich modificirt. Wir werden später ein Beispiel kennen lernen, wo isomere Farbstoffe, welche sich nur durch die verschiedene Stellung der eingetretenen Sulfogruppen unterscheiden, bedeutende Unterschiede im Farbentone aufweisen. Im Allgemeinen sollen nach Witt<sup>1)</sup> die in das Molecül eingeführten Sulfogruppen die Farbenintensität schwächen, aber die Beständigkeit der Farbe erhöhen. — Die Sulfogruppen können endlich in der Weise wirken, daß sie die basischen Eigenschaften der amidirten Azokörper schwächen oder ganz aufheben, was für ihre Verwendung in der Färberei von Wichtigkeit sein kann, indem es das Färben in sauren Bädern ermöglicht.

Die Einführung der Sulfogruppe kann auf zweierlei Wegen geschehen: entweder durch Behandeln des fertigen Azofarbstoffs mit Schwefelsäure, oder, indem man schon die Componenten des Farbstoffes sulfurirt und dann die Sulfverbindungen mit einander verbindet. Der letztere Fall ist am häufigsten angewendet; er gestattet im Voraus die Stellung der Sulfogruppen zu bestimmen, was bei der anderen Methode nicht der Fall ist. So kann ein durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Diphenylamin entstehender Körper nur die Constitution



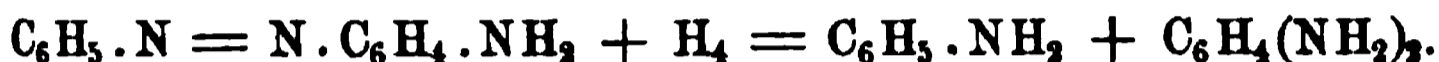
<sup>1)</sup> Chem. Industrie 1879, 89.

haben; die Bildungsweise einer Sulfosäure des Amidoazobenzols durch Einwirkung von Schwefelsäure auf diesen Körper aber läßt die Wahl zwischen den beiden folgenden Formeln:



und es wäre sehr wohl denkbar, daß sich bei dieser Bereitungsweise die beiden Verbindungen, denen die angegebenen Formeln entsprechen, gleichzeitig bilden.

Eine wichtige Reaction, welche diese Farbstoffe zeigen, besteht in ihrem Verhalten gegen kräftige Reductionsmittel. Durch solche erleiden sie eine Spaltung, welche häufig zur Ermittlung ihrer Constitution dienen kann. Das Anilingelb zerfällt so in Anilin und Phenylendiamin:



Das Chrysoïdin giebt im gleichen Falle Anilin und Triamidobenzol, woraus in Uebereinstimmung mit seiner Bildung aus Diazobenzolverbindungen und Metaphenylendiamin hervorgeht, daß es beide Amidgruppen in einem und demselben Benzolkern enthält:



Auch noch weitere Schlüsse lassen sich zuweilen aus einem solchen Reduc-tionsversuche ziehen. Das aus dem Amidoazobenzol neben Anilin erhaltene Diamidobenzol erwies sich als das Paraphenylendiamin, woraus sich ergibt, daß die im Anilingelb enthaltene Amidogruppe zu der Azogruppe  $\text{N}_2$  die Parastellung (1,4) einnimmt. Dies scheint bei den gefärbten Azokörpern die Regel zu sein, ja nach der Ansicht von Witt<sup>1)</sup> wäre es ausnahmslos der Fall, so daß z. B. Körper, wie das Paratoluidin, der Bildung eines Amidoazokörpers „wegen Besetzung des Parapunktes“ gar nicht fähig sein würden.

Was den chemischen Charakter der fraglichen Verbindungen betrifft, so zeigen die zwei Klassen derselben, bei aller Analogie ihrer Constitution, einen durchgreifenden Unterschied, welcher eine Folge ihrer Zusammensetzung ist; die Dryverbindungen sind sauer, die Amidokörper aber sind basisch, insofern nicht ihr basischer Charakter durch eingetretene Sulfogruppen in den sauren verwandelt worden ist. Die ersteren verhalten sich zu den letzteren wie die Rosolsäure zum Rosamin.

Wir werden hier nur die Amidoazoverbindungen und ihre Derivate besprechen. Die Dryverbindungen werden unter den Phenolfarbstoffen ihren Platz finden.

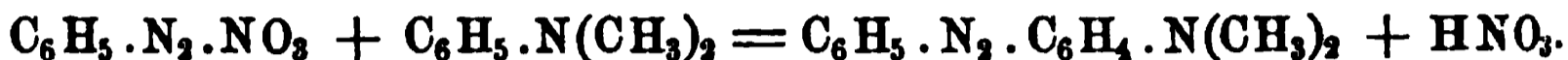
Die Amidoazoverbindungen und ihre Sulfosäuren sind unter den verschiedensten Namen in den Handel gebracht worden, wie Chrysoïdin, Tropäolin (hergenommen von der gelben Blüthe der Presse, Tropäolum), Orangé u. s. w. Um ihre Entdeckung haben sich hauptsächlich P. Grieff, S. Caro, D. N. Witt und A. Poirrier verdient gemacht.

Primäre aromatische Amine und Phenole sind übrigens keineswegs die einzigen Körper, welche sich mit den Diazoverbindungen vereinigen können. So hat

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 1809.

Grieff Verbindungen der letzteren mit secundären aromatischen Aminen, wie Aethylanilin, Aethylamidobenzoësäure *z.* beobachtet, ohne aber nähere Angaben über dieselben zu machen. Neuerdings<sup>1)</sup> hat er gefunden, daß auch tertiäre aromatische Amine sich zu Diazoverbindungen addiren können. Die Producte dieser Reaction können der Natur der Sache nach nicht als substituirte Diazoamidoverbindungen betrachtet werden, sondern nur als Amidoazoverbindungen, deren Amidwasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt ist.

Die einfachste Verbindung, der Typus dieser Klasse, ist ein dimethylirtes Anilingelb, das Dimethylamidoazobenzol. Seine Bildung erfolgt aus Diazobenzol und Dimethylanilin:



Durch Einwirkung von Diazobenzolsalz auf Metadimethylamidobenzoësäure entsteht in gleicher Weise Dimethylamidocarboxylazobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , und aus Metadiazobenzoësäure und Dimethylanilin das dem vorigen isomere Dimethylamidoazocarboxylbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . — Metadiazobenzoësäure und Metadimethylamidobenzoësäure vereinigen sich zu einem Azokörper, welcher in beiden Componenten eine Carboxylgruppe enthält:



während aus Diazobenzolsulfosäure und Dimethylanilin die Verbindung



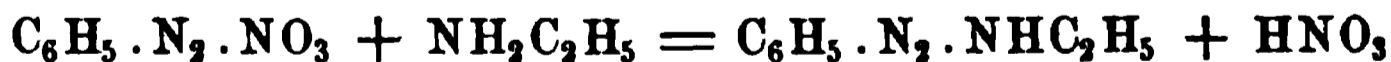
also die Sulfosäure des dimethylirten Anilingelb entsteht.

Auch ein Aethylderivat erhielt Grieff durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf Metadiäthylamidobenzoësäure:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH}) \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Alle diese Verbindungen, welche sich vom Anilingelb ableiten lassen, sind starke Farbstoffe.

Aber die Additionsfähigkeit der Diazoverbindungen ist mit dem bisher besprochenen bei weitem nicht erschöpft. Baeyer und Jäger<sup>2)</sup> zeigten, daß sie sich auch mit primären und secundären Aminen der Fettreihe vereinigen lassen. Die so entstandenen Verbindungen sind aber keine wahren Azokörper und entsprechen in ihrer Constitution nicht dem Anilingelb, sondern dem letzterem isomeren Diazoamidobenzol. Sie sind auch ebensowenig Farbstoffe wie dieses.

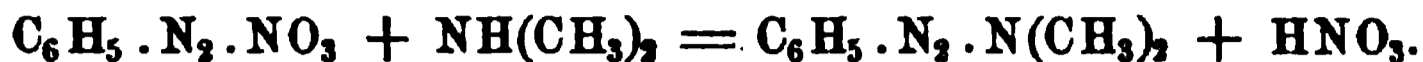
So entsteht durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf Aethylamin ein Diazobenzoläthylamid:



genau entsprechend der Bildung des Diazoamidobenzols aus salpetersaurem Diazobenzol und Anilin. Aber die moleculare Umlagerung in ein isomeres  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$  wird hier nicht beobachtet. — Das Diazobenzoläthylamid ist ein gelbliches, aromatisch riechendes Del.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 525. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 148.

Aus salpetersaurem Diazobenzol und Dimethylamin entsteht in ganz gleicher Weise das Diazobenzoldimethylamid:

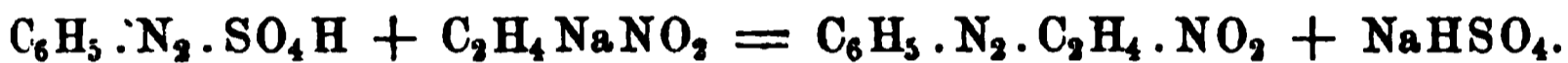


Dasselbe ist dem vorigen sehr ähnlich, läßt sich längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahren, ja in sehr kleiner Menge unzersezt destilliren; erhitzt man aber größere Quantitäten, so explodirt es unter Bildung von Dimethylamin. Dieses Verhalten erklärt sich leicht aus seiner Constitution, wenn man die große Explodirbarkeit der Diazoverbindungen berücksichtigt. — Der Körper besitzt die Eigenschaften einer schwachen Basis, doch sind die Salze der meisten Säuren unbeständig.

Tertiäre Basen der Fettreihe scheinen sich mit Diazokörpern nicht zu vereinigen; wenigstens konnte mit Trimethylamin eine entsprechende Verbindung nicht erhalten werden.

Wirkliche gemischte Azokörper, welche zur Hälfte der aromatischen, zur Hälfte der Fettreihe angehören, wurden vor fünf Jahren durch Victor Meyer<sup>1)</sup> erhalten, welcher zeigte, daß die von ihm entdeckten Nitroverbindungen der Fettreihe sich mit Diazokörpern vereinigen lassen.

So wirken Diazobenzolsulfat und Natriumnitroäthan nach folgender Gleichung auf einander ein:



Die so erhaltene Substanz bildet nach passender Reinigung goldglänzende Blätter; sie hat die Natur eines Farbstoffes, welcher Seide rein und intensiv goldgelb färbt. — V. Meyer stellte dann in Verbindung mit mehreren Schülern eine ganze Anzahl analoger Verbindungen dar<sup>2)</sup>, theils Substitutionsproducte, theils Homologe der vorigen. Von Interesse würde es natürlich sein, die in diesen Verbindungen enthaltene Nitrogruppe zu amidiren, und so zu Verbindungen zu gelangen, welche das vollkommene Analogon des Anilingelb darstellen. Diese Reduction gelingt indessen nicht bei den Additionsproducten des Diazobenzols mit Nitroäthan und seinen Homologen. Dagegen konnte sie nach Einführung einer Sulfogruppe ausgeführt werden. Diazobenzolsulfosäure vereinigt sich mit Nitroäthan zu Azobenzolnitroäthansulfosäure,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , und diese wird durch Schwefelammonium zu  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$  reducirt. Dieser der Sulfosäure des Anilingelb entsprechende Körper ist an sich farblos; aber seine Farbstoffnatur tritt beim Uebergießen mit Kali- oder Natronlauge hervor, in welchen er sich mit prachtvoller Fuchsinfarbe sogleich auflöst.

Alle diese Verbindungen bieten ein hohes theoretisches Interesse; eine technische Verwendung werden sie wohl, trotz ihrer färbenden Eigenschaften, kaum finden; aber ihre Entdeckung darf als ein Markstein in der Geschichte der Azofarbstoffe betrachtet werden, weil sie zuerst die Allgemeinheit der Reaction erkennen ließ, durch welche Azofarbstoffe aus der directen Vereinigung von Diazokörpern mit anderen organischen Verbindungen hervorgehen. V. Meyer's gemischte

<sup>1)</sup> V. Meyer und Ambühl, Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 751, 1073. —

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 1078; 1876, 384, 386, 389, 393; 1879, 2285.

Azokörper gehören zu den Vorläufern des Chrysoïdins, der Tropäoline, Orangés, der Xylidinponceau zc., welche wir theils hier, theils später näher zu besprechen haben werden.

Bevor wir zur speciellen Beschreibung der neueren Azofarbstoffe übergehen, mögen einige allgemeine Bemerkungen Platz finden. Wie wir sahen, beruht die Erzeugung der in Rede stehenden Körper auf einer Addition von Diazoverbindungen zu den verschiedensten Körpern der organischen Chemie. Unter den letzteren haben zu praktisch verwendbaren Resultaten hauptsächlich aromatische Amine und Phenole geführt. Die Darstellung der Diazoverbindungen in reinem, krystallisirten Zustande ist nun eine äußerst mühevolle Arbeit, welche zudem der Technik große ökonomische Schwierigkeiten bereiten würde<sup>1)</sup>. Glücklicherweise ist sie aber für die Bereitung der Azofarbstoffe nicht erforderlich: vielmehr genügt es, für diese Lösungen anzuwenden, welche die betreffenden Diazoverbindungen enthalten. Solche Lösungen aber lassen sich auf mannigfache Weise erhalten. Besonders bequem ist für diesen Zweck die Anwendung von Nitriten, aus denen sich durch stärkere Säuren mit Leichtigkeit die salpetrige Säure abscheiden läßt, an Stelle der gasförmigen salpetrigen Säure. So wandte schon B. Meyer für die Darstellung seiner gemischten Azofarbstoffe statt der reinen Diazoverbindungen Lösungen an, welche erhalten wurden, indem man beispielsweise Anilin in genau 2 Äquivalenten Salpetersäure löste und zu der stark verdünnten Lösung allmählig unter Schütteln und Abkühlung mit Wasser 1 Äq. Kaliumnitrit in wässriger Lösung hinzufügte. Man erhält so eine, nur mit Kaliumnitrat vermengte Lösung von salpetersaurem Diazobenzol, welche direct verwendet werden kann. Sie läßt sich in beliebiger Concentration herstellen und zeigt alle Reactionen der Diazobenzollösungen; die Anwesenheit des Kaliumnitrates ist ganz unschädlich. — Wir werden weiter unten noch andere Beispiele dieser Diazotirungsmethode kennen lernen. Bei derselben kommt es zu statten, daß die Auflösung des Kaliumnitrites in Wasser eine bedeutende Temperaturerniedrigung bewirkt, welche sogleich

<sup>1)</sup> Als Beispiel sei hier die Bereitung des salpetersauren Diazobenzols angeführt, wie sie Kekulé in seinem Lehrbuche (II, 723) nach Griess beschrieben hat: Man vertheilt gepulvertes salpetersaures Anilin in kleine Rößchen, übergießt mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser, und leitet, unter guter Abkühlung und öfterem Schütteln, einen langsamen Strom von salpetriger Säure ein. Die Einwirkung ist beendigt, wenn starke Kalilauge in einer Probe der Lösung keine Ausscheidung von Anilin mehr bewirkt. Man versetzt dann die filtrirte wässrige Lösung mit dem dreifachen Volumen starken Alkohols und fügt Aether zu, so lange sich noch Nadeln von salpetersaurem Diazobenzol abscheiden. Zur völligen Reinigung löst man nochmals in wenig kaltem Wasser und fällt durch Alkohol und Aether (Griess). Wird bei dieser Darstellung nur wenig Wasser angewandt, so erstarrt das Rohproduct bei beendigter Reaction direct zu einem Brei fast weißer, feiner Nadeln; durch Zusatz von Alkohol vermehren sich die Krystalle, und zur vollständigen Abscheidung ist nur verhältnißmäßig wenig Aether erforderlich (Kekulé). Wie weiter unten ausgeführt, werden übrigens die Diazoverbindungen leicht krystallinisch erhalten, wenn man die trockne Lösung der Basen in Benzol mit trockenem reinen  $N_2O_4$  behandelt (s. S. 718).

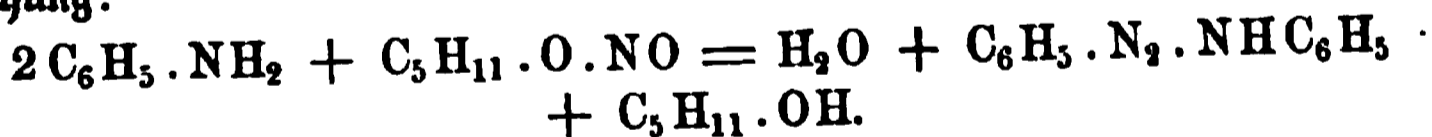


zur Färbung verwertbet wird. Man wird daher das Nitrit erst unmittelbar vor dem Gebrauche auflösen. Neuerdings haben Pabst und Girard<sup>1)</sup> zur Darstellung von Diazo- oder Azoverbindungen die salpetrige Säure und ihre Salze durch Bleikammerkrystalle und verwandte Verbindungen ersetzt. Die

Kammerkrystalle (Nitrosylschwefelsäure), deren Formel man als  $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{ONO} \\ \text{OH} \end{matrix}$

annimmt, werden erhalten durch Sättigen von kalter, concentrirter Schwefelsäure mit salpetriger Säure, oder durch Einleiten von schwefliger Säure in Salpetersäure, oder am besten durch Verbrennen eines Gemenges von 1 Thl. Schwefel mit 2,5 bis 3 Thln. Salpeter an feuchter Luft. — Noch besser als die Kammerkrystalle eignet sich für den fraglichen Zweck das Chlorid  $\text{NOCl}$ , welches man leicht in großen Quantitäten erhält, durch Erwärmen gleicher Gewichtsmengen der Kammerkrystalle mit grobkörnigem trockenem Kochsalz, wobei schon unterhalb  $85^\circ$  das in einer Kältemischung von  $5^\circ$  abzukühlende Nitrosylchlorid überdestillirt. Dieser Körper, in gasförmigem Zustande in abgekühltes Anilin geleitet, giebt z. B. sofort das Chlorhydrat des Amidoazobenzols. — In gleicher Weise ist aus Bromnatrium und Nitrosylschwefelsäure das Bromür, aus Kaliumnitrat mit letzterer Säure das Nitrat des Nitrosyls,  $\text{NO} \cdot \text{NO}_3$ , und durch Destillation mit Acetaten das Acetat dargestellt worden. Alle diese Verbindungen wirken ebenso wie das Chlorür. — Auch Sulfodiazoverbindungen lassen sich nach diesem Verfahren darstellen. Man hat nur die entsprechende Sulfosäure — z. B. Sulfanilsäure — in Alkohol suspendirt, mit Bleikammerkrystallen zu erwärmen.

Zur Darstellung von Diazoamidoverbindungen wendet B. Meyer ein ähnliches Verfahren an. Um z. B. Diazoamidobenzol zu bereiten, löst man 2 Mol. Anilin in seinem mehrfachen Volumen Aether, fügt genau 1 Mol. Amylnitrit hinzu und läßt in offenen Schalen über Schwefelsäure verdunsten. Ohne die geringste Harzbildung erhält man schöne, harte, goldgelbe, durchsichtige Krystalle von Diazoamidobenzol, die nur noch abgepreßt zu werden brauchen, um den gebildeten Amylalkohol völlig zu entfernen. Ihre Entstehung erfolgt nach der Gleichung:



Diese Methode ist offenbar weniger zur technischen Gewinnung, als zur leichten Reindarstellung der Diazoamidokörper geeignet.

Für die ältere Methode von Griefß ist eine Discussion von Interesse, welche in jüngster Zeit über die Zusammensetzung des durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke und arsenige Säure entstehenden Gases gepflogen worden ist. D. Witt<sup>2)</sup> sprach die Meinung aus, daß dasselbe stets nur wenig  $\text{N}_2\text{O}_3$  enthalte und hauptsächlich aus  $\text{N}_2\text{O}_4$  bestehe. G. Lunge<sup>3)</sup> hat dem gegenüber die Reaction unter verschiedenen Versuchsbedingungen geprüft, und so gefunden, daß die Zusammensetzung des entwickelten Gases sehr bedeutend von jenen beeinflusst wird.

<sup>1)</sup> Chem. Industrie 1879, 49, 200; Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 365. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 756. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1229, 1641.

Er operirte mit Stärke und gepulverter glasiger arseniger Säure ganz gleichmäßig, indem die Salpetersäure durch einen Tropftrichter allmählig zugeführt, die Reaction durch gelindes Erwärmen eingeleitet, dann durch Kühlen gemäßigt wurde. Die Untersuchungsmethode kann hier nicht angegeben werden; die Ergebnisse waren folgende:

### I. Salpetersäure und arsenige Säure.

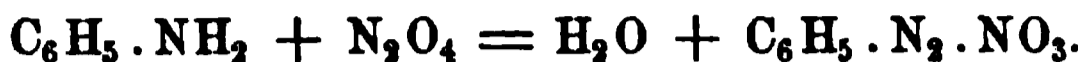
Specif. Gewicht der Salpetersäure bei 25° C.	Zusammensetzung des entwickelten Gases
1,20	Fast nur NO und ganz wenig $N_2O_3$ .
1,25	Sehr viel NO und noch immer so wenig $N_2O_3$ , daß man bei dieser Stärke nicht arbeiten kann.
1,30	Etwas NO, aber ganz vorwiegend $N_2O_3$ , welches in Strömen entweicht; $N_2O_4$ ist nicht nachweisbar.
1,35	Ebenso. NO ist fast nicht mehr vorhanden.
1,40	NO nicht mehr nachweisbar. Das Gas ist ein Gemenge von 100 Mol. $N_2O_3$ auf 126 Mol. $N_2O_4$ .
1,45	100 Mol. $N_2O_3$ auf 284 Mol. $N_2O_4$ .
1,50	100 " " " 903 " "

### II. Salpetersäure und Stärke.

Specif. Gewicht der Salpetersäure bei 25° C.	Zusammensetzung des entwickelten Gases
1,20	So gut wie gar keine Einwirkung.
1,33	Neben ein wenig NO eine Verbindung von genau der Zusammensetzung $N_2O_3$ .
1,40	100 Mol. $N_2O_3$ auf 25 Mol. $N_2O_4$ .
1,50	100 " " " 60 " "

Es eignet sich hiernach zur Entwicklung einer von  $N_2O_4$  fast vollständig freien salpetrigen Säure nur eine Salpetersäure von 1,30 bis 1,35, wobei es ziemlich gleichgültig ist, ob man als reducirenden Körper Stärke oder arsenige Säure wählt. — Lunge hat übrigens auch noch durch weitere Versuche zu beweisen gesucht, daß das Stickstofftrioxyd nicht nur im flüssigen, sondern auch im

gasförmigen Zustande existiren kann<sup>1)</sup>, während von anderer Seite angenommen worden ist, daß es beim Verdampfen vollständig in NO und NO<sub>2</sub> zerfalle. Uebrigens giebt Witt<sup>2)</sup> an, daß trockenes, reines N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in eine mit Natrium getrocknete Lösung von Anilin in Benzol geleitet, quantitativ weiße Krystalle von reinem Diazobenzolnitrat abscheidet, nach der Gleichung:



### Monoamidoazoförper.

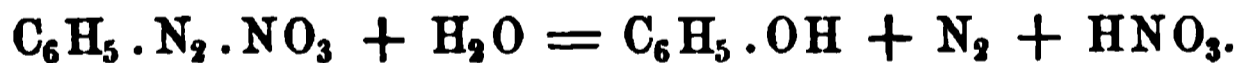
#### 1. Primäre Monoamidoazoförper.

**Amidoazobenzol, Anilingelb, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · N<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · NH<sub>2</sub>.** Die Darstellung dieses Körpers, welche in der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin in alkoholischer Lösung besteht, sowie seine wichtigsten Eigenschaften, sind bereits früher (S. 343) beschrieben worden. Auch die Theorie dieser Bildungsweise ist bereits erläutert, indem ausgeführt wurde (S. 710), daß sich zuerst Diazoamidobenzol bildet, und daß dieses dann die moleculare Umlagerung in das isomere Amidoazobenzol erfährt.

Martius und Griefß beobachteten bei der Darstellung des Anilingelb stets das Auftreten von Phenol, und stellten die Bildung des Farbstoffes daher durch die folgende Gleichung dar:



Rekulé ist aber der Meinung, daß auch hier zunächst Diazoamidobenzol gebildet wird, welches dann durch Vermittelung von Anilin oder Anilinsalz in das isomere Amidoazobenzol übergeht. Das Phenol entsteht offenbar durch eine gleichzeitig verlaufende Zersetzung der Diazobenzolverbindung, wie sie ja auch sonst so leicht eintritt:



Der Reduction des Amidoazobenzols ist oben bereits gedacht worden. Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure zerfällt es in Anilin und Paraphenylen-diamin (Schmelzpunkt 140°), woraus sich die Parastellung des NH<sub>2</sub> gegenüber der N<sub>2</sub>-Gruppe ergibt<sup>3)</sup>. Mit Braunstein und Schwefelsäure liefert es reichlich Chinon.

Neuerdings hat Gräßler<sup>4)</sup> das Amidoazobenzol dargestellt, indem er 2 Thle. Anilin (?) oder Anilinchlorhydrat mit 1 Thl. in Wasser gelöstem Natriumnitrit allmählig mischt, so daß die Temperatur nicht über 50 bis 60° hinausgeht.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 357. — <sup>2)</sup> Ibid. 1879, 2188. — <sup>3)</sup> Angesichts der theilweise widersprechenden Angaben über diesen Punkt, welche sich in den Büchern finden, hat sich Verfasser veranlaßt gesehen, sich durch einen eigenen Versuch Gewißheit über denselben zu verschaffen. Er erhielt in der That dabei Anilin und das bei 140° schmelzende Paraphenyldiamin. — <sup>4)</sup> Dingl. polyt. Journ. 232, 192.

Das Gemisch bleibt so lange stehen, bis das entstandene Product mit Säuren Salze bildet, woraus hervorgeht, daß die Umwandlung des anfangs gebildeten Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol vollzogen ist. Das Product wird nun mit überschüssiger Salzsäure und dann mit Wasser versetzt, das in Lösung gehende Anilin wieder gewonnen, und das sich ausscheidende salzsaure Amidoazobenzol getrocknet.

Das Amidoazobenzol ist eine schwache einsäurige Base; seine Salze sind aus sauren Lösungen krystallisirbar, werden aber durch Wasser zerlegt. Sie sind im festen Zustande meist roth oder violettblau, ihre sauren Lösungen sind schön cochenerroth. Die saure Lösung des Chlorhydrates färbt Seide prachtvoll roth, die Farbe geht aber durch Wasser in Gelb über und wird durch Säuren wiederhergestellt.

Die meisten Salze des Amidoazobenzols sind in Wasser sehr wenig löslich; am löslichsten ist das Nitrat,  $C_{12}H_{11}N_3 \cdot HNO_3$ . Das Sulfat,  $(C_{12}H_{11}N_3)_2H_2SO_4$ , und Oxalat,  $(C_{12}H_{11}N_3)_2C_2H_2O_4$ , sind selbst in kochendem Alkohol schwer löslich. Das Chlorhydrat,  $C_{12}H_{11}N_3 \cdot HCl$ , krystallisirt aus siedender Salzsäure, in der es nur wenig löslich ist, in Nadeln, welche im reflectirten Lichte einen prachtvoll blauvioletten Metallschimmer zeigen. Unter dem Mikroskop erscheinen sie im durchfallenden Licht als braune, durchsichtige Prismen mit schiefen Endflächen. Aus der alkoholischen Lösung des Chlorhydrates fällt Platinchlorid das Doppelsalz,  $(C_{12}H_{11}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , in braunrothen Nadeln.

Setzt man zu der alkoholischen Lösung der Base Silbernitratlösung, so scheiden sich goldgelbe, stark glänzende Blättchen von der Formel  $(C_{12}H_{11}N_3)_2AgOH$  aus, welche in kochendem Wasser schwer, in Alkohol und Aether fast gar nicht löslich sind. — Durch Einwirkung von Jodäthyl auf eine alkoholische Lösung von Amidoazobenzol entsteht in der Kälte ein Jodhydrat,  $C_{12}H_{11}(C_2H_5)N_3 \cdot HJ$ ; bei  $100^\circ$  findet Zersetzung statt unter Bildung von Aethylanilin und einem harzartigen Körper.

Amidoazobenzolsulfosäure. Die gelbfärbenden Salze des Amidoazobenzols waren bisher in der praktischen Färberei wegen ihrer leichten Zersezbarkeit und der Flüchtigkeit der freien Base nicht zu verwenden. Die letztere sublimirt beim Dämpfen der damit gefärbten oder bedruckten Faserstoffe zum größten Theile fort. Gräßler<sup>1)</sup> hat nun gefunden, daß die entsprechenden Sulfosäuren von diesen Fehlern frei sind. Zur Darstellung derselben benutzt er zwei Wege: 1) 1 Thl. salzsaures Amidoazobenzol wird mit 3 bis 5 Thln. stark rauchender Schwefelsäure bei höchstens  $100^\circ$  behandelt, ausgewaschen, neutralisirt, in Alkali gelöst und zur Trodne verdampft, oder in Teigform in den Handel gebracht. 2) Sulfanilsäure,  $C_6H_4(SO_3H)NH_2$ , wird durch Natriumnitrit und Salzsäure in Diazobenzolsulfosäure<sup>2)</sup> übergeführt und diese mit Anilin versetzt. Nach beendeter Einwirkung wird das überschüssige Anilin mit Salzsäure fortgeschafft und die Sulfosäure mit Kochsalz ausgefällt.

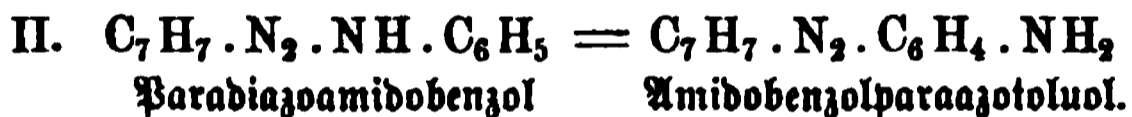
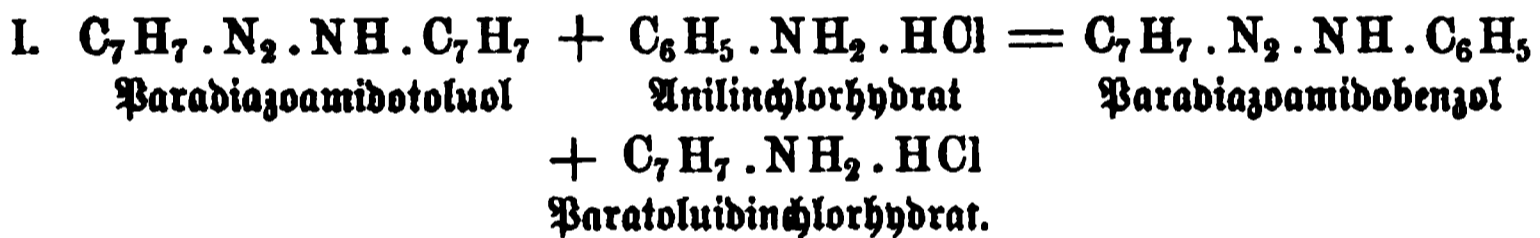
<sup>1)</sup> Chem. Znd. 1879, 49, 346. — <sup>2)</sup> Ueber Darstellung der Sulfanilsäure und der Diazobenzolsulfosäure s. S. 727.

Das Färben mit der Sulfosäure geschieht in schwach saurem Bade. Die Farbtöne sind kanariengelb. Die Amidoazobenzolsulfosäure führt im Handel den Namen „Säuregelb“.

**Azobenzol-Amidotoluol**,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_7H_6 \cdot NH_2$ . Diese Verbindung scheint bisher noch nicht dargestellt zu sein; das entsprechende Derivat des Paratoluidins sollte sogar nach der Ansicht von Witt nicht existiren können. Dagegen hat Grieß <sup>1)</sup> die isomere Diazoamidoverbindung,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NHC_7H_7$ , dargestellt. (Gelbe, glänzende Blättchen.)

**Amidobenzolparaazotoluol**,  $C_7H_7 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , und **Orthoamidoparaazotoluol**,  $C_7H_7 \cdot N_2 \cdot C_7H_6 \cdot NH_2$ , wurde von R. Nießli <sup>2)</sup> erhalten durch Einwirkung von Paradiazoamidotoluol auf salzsaures Anilin, resp. Orthotoluidin. Das Paratoluidin giebt bei entsprechender Behandlung kein Amidoazoderivat.

Bei dieser Reaction wird offenbar zuerst Paratoluidin und Paradiazoamidobenzol, resp. Paradiazoamidotoluol gebildet, welche letztere dann die moleculare Umlagerung erfahren, die unter analogen Bedingungen zur Bildung des Anilinsgelb führt. So würde die Bildung des Amidobenzolparaazotoluols in den folgenden zwei Phasen verlaufen:



Die Darstellung dieser Verbindungen geschieht in folgender Weise: Man übergießt die Diazoverbindung (Paradiazoamidotoluol) mit der 8- bis 10fachen Menge Alkohol und fügt etwas mehr als die theoretische Menge des Chlorhydrates der entsprechenden Base (Anilin resp. Orthotoluidin) hinzu. Gewöhnlich erwärmt sich das Gemisch von selbst und es tritt schwache Stickstoffentwicklung auf. Sobald letztere vorüber und die Krystalle der Diazoverbindung verschwunden sind, was gewöhnlich innerhalb 4 bis 5 Stunden der Fall ist, thut man wohl, den Proceß zu unterbrechen, da sonst leicht Harzbildung eintritt. Man fügt zu der tief gelbbraunen Flüssigkeit eine größere Menge verdünnter Salzsäure und kocht bis zur Verjagung des Alkohols und etwas gebildeten Cresols. Beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat der neuen Base, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Die Basen selbst können durch Ammoniak aus dem letzteren abgetrennt werden.

Amidobenzolparaazotoluol,  $C_{13}H_{13}N_3$ , krystallisirt in zolllangen, dunkelgelben Nadeln mit prachtvoll blauem Schimmer. Schmelzpunkt  $147^\circ$ .

<sup>1)</sup> Jahressb. d. Chem. 1866, 444. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 662.

Das Chlorhydrat,  $C_{13}H_{13}N_3 \cdot HCl$ , bildet rosenrothe, rhombische Täfelchen mit perlmutterartigem Glanze; das Platinsalz,  $(C_{13}H_{13}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , feine, braune Nadeln. — Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit wässriger Silbernitratlösung scheiden sich goldgelbe Schuppen eines beständigen Silberfalzes,  $(C_{13}H_{13}N_3)_2AgHO$ , aus.

Orthoamidoparaazotoluol,  $C_{14}H_{15}N_3$ , tafelförmige, bei 127 bis 128° schmelzende Krystalle (dieser Schmelzpunkt stimmt fast mit dem des Amidoazobenzols überein, welcher nach Griefß und Martius bei 130°, nach G. Schmidt bei 127,4° liegt). — Das Chlorhydrat,  $C_{14}H_{15}N_3 \cdot HCl$ , bildet zinnoberrothe Nadeln mit stahlblauem Reflex; das Chloroplatinat,  $(C_{14}H_{15}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche, violett schimmernde Nadeln.

Orthoamidoorthoazotoluol,  $C_7H_7 \cdot N_2 \cdot C_7H_6 \cdot NH_2 = C_{14}H_{15}N_3$ , dem vorigen isomer. Es entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Orthotoluidin. Auch hier führt die Anwendung von Paratoluidin nicht zu einer entsprechenden Verbindung.

Zur Darstellung leitet man durch die auf einer gesättigten Kochsalzlösung schwimmende Base einen mäßig raschen Strom salpetriger Säure. Das Gas wird lebhaft absorbiert, und in kurzer Zeit ist das Toluidin in ein tiefbraunes, dickflüssiges Del verwandelt. Man überläßt dasselbe einige Stunden sich selbst, wäscht es dann mit Wasser, und zur Entfernung von etwas gebildetem Cresol mit verdünnter Natronlauge und kocht es schließlich wiederholt mit verdünnter Salzsäure aus. Aus den heiß filtrirten Auszügen scheiden sich, namentlich wenn man denselben noch etwas concentrirte Salzsäure zusetzt, reichliche Mengen des Chlorhydrates in silberglänzenden Krystallblättchen aus. Dieses liefert die freie Basis durch Zersetzung mit Ammoniak. Sie scheidet sich als ein gelbbraunes, bald krystallinisch erstarrendes Del aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird sie in dünnen, goldglänzenden Blättchen erhalten; aus unverdünntem Alkohol dagegen können größere, tafelförmige Krystalle erzielt werden, welche von dunkelgelber Farbe sind und einen prachtvoll blauen Flächenschimmer zeigen. Die Base schmilzt bei 100°; einmal geschmolzen, bleibt sie lange im Zustande der Ueberschmelzung. Sie ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. In ihrem sonstigen Verhalten ist sie dem Amidoazobenzol ähnlich. Durch Wasserstoff nasc. wird sie in Anilin und Paradiamidotoluol,

$C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot NH_2$ , gespalten<sup>1)</sup>. Das Chlorhydrat,  $C_{14}H_{15}N_3 \cdot HCl$ , bildet dünne, langgestreckte Täfelchen, die sich gewöhnlich krumm biegen; es löst sich schwierig in kaltem, etwas leichter in heißem salzsäurehaltigem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Durch reines Wasser wird es zersetzt. — Das Chloroplatinat,  $(C_{14}H_{15}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , ist ziemlich beständig; es wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrates mit wässrigem Platinchlorid in feinen braunen Täfelchen erhalten. — Das Nitrat ist dem Chlorhydrat ähnlich; das

<sup>1)</sup> Riegl, Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 832.

Sulfat viel schwerer löslich; mit Silbernitrat entsteht eine leicht zersehbare Silberverbindung.

Ueber die Bildung rother und violetter Farbstoffe aus den vorstehend beschriebenen Verbindungen s. unter Induline.

Gräßler <sup>1)</sup> stellt Amidoazotoluol genau wie das Amidoazobenzol dar. In gleicher Weise die Sulfosäure, welche beim Färben ins Orange ziehende Töne liefert.

**Azobenzol-Amidonaphthalin**,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_8 \cdot NH_2$ . Es wurde von Griefz <sup>2)</sup> dargestellt durch Vermischen einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit einer alkoholischen Lösung von Naphthylamin. Das Nitrat,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_8 \cdot NH_2 \cdot HNO_3$ , scheidet sich als krystallinischer, violetter Niederschlag ab, und wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, im auffallenden Lichte grasgrünen, im durchfallenden rubinrothen Prismen erhalten. — In entsprechender Weise erhielten Wefelsky und Benedikt <sup>3)</sup> das Sulfat,  $(C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_8 \cdot NH_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 4H_2O$ , in Form mikroskopischer, sammet schwarzer Nadeln. — Durch Kalilauge oder Ammoniak wird aus den Salzen die Basis abgeschieden, welche in rubinrothen Säulen krystallisirt und in Alkohol und Aether leicht löslich ist. — Mit Platinchlorid geben ihre Lösungen einen krystallinisch indigblauen, mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag.

Die Base hat ausgezeichnete färbende Eigenschaften, doch steht ihrer praktischen Anwendung ihre große Schwerlöslichkeit entgegen. Dagegen könnte ihre Sulfosäure,  $C_{16}H_{13}N_3SO_3$ , als rothgelber Farbstoff verwendet werden. Man stellt sie dar, indem man eine wässerige Lösung von salzsaurem Naphthylamin mit der äquivalenten Menge Diazobenzolsulfosäure vermischt, die Mischung einige Zeit sich selbst überläßt und darauf zum Kochen erhitzt. Nach ihrer Reinigung bildet die Säure mikroskopische, braunviolette Nadelchen, die selbst in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich sind. Ihre Salze sind in der Regel durch große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Selbst ihre verdünntesten wässerigen Lösungen werden durch überschüssiges Kali orange, durch Mineralsäuren tief magentarothe gefärbt.

Die Bildung des Diazobenzolamidonaphthalins wird von Griefz als eine höchst empfindliche Reaction auf salpetrige Säure empfohlen, welche selbst die von ihm angegebene Prüfung mittelst Metaphenylendiamin übertrifft. Versetzt man eine Flüssigkeit, welche nur Spuren von salpetriger Säure enthält, nachdem man sie mit reiner Schwefelsäure angesäuert hat, mit etwas Sulfanilsäurelösung, und ungefähr 10 Minuten später mit einigen Tropfen einer, durch Thierkohle entfärbten, schwefelsauren Naphthylaminlösung, so bemerkt man nach kurzer Zeit das Auftreten einer rothen Färbung. Im Speichel läßt sich so die Anwesenheit der salpetrigen Säure mit der größten Schärfe darthun.

**Parazotoluol-Amidonaphthalin**,  $C_7H_7 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_8 \cdot NH_2$ , wurde von Wefelsky und Benedikt (l. c.) analog dem vorigen dargestellt. Die freie

<sup>1)</sup> Chem. Znd. 1879, 49, 346. — <sup>2)</sup> Liebig's Annalen 137, 61. Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 426. — <sup>3)</sup> Ibid. 1879, 228.

Base bildet rubinrothe, in Wasser unlösliche, in siedendem Alkohol und Benzol un(?)lösliche Krystallblätter vom Schmelzpunkt  $145^{\circ}$ . — Das Sulfat,  $(C_{17}H_{15}N_3)_2H_2SO_4 + 3H_2O$ , bildet stahlblaue Nadeln, welche bei  $105^{\circ}$  unter Abgabe des Wassers grün werden. — Die weingeistige Lösung ist carmoisinroth gefärbt.

**Nitroazobenzol-Amidonaphthalinsulfosäure.** Diese Verbindung, deren Zusammensetzung ihrer Bildung nach der Formel  $C_6H_4(NO_2).N_2.C_{10}H_5(SO_3H)NH_2$  entsprechen wird, stellen Roussin und Poirrier<sup>1)</sup> dar, indem sie Nitranilin aus Acetanilid zunächst in das Diazoderivat überführen und dieses dann mit einem Aequivalent Naphthylaminsulfosäure (Naphthionsäure) in wässrig alkalischer Lösung vermischen. Der Farbstoff wird mittelst Kochsalz gefällt und so in das Natriumsalz übergeführt. Selbstverständlich kann man auch jedes andere Salz darstellen. Das Calciumsalz durch Zersetzung des Natriumsalzes mit Chlorcalcium; das Ammoniumsalz, indem man zunächst mittelst Schwefelsäure den Farbstoff fällt, und diesen dann mit Ammoniak behandelt. — Das Verfahren ist patentirt und der Farbstoff hat den Namen Naphthionroth erhalten. —

In analoger Weise kann man Farbstoffe erhalten durch Vereinigung von Nitroazotoluol, Nitroazoryhol, Nitroazonaphthalin zc. mit Amidoderivaten. — Der Proceß kann natürlich auf die verschiedenen isomeren Nitraniline angewandt werden.

**Amidoazonaphthalin (Azodinaphthylidiamin),  $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_6.NH_2$ ,** wurde von Berkin und Church<sup>2)</sup> entdeckt, aber seine wahre Natur erst durch Martius<sup>3)</sup> erkannt. Es bildet sich durch Einwirkung von salpetrigsaurem Gase auf warme alkoholische Lösungen von Naphthylamin und durch Einwirkung von zinnsaurem Natrium auf Naphthylamin. Es hat basische Eigenschaften und bildet mit den meisten Säuren wohl ausgeprägte und ziemlich beständige Salze, deren Lösungen alle eine violette Farbe besitzen. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt die freie Base in schönen langen, rothgelben Nadeln, die sich beinahe ohne Zersetzung destilliren lassen. Die reine Base schmilzt bei  $136^{\circ}$  zu einem rothen Del und erstarrt bei  $125^{\circ}$ . Berkin giebt den Schmelzpunkt zu  $135^{\circ}$ , Lecco zu  $173$  bis  $175^{\circ}$  an. — Durch Zinn und Salzsäure wird das Amidoazonaphthalin in Naphthylamin und Naphthylendiamin gespalten.

Lecco<sup>4)</sup> hat Erfahrungen über die Darstellung des Amidoazonaphthalins gemacht. Benutzt man dazu die von Berkin und Church angewandte Methode — Einwirkung von 1 Mol. Kaliumnitrit und 1 Mol. Kaliumhydroxyd auf 2 Mol. salzsaures Naphthylamin — so kommt es sehr auf den Concentrationsgrad der Lösungen und die Temperatur an, wenn man gute Ausbeute und ein reines Product erhalten will. Arbeitet man zu concentrirt, so erhält man harzige

<sup>1)</sup> Chem. Znd. 1879, 292. — <sup>2)</sup> Journ. of the Chem. Soc. 9, 1; [2] 1, 208; [2] 4, 173. — <sup>3)</sup> Zeitschr. für Chem. 1866, 137. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1874, 1291.

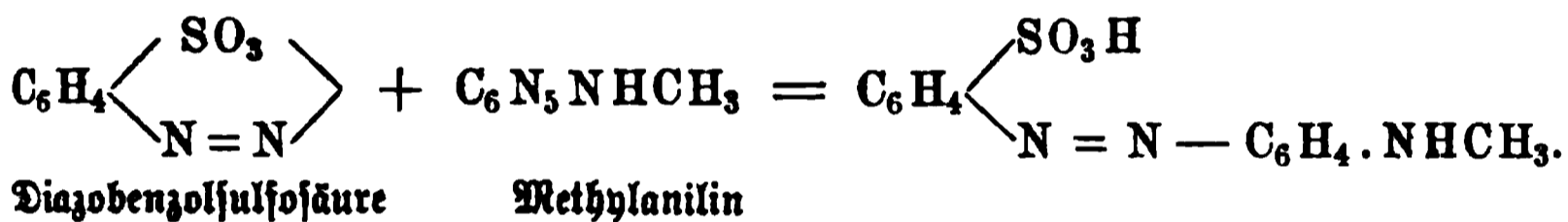


Berunreinigungen; ist die Lösung zu verdünnt, so wirkt das Kaliumnitrit gar nicht mehr ein. Je kälter die Lösung ist, desto weniger braucht man sie zu verdünnen. Am besten thut man, durch einen Vorversuch im Kleinen die unter den obwaltenden Umständen günstigste Concentration zu ermitteln. Dieselbe ist gefunden, wenn der beim Vermischen der Lösungen entstandene Niederschlag nicht dunkelbraun, sondern bräunlichroth erscheint.

Das so als rothbrauner Niederschlag erhaltene Amidoazonaphthalin läßt sich bequem durch Auflösen in einer Mischung von Alkohol und Aether reinigen. Die kochend heiß filtrirte Lösung wird allmählig mit heißem Wasser versetzt, bis eine Färbung entsteht. Nach einigen Augenblicken scheidet sich alsdann das Amidoazonaphthalin in rothbraunen Nadeln aus, welche das Licht metallisch grün reflectiren.

## 2. Secundäre Monoamidoazoförper.

**Methylamidoazobenzol**,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NHCH_3$ . Dieser Körper kann unzweifelhaft entstehen durch Vereinigung von Diazobenzol mit Methylanilin; er ist aber bisher nur als Sulfosäure bekannt, welche durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Methylanilin entsteht:



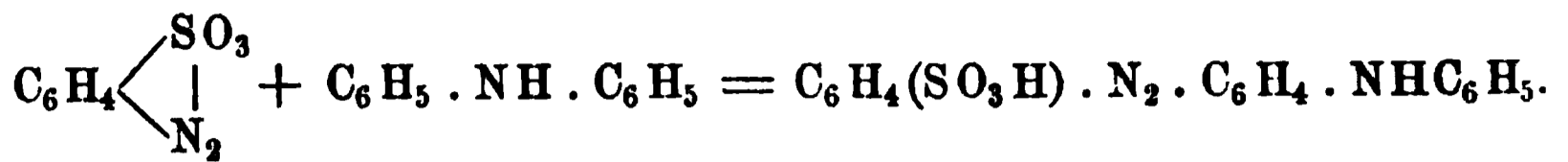
Der Körper ist, wie man sieht, die Sulfosäure eines monomethylirten Anilinsgelb. Er wird von A. Poirrier in Paris fabricirt und unter dem Namen Drangé Nr. 3 in den Handel gebracht<sup>1)</sup>.

**Phenylamidoazobenzol**,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NHC_6H_5$ . Diesen Körper erhielt Witt<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Diphenylamin in alkoholischer Lösung. Seine Darstellung und Reinigung erfordert gewisse Kunstgriffe, welche hier nicht näher angegeben werden können; die völlige Reinigung gelingt nur durch Ueberführung in das Nitrosamin,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO)C_6H_5$ , und Zersetzung des letzteren.

**Phenylamidonitroazobenzol**,  $C_6H_4(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NHC_6H_5$ , entsteht unmittelbar durch die Einwirkung gleicher Aequivalente Diphenylamin und Nitrodiazobenzol bei Gegenwart von Wasser. Der gelbe Farbstoff wird ausgewaschen und in das Natriumsalz übergeführt. Er ist von Roussin und Poirrier patentirt worden<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Angaben über diesen Farbstoff, sowie andere nicht publicirte Daten sind verschiedenen Brochüren entnommen, welche einige Farbstofffabrikanten bei Gelegenheit der Pariser Ausstellung von 1878 den Mitgliedern der Jury vorgelegt haben, und deren Inhalt uns theilweise durch die Freundlichkeit der Aussteller selbst ergänzt worden ist. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 259. — <sup>3)</sup> Chem. Ind. 1879, 293.

Die Sulfosäure des Phenylamidoazobenzols,  $C_6H_4(SO_3H) \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NHC_6H_5$ , entsteht, wenn man Diazobenzolsulfosäure auf Diphenylamin einwirken läßt:



Sie ist von Witt in der Fabrik von Williams, Thomas und Dower in London dargestellt und das Kaliumsalz als Tropäolin OO in den Handel gebracht worden. Ohne Zweifel mit diesem identisch ist ein von Poirrier fabricirter und als Drangé Nr. 4 bezeichneter Farbstoff.

Die freie Phenylamidoazobenzolsulfosäure bildet nach Witt stahlgänzende, graue, haarfeine Nadeln, welche in Wasser nur wenig mit bläurother Farbe, etwas mehr in Alkohol und Eisessig, löslich sind. Sie ist eine starke Säure und bildet wohlcharakterisirte, meist sehr schwer lösliche Salze.

Kaliumsalz,  $C_6H_4(SO_3K)N_2C_6H_4 \cdot NHC_6H_5$ . Dichroitische, hell- und dunkelgoldgelb erscheinende, oft zolllange flache Nadeln, die sich meist fächerförmig ordnen. Leicht löslich in heißem, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Geringe Mengen von Mineralsalzen verringern die Löslichkeit ungemein. Mineralsäuren setzen unter Violettfärbung die Säure in Freiheit. Hierauf gründet sich eine Anwendung dieses Körpers als Titririndicator (s. weiter unten).

Witt bezeichnet das Tropäolin OO als den bei weitem schönsten Farbstoff der Gruppe. Es erzeugt auf Wolle und Seide ein feuriges Goldgelb; in ihm sind die basischen Eigenschaften des Amidoazobenzols genügend abgestumpft, um seine Anwendung selbst in Gegenwart schwacher Säuren zu ermöglichen.

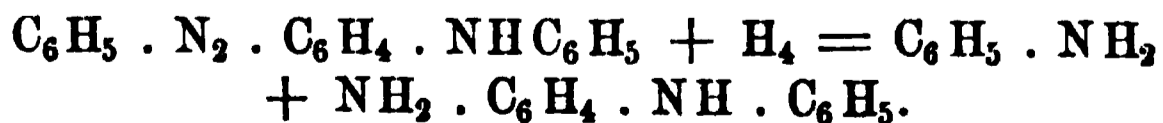
Natriumsalz, dem Kaliumsalz sehr ähnlich, aber weniger schön krystallisirend.

Ammoniumsalz, dem Kaliumsalz zum Verwechseln ähnlich.

Trimethylaminsalz, das einzige bis jetzt dargestellte, auch in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Salz. Es bildet prachtvolle große goldglänzende, biegsame Blätter.

Die Salze des Bariums, des Calciums und der schweren Metalle sind unlösliche, gelbe Niederschläge.

Das Anilinsalz geht beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin plötzlich unter heftiger Reaction in Indulin,  $C_{18}O_{15}N_3$  (s. S. 737), über. Diese merkwürdige Reaction beruht jedenfalls auf einer Eliminirung der Sulfogruppe und darauf folgender molekularer Umlagerung; denn die Muttersubstanz der Phenylamidoazobenzolsulfosäure, das Phenylamidoazobenzol selbst, ist mit dem Indulin isomer. Das Tropäolin OO, ebenso wie das Phenylamidoazobenzol, giebt bei der Reduction Monoamidodiphenylamin:



Der letztere Körper ist identisch mit einer aus Mononitrodiphenylamin erhaltenen Base <sup>1)</sup>.

Zur Darstellung der für die zuletzt beschriebenen wichtigen Farbstoffe erforderlichen Diazobenzolsulfosäure bildet die Sulfanilsäure den Ausgangspunkt. Diese schon von Gerhardt entdeckte Säure wurde von ihm durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Oranilid erhalten. Einfacher verfährt man nach R. Schmitt <sup>2)</sup> indem man 1 Thl. Anilin in 2 Thln. stark rauchender Schwefelsäure auflöst und die Flüssigkeit vorsichtig erhitzt, bis sich reichlich schweflige Säure entwickelt. Nach dem Erkalten gießt man das Ganze in Wasser und läßt den schwarzen krystallinischen Niederschlag, welcher sich bildet, mehrere Male aus kochendem Wasser unter Anwendung von Thierkohle krystallisiren.

Die Sulfanilsäure bildet glänzende rhombische Blätter, welche bei 0° in 128 Thln. Wasser löslich sind, bei 15° in 112 Thln. In Alkohol und Aether ist sie selbst in der Hitze unlöslich.

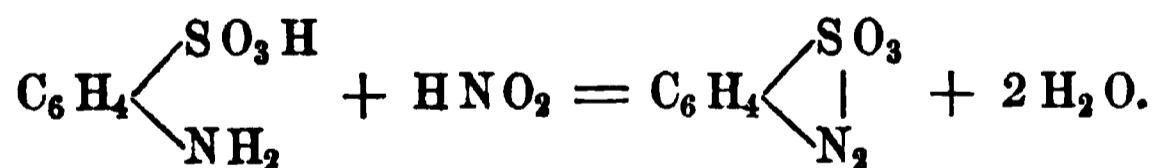
Die Krystalle haben die Zusammensetzung  $C_6H_7NSO_3 + H_2O$  und verlieren ihr Krystallwasser theilweise bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig bei 110°.

Die Sulfanilsäure ist Paraamidobenzolsulfosäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow SO_3H \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$ ; sie

entsteht auch durch Reduction der Paranitrobenzolsulfosäure, während die entsprechenden Ortho- und Metaverbindungen zwei isomere Amidobenzolsulfosäuren liefern. Sie bildet wohlcharakterisirte Salze und Substitutionsproducte.

Diazobenzolsulfosäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow SO_3 \\ \searrow N=N \end{matrix}$ , wurde von R. Schmitt

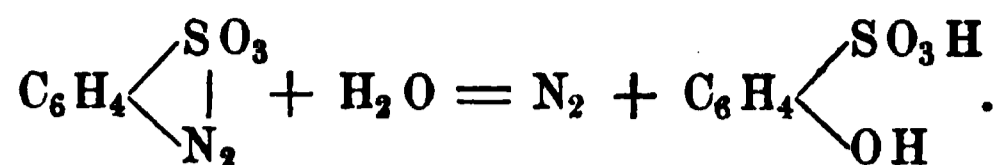
erhalten durch Einleiten eines raschen Stromes von salpetriger Säure in Alkohol, welcher Sulfanilsäure suspendirt enthält. Die Säure löst sich auf und die Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit gelbe Nadeln des Diazokörpers ab, welcher durch Waschungen mit Alkohol gereinigt wird:



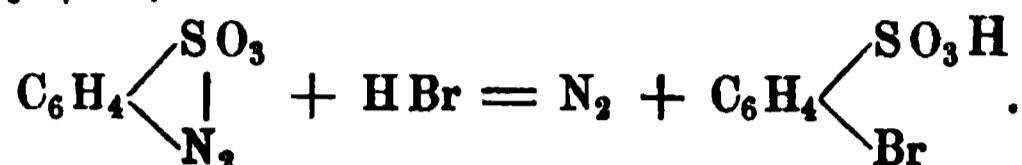
Man kann auch eine wässerige Lösung der Sulfanilsäure anwenden; aber wenn man nicht sehr schnell operirt, so zerfällt sich der größte Theil durch die Einwirkung des Wassers.

Die Diazobenzolsulfosäure trägt ihren Namen nicht mit Recht, denn sie hat keine sauren Eigenschaften mehr. Sie ist in kaltem Alkohol unlöslich, in der Hitze zerfällt sie sich. Auch in kaltem Wasser ist sie unlöslich; aber gegen 60 bis 70° löst sie sich auf und krystallisirt bei sehr schneller Abkühlung in farblosen Nadeln. Die wässerige Lösung ist sehr unbeständig, entwickelt fortdauernd Stickstoff und enthält dann Paraphenolsulfosäure:

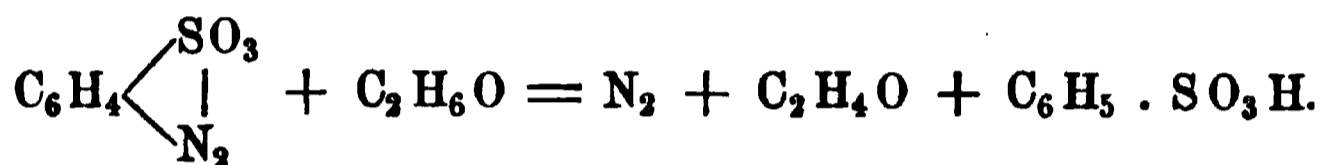
<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 1399. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 120, 129.



Die Diazobenzolsulfosäure explodirt durch Erwärmen schon unter 100°, desgleichen durch Stoß und Reibung. Wässerige Alkalien, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff zersetzen sie unter Stickstoffentwicklung; im letzteren Falle geht sie wieder in Sulfanilsäure über; mit Bromwasserstoff erhält man Brombenzolsulfosäure:



Mit absolutem Alkohol unter Druck erhitzt, liefert sie, neben Aether und Stickstoff, Benzolsulfosäure:



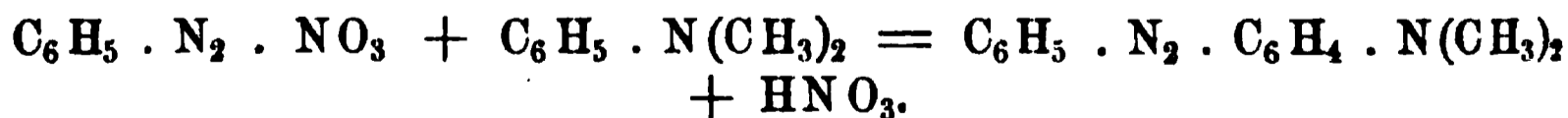
Wird statt des absoluten Alkohols solcher von 90 Proc. angewandt, so geht die Einwirkung schon bei gewöhnlichem Drucke vor sich, aber außer dem Alkohol wirkt auch das Wasser ein und man erhält eine Mischung von Benzol und Phenolsulfosäure.

Dibromdiazobenzolsulfosäure,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{SO}_3 \\ | \\ \diagdown \text{N}_2 \end{array}$ , wird erhalten, indem man Dibromsulfanilsäure in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt; sie zeigt ähnliche Reactionen wie die Diazobenzolsulfosäure.

### 3. Tertiäre Monoamidoazoförper.

Die Additionsproducte tertiärer aromatischer Monamine und substituierter Amidosäuren, welche von Grieff<sup>1)</sup> dargestellt wurden, sind bereits erwähnt worden. Technische Anwendung hat bis jetzt noch keines gefunden. Dennoch mögen hier kurz die Eigenschaften der beiden bisher dargestellten Glieder der Gruppe, welche sich unmittelbar an die soeben beschriebenen Farbstoffe anschließen, angeführt werden.

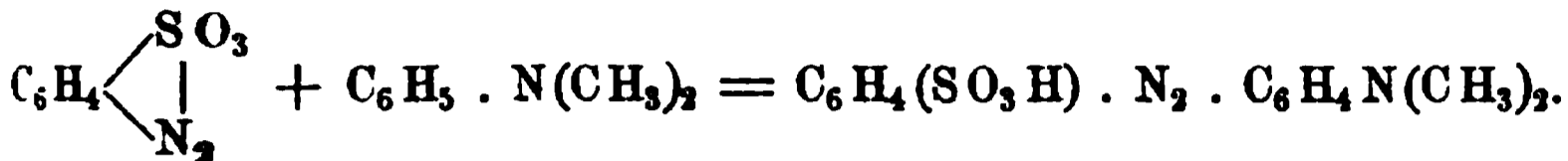
Dimethylamidoazobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , entsteht aus Diazobenzol und Dimethylanilin:



Die Base krystallisirt in zarten gelben, bei 115° schmelzenden Blättchen, die in kleinen Mengen ohne Zersetzung flüchtig sind. Das salzsaure Salz bildet purpurrothe, haarfeine Nadeln.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 525.

Dimethylamidoazobenzolsulfosäure,  $C_6H_4(SO_3H) \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . Diese ziemlich starke Säure entsteht durch Vereinigung von Paradiazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure) und Dimethylanilin:



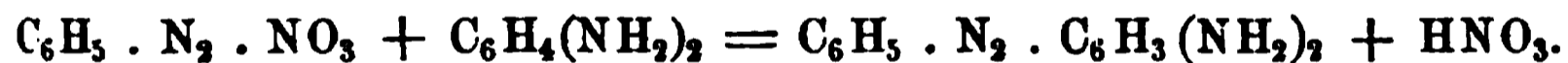
Aus ihrer kochenden alkalischen Lösung wird sie durch Salzsäure zunächst in mikroskopischen Nadelchen ausgeschieden, die sich aber alsbald in stark violettglänzende Blättchen verwandeln.

## Diamidoazoförper.

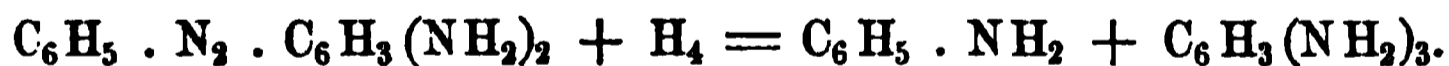
### 1. Primäre Diamidoazoförper.

Diamidoazobenzol, Chrysoïdin,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(NH_2)_2$ . Dieser orangerothe Farbstoff wurde um die Mitte des Jahres 1876 von der Firma Williams, Thomas und Dower in London auf den Markt gebracht, deren Chemiker, D. N. Witt, ihn fast gleichzeitig mit S. Caro entdeckt hat. Die ersten Angaben über seine Zusammensetzung und chemische Natur sind von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> gemacht worden; ihnen folgten briefliche Notizen von Griess, durch Hofmann mitgetheilt und ergänzt<sup>2)</sup>, und nach einer geschichtlichen Bemerkung<sup>3)</sup> eine Untersuchung des Farbstoffes von Witt<sup>4)</sup>.

Das Chrysoïdin entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Metaphenylendiamin, wobei eine vorhergehende Bildung des isomeren Diazodiamidobenzols nicht stattfinden scheint:



Seine Constitution, welche sich aus dieser Bildungsweise ergibt, wird durch sein Verhalten bei der Reduction bestätigt, wobei Anilin und Triamidobenzol entsteht:



(Hofmann hatte anfänglich irrtümlich geglaubt, daß das Chrysoïdin bei der Reduction in zwei Moleküle Phenylendiamin zerfällt, und ihm daher zuerst eine symmetrische Constitution zugeschrieben.)

Das Chrysoïdin stellt sich somit zwischen die beiden lange bekannten Farbstoffe, das Anilingelb — Monoamidoazobenzol — und das Phenylbraun — Triamidoazobenzol, mit welchen es die folgende Reihe bildet:

Monoamidoazobenzol:  $C_{12}H_9(NH_2)N_2 = C_{12}H_{11}N_3$  Anilingelb,

Diamidoazobenzol:  $C_{12}H_8(NH_2)_2N_2 = C_{12}H_{12}N_4$  Chrysoïdin,

Triamidoazobenzol:  $C_{12}H_7(NH_2)_3N_2 = C_{12}H_{13}N_5$  Phenylbraun.

1) Ibid. 1877, 213. — 2) Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 389. — 3) Ibid. 1877, 350. — 4) Ibid. 1877, 654.

Die Bildungsweise des Chrysoïdins beweist ferner, daß die beiden in ihm enthaltenen Amidgruppen die Metastellung (1, 3) zu einander einnehmen. Diese Thatsache ist keine zufällige und sie beschränkt sich auch nicht auf das Chrysoïdin. Letzteres können wir nämlich als Vertreter einer ganzen Klasse von Farbstoffen betrachten, welche durch Anlagerung von Diazoverbindungen an Diamidoverbindungen entstehen. Dabei hat sich herausgestellt, daß die Bildung dieser Körper von der Natur der angewandten Diazoverbindung unabhängig ist, aber abhängig von der Constitution der Diamidoverbindung. Sie findet nur dann statt, wenn die letzteren — sie mögen Säuren oder Basen sein — die beiden Amidogruppen in der Metastellung (1, 3) enthalten (Griefß). So dient zur Bildung des Chrysoïdins das Metaphylendiamin (vom Schmelzpunkt 63°), während das Paraphylendiamin (Schmelzpunkt 140°) und das Orthophylendiamin (Schmelzpunkt 99°) mit Diazoverbindungen keine Farbstoffe liefern. — Auch das Phenylbraun ist ein Beispiel für diese Regel (s. S. 630, 634 u. 733). — Im Uebrigen ist die Reaction eine ganz allgemeine und erstreckt sich auch auf die secundären und tertiären Metaamidokörper. Dabei bildet sich, wie beim Chrysoïdin, stets sofort das Diamidoazoderivat; eine intermediäre Entstehung des isomeren Diazoamidokörpers ist auch bei sehr niederen Temperaturen niemals beobachtet worden.

Das bei der Reduction des Chrysoïdins entstehende Triamidobenzol scheint mit dem (1, 2, 4)  $C_6H_3(NH_2)_3$  aus Dinitroacetanilid identisch zu sein. In diesem Falle würde zu folgern sein, daß im Chrysoïdin die Azo- und die Amidogruppen dieselbe Stellung (1, 2, 4) hätten:



Die Darstellung des Chrysoïdins kann auf verschiedene Weise bewirkt werden. Hofmann versuchte zuerst es durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine Mischung von Anilin und Phylendiamin zu erhalten; allein es bildete sich stets ein Gemenge von Anilingelb und Phenylbraun, weil das Phylendiamin früher von der salpetrigen Säure angegriffen wird, als das Anilin. Man kann aber Chrysoïdin erhalten, indem man salpetrige Säure durch eine alkoholische Lösung von Anilin leitet, bis sich Krystalle von Diazoamidobenzol absetzen, welche theilweise in das isomere Amidoazobenzol übergehen. Versetzt man die Flüssigkeit in diesem Stadium mit Phylendiamin, so verändert sich die Farbe derselben nicht; fährt man aber mit dem Einleiten fort, bis die Anfangs gebildeten Krystalle sich wieder lösen, so entsteht auf Zusatz einer wässrigen Lösung von Phylendiamin alsbald die tief orangegelbe Färbung des Chrysoïdins. Am auffallendsten gestaltet sich der Versuch, wenn man die durch den Ueberschuß von salpetriger Säure dunkel gewordene Flüssigkeit mit Wasser vermischt und in die auf diese Weise nahezu farblos gewordene Lösung Phylendiamin eingießt. Augenblicklich erfolgt die tiefrothe Färbung, und es setzen sich, wenn die Lösungen einigermaßen concentrirt sind, auch sehr bald Krystalle von salpetersaurem Chrysoïdin ab. Die mit überschüssiger salpetriger Säure behandelte alkoholische Lösung von Anilin enthält aber salpetersaures Diazobenzol, und es verläuft mithin die

Reaction durch Anlagerung dieses Körpers an das Phenylendiamin ganz im Sinne der oben aufgestellten Gleichung.

Daher liefert auch auf die gewöhnliche Weise, durch Einleiten von salpetriger Säure in einen Krystallbrei von Anilinnitrat bis zur Lösung dargestelltes salpetersaures Diazobenzol auf Zusatz von Phenylendiamin sofort in reichlicher Menge einen tiefrothen Niederschlag von Chrysoïdinnitrat.

Caro, welcher das Chrysoïdin zuerst beobachtet hat, bereitete es durch Einwirkung von Phenylendiamin auf Diazoamidobenzol.

Nach Witt geschieht die Darstellung durch Vermischen einer einprocentigen Lösung eines Diazobenzolsalzes mit 10 procentiger Phenylendiaminlösung, wobei ein blutrother Niederschlag entsteht. Durch Auflösen des so entstandenen Chrysoïdinsalzes in kochendem Wasser, Fällen der auf 50° erkalteten, etwa 10 procentigen Lösung mit Ammoniak, Krystallisation aus 30 procentigem Alkohol und endlich aus siedendem Wasser erhält man die reine Base in feinen, schön gelben Nadeln, welche nach Witt bei 117,5°, nach Hofmann bei 110° schmelzen. Sie ist sehr wenig löslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Anilin.

Das Chrysoïdin ist eine ziemlich starke Base, die indessen nur mit 1 Mol. Säure beständige Salze bildet. Diese lösen sich unzersezt mit prachtvoll gelber Farbe in heißem Wasser, auf Zusatz eines großen Säureüberschusses entstehen die schön carminroth gefärbten, zweifach sauren Salze, die indessen im festen Zustande nicht erhalten werden können. Die einfach sauren Salze krystallisiren aus ihren heißen Lösungen in zwei verschiedenen Krystallformen, die oft neben einander gefunden werden. Durch langsames Erkalten entstehen derbe, stark glänzende, anthracitischwarze Octaëder, die sich oft treppenförmig gruppiren. Bei raschem Erkalten, bei Gegenwart von viel Säure und bei Anwendung gewisser Lösungsmittel entstehen lange blutrothe, glänzende Prismen, die sich meist fächer- oder handförmig gruppiren. Je rascher sie sich bilden, desto dünner werden sie, und bei sehr schnellem Erkalten gesteht die ganze Flüssigkeit zu einer hochrothen, aus den eng verschlungenen mikroskopisch feinen Nadeln gebildeten Gallerte. In diesen Eigenschaften sind sich das Chlorhydrat, Nitrat, Sulfat und Oxalat täuschend ähnlich. Das Acetat ist ein unkrystallisirbarer grün schillernder, schwarzer, in kaltem Wasser in jedem Verhältnisse löslicher Syrup. — Das Chlorhydrat bildet mit Metallchloriden Doppelsalze, die meist gut krystallisiren. Das Zinkdoppelsalz fällt als krystallinischer braunrother Niederschlag, beim Zusatz einer Lösung von Zinkchlorid zu einer warmen Chrysoïdinchlorhydratlösung. Dasselbe ist in kaltem reinem Wasser ziemlich löslich, unlöslich in einer Lösung von Zinkchlorid.

In den Handel kam das Chrysoïdin, zuerst wenigstens, als Chlorhydrat, und zwar im wohlkrystallisirten Zustande. Die stark glänzenden Krystalle erscheinen im reflectirten Lichte schwarzgrau und zeigen einen ins Grünliche spielenden Metallglanz, allein in geringerem Grade, als die Mehrzahl der Anilinfarben. Im durchfallenden Lichte erscheinen dünne Krystalle tief roth gefärbt, dickere sind undurchsichtig. Zerrieben bilden sie ein rothes Pulver. Gut ausgebildete Krystalle

werden am leichtesten erhalten, wenn man die krystallinische Masse in heißem Alkohol löst und die Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt.

Die Zusammensetzung des Chlorhydrates ist nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$ :  $C_{12}H_{12}N_4, HCl$ . Es bildet ein schön carmoisinrothes Platindoppelsalz von der Formel  $2(C_{12}H_{12}N_4, HCl)PtCl_4$ .

Nach Barbé<sup>1)</sup> und Eder und Toth<sup>2)</sup> absorbiert das Chrysoïdin in sehr hohem Grade die auf Bromsilber reducirend wirkenden Lichtstrahlen. Ersterer wendet es deshalb in der Photographie an Stelle der gelben Gläser an, während die Letzteren fanden, daß man mit geeigneten Gläsern gleiche Effecte erreichen kann.

Diacetylchrysoïdin,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(NH \cdot C_2H_3O)_2$ , wird durch Behandeln reiner krystallisirter Chrysoïdinbase mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, Auskochen der Reaktionsmasse mit Alkohol und Umkrystallisation aus siedendem Eisessig ohne Nebenproducte in Form orangegelber, demantglänzender, sternförmig gruppirt, kurzer, derber Prismen oder Nadelchen erhalten, die auf gewissen Flächen einen geringen bläulichen Dichroismus zeigen. Sie schmelzen nach wiederholter Krystallisation aus Eisessig bei  $250,5^{\circ}$ .

Durch milde Reductionsmittel, wie Zinkstaub und Essigsäure, scheint das Chrysoïdin in Hydrazokörper übergeführt zu werden. Es entstehen hellgelbe Lösungen, die begierig Sauerstoff unter theilweiser Rückbildung von Chrysoïdin verschlucken. Die energische Wirkung von Zinn und Salzsäure dagegen führt zur Spaltung der Azogruppe unter Bildung von Anilin- und Triamidobenzol. Der Vorgang ist bereits oben formulirt worden.

Das Diacetylchrysoïdin liefert bei der Reduction unter Abspaltung der Acetylgruppen dieselben Producte wie das Chrysoïdin.

Bei der trocknen Destillation giebt das Chrysoïdin Anilin; im Rückstande findet sich außer Kohle ein rothvioletter Farbstoff. — Wird Chrysoïdin in geschlossenen Röhren bei  $150$  bis  $160^{\circ}$  mit verdünnter Salzsäure behandelt, so findet unter Wasseraufnahme Spaltung des Moleküls statt: Es bildet sich Phenol neben einem braunrothen Farbstoffe, während Stickstoff entweicht. — Mit aromatischen Amidn erzeugt das Chrysoïdin violette Farbstoffe aus der Klasse der Induline (s. S. 736). — Durch Einwirkung von salpêtriger Säure scheint es in eine Diazoverbindung übergeführt zu werden, welche aber so zersezlich ist, daß sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter reichlicher Stickstoffentwicklung in eine humusartige Substanz verwandelt.

Chrysoïdinsulfosäure,  $C_{12}H_{11}N_4 \cdot SO_3H$ , entsteht durch Auflösen von Chrysoïdin in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Eingießen dieser Lösung in Wasser als voluminöser Niederschlag gefällt. Setzt man zu der siedenden Lösung des Ammoniumsalzes Chlorbarium, so krystallisirt beim Erkalten das Bariumsalz,  $(C_{12}H_{11}N_4SO_3)_2Ba$ , in prachtvollen goldglänzenden, braunen Krystallschuppen. — Das Natriumsalz ist leicht löslich und krystallisirt in musivgoldähnlichen Schuppen. Das Kupfersalz fällt in der Kälte als braunrother Niederschlag, der beim Kochen dunkelroth und kry-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe 1877, 667. — <sup>2)</sup> Ibid. 1878, 131.



krystallinisch wird. Es ist vollständig unlöslich. Das Eisenoxydsalz bildet gelbbraune, gelatinöse Flocken.

Bersetzt man eine Lösung des Bariumsalzes mit der berechneten Menge Salzsäure, so fällt die freie Chrysoïdinsulfosäure als dunkelbrauner Niederschlag, der beim Kochen der Flüssigkeit, ohne sich wesentlich zu lösen, sich in Krystalle verwandelt. Abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, sind sie roth, metallglänzend und dem amorphen Phosphor ähnlich. Die Chrysoïdinsulfosäure besitzt indessen noch basische Eigenschaften, sie ist in heißer verdünnter Salzsäure ziemlich löslich. In concentrirter Salzsäure löst sie sich mit prachtvoll carminrother Farbe.

Die Chrysoïdinsulfosäure ist, ebenso wie ihre Muttersubstanz, ein hübscher Farbstoff, doch spielen die damit erzielten Nuancen ins Bräunliche. Ihre Tendenz, bei der Avivage der damit gefärbten Stoffe Säure aufzunehmen und allmählig wieder zu verlieren, steht ihrer Anwendung entgegen.

Von den Homologen des Chrysoïdins sind bisher dargestellt:

**Diazobenzol - Diamidotoluol**,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_7H_5(NH_2)_2$ , erhielt Stebbins<sup>1)</sup> durch Addition von Diazobenzolnitrat und  $\alpha$ -Toluyldiamin (1, 2, 4; Schmelzpunkt  $99^\circ$ ). Die durch Ammoniak abgeschiedene freie Base bildet gelbe Krystalle; das Nitrat feine rothe Nadeln.

**Diamidoazotoluol**,  $C_7H_7 \cdot N_2 \cdot C_7H_5(NH_2)_2$ , erhielt Hofmann durch Einwirkung von Paradiazotoluol auf das Toluyldiamin vom Schmelzpunkt  $99^\circ$ . Dieses enthält die Seitenketten in der Stellung:  $CH_3$  (1)  $NH_2$  (2)  $NH_2$  (4), also auch die beiden Amidgruppen in der Metastellung.

Die Darstellung ist ganz die des Chrysoïdins. Die Schönheit des der Toluyreihe angehörenden Farbstoffes übertrifft womöglich noch die des Chrysoïdins; jedenfalls ist die Krystallisationsfähigkeit der Salze, ganz besonders aber die der freien Base, eine entschieden größere. Die durch wässriges Ammoniak aus der siedenden alkoholischen Lösung des Chlorhydrates ausgeschiedene Base krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit in schönen orangegelben, gewöhnlich sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkte  $183^\circ$ . Die Base ist leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich selbst in siedendem Wasser.

Das Chlorhydrat,  $C_{14}H_{16}N_4 \cdot HCl$ , krystallisirt in schönen rothen Nadeln und bildet ein Platindoppelsalz, welches dem des Chrysoïdins gleicht.

**Diamidoazonaphtalin**,  $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(NH_2)_2$ , bereitete Stebbins (l. c.) durch Vermischen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Diazonaphtalin mit einer alkoholischen Lösung von Naphtyldiamin. Das so entstehende Chlorhydrat,  $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(NH_2)_2 \cdot HCl$ , ist ein brauner, in Nadeln krystallisirender Farbstoff.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 188, 574, 717.

## 2. Secundäre und tertiäre Diamidoazoförper.

**Dimethylchrysoïdin**,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot (NHCH_3)_2$ , oder auch  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . Das jodwasserstoffsäure Salz dieses Körpers entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Chrysoïdin in der Wärme. Die freie Base krystallisirt undeutlich aus heißem, mit wenig Alkohol versetztem Wasser.

**Dibenzylchrysoïdin** entsteht aus Chrysoïdin und Benzylchlorid bei  $100^\circ$ .

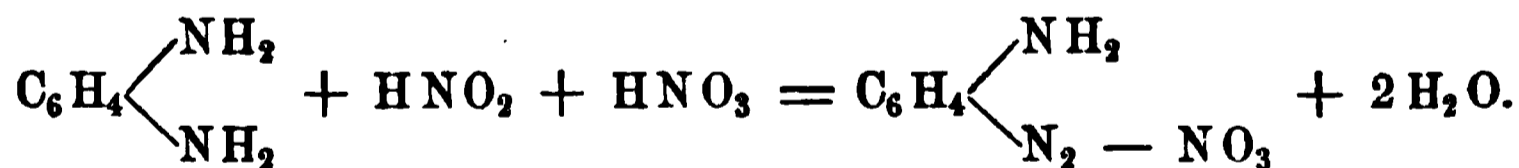
**Tetramethylchrysoïdin**,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot [N(CH_3)_2]_2$ , bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Tetramethylphenylendiamin. Es scheint nicht krystallisiren zu können.

Alle diese Körper färben Seide und Wolle schön gelb, und zwar um so röther, je höher ihr Moleculargewicht ist. Namentlich das Benzylchrysoïdin soll ein sehr glänzender Farbstoff sein.

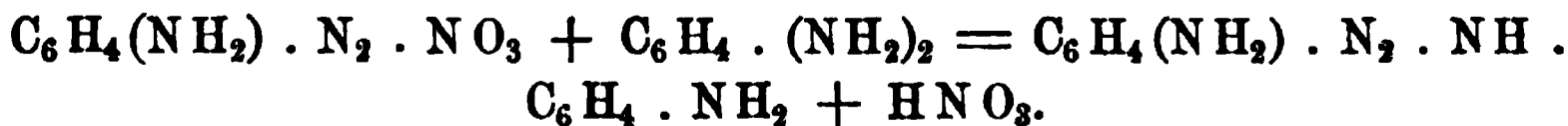
## Triamidoazoförper.

**Triamidoazobenzol**, Phenylbraun,  $C_{12}H_7(NH_2)_3N_2$ , wahrscheinlich  $C_6H_4(NH_2) \cdot N_2 \cdot C_6H_3(NH_2)_2$ . Die Darstellung dieses schön braunen Farbstoffes, der sich seit Jahren der Gunst der Färber erfreut, wurde bereits S. 345 mitgetheilt. Der Proceß seiner Bildung dürfte in den folgenden Phasen verlaufen:

1) Bildung einer amidirten Diazobenzolverbindung:



2) Einwirkung eines zweiten Moleküls Phenylendiamin auf den zuerst gebildeten Diazoförper:



3) Umwandlung des in 2) gebildeten Körpers in das isomere Triamidoazobenzol:



Die Constitution des Phenylbrauns ist bisher nur aus der Analogie mit dem Anilingelb geschlossen. Sie wäre zu prüfen durch einen Reductionsversuch, wobei ein Körper von der angenommenen Formel in Phenylendiamin und Triamidobenzol zerfallen müßte:



Von den drei isomeren Diamidobenzolen wird nur die Metaverbindung durch salpetrige Säure in einen braunen Farbstoff umgewandelt, ebenso wie auch nur das Metaphenyldiamin der Chrysoidinbildung fähig ist<sup>1)</sup>. — Die Bildung des Phenylenbrauns wird übrigens schon durch minimale Spuren von salpetriger Säure bewirkt, so daß Griefß<sup>2)</sup> dieselbe als äußerst empfindliches Reagens auf die genannte Säure vorgeschlagen hat.

Läßt man die Salze aromatischer Amine bei höherer Temperatur auf Amidoazokörper einwirken, so können Farbstoffe gebildet werden, welche zwei verschiedenen Klassen angehören. Entweder findet eine Vereinigung der beiden in Reaction tretenden Verbindungen statt, während gleichzeitig Ammoniak, resp. ein Ammoniumsalz, abgespalten wird, dann entsteht ein Farbstoff aus der Klasse der Induline, oder die Reaction verläuft in anderer Richtung und das Product ist Safranin oder ein ihm homologer Körper.

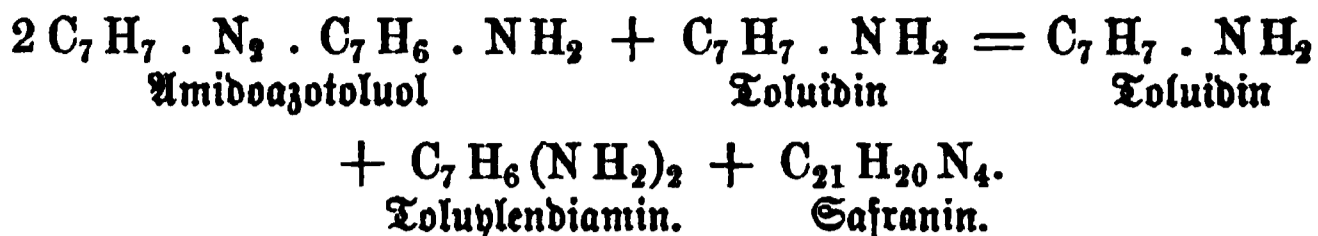
### S a f r a n i n.

Ueber diesen Farbstoff, sowie eine Untersuchung desselben durch Hofmann und Seyger ist bereits früher (Volley, S. 470) berichtet worden. Seitdem ist er von zwei Seiten einer erneuten Untersuchung unterworfen worden, ohne daß bis jetzt seine Constitution und die seiner Bildung zu Grunde liegende Reaction aufgeklärt worden wäre.

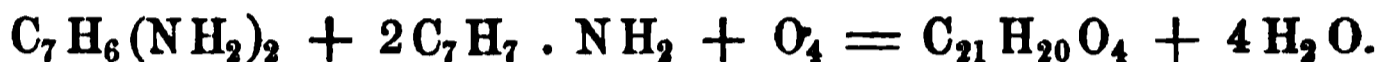
D. Witt<sup>3)</sup> gelangte durch seine Beobachtungen zu dem Schlusse, daß die Oxydation des mit salpetriger Säure behandelten Toluidins, welche Hofmann und Seyger als unerlässlich für die Farbstoffbildung erklärten<sup>4)</sup>, ganz gut unterbleiben kann, und daß schon Salzsäure beim Erhitzen den gewünschten Farbstoff zu liefern vermag.

Zur Aufklärung der Reaction behandelte Witt reines Orthoamidoazoorthotoluol (s. o.) mit gewogenen Mengen salzsaurem Orthotoluidins in weingeistiger Lösung bei 150 bis 200°. Er erhielt dabei Safranin, zugleich aber Paratoluyldiamin, und glaubt die Safraninbildung durch die folgende Gleichung darstellen zu können:

<sup>1)</sup> Hier ist ein Irrthum Volley's zu berichtigen, nach dessen Darstellung (S. 345) es den Anschein hat, als diene zur Erzeugung des Phenylenbrauns das Paraphenyldiamin. Die Verwechslung rührt daher, daß Griefß und Hofmann für die beiden in Frage kommenden isomeren Basen gerade entgegengesetzte Bezeichnungen gebraucht haben: Hofmann nannte das heutige Metaphenyldiamin (Schmelzpunkt 63°)  $\alpha$ -Phenyldiamin, die jetzige Paraverbindung (Schmelzpunkt 140°) aber  $\beta$ -Phenyldiamin; während Griefß die Zeichen  $\alpha$ - und  $\beta$ - in entgegengesetztem Sinne verwendete (s. S. 632 und 635). — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 624. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 873. — <sup>4)</sup> Diese wird bisher noch immer in den Fabriken ausgeführt, und zwar mittelst Kaliumbichromat.



Dieselbe soll andeuten, daß das Toluidin stets regenerirt wird, eine Voraussetzung, welche Witt durch die Beobachtung bestätigt fand, daß für die Reaction sehr geringe Mengen von salzsaurem Toluidin genügen. — K. Bindschedler<sup>1)</sup> theilt mit, daß nach seinen Erfahrungen gerade das Paratolylendiamin, welches Witt als Nebenproduct bei der Safraninbereitung auffand, das beste Material für hohe Safraninausbeute giebt. Drydirt man mit Kaliumdichromat eine kochende, verdünnte Lösung von 1 Mol. salzsaurem Paratolylendiamin und 2 Mol. salzsaurem Ortho- oder Paratoluidin, so erhält man nach Absättigen mit Natriumcarbonat und Filtriren eine sehr intensiv gefärbte Safraninlösung. Die Safraninbildung erfolgt hier nach der Gleichung:



Substituirt man in diesem Drydationsproceß das Toluidin durch Anilin, so erhält man ebenfalls Safranin, wahrscheinlich ein Homologes des von Hofmann und Geyger untersuchten.

Die Reaction, welche in der gemeinschaftlichen Drydation von Diaminen und Monaminen besteht, ist großer Ausdehnung fähig und liefert mehrere prachtvoll krystallisirende Farbstoffe.

Drydirt man 1 Mol. Dimethylphenylendiamin und 2 Mol. Anilinchlorhydrat in kochender wässriger Lösung, so erhält man einen, dem Safranin sehr ähnlichen Farbstoff, dessen alkoholische Lösung sehr stark fluorescirt und die Seide fuchsinroth färbt mit zinnoberrother Fluorescenz.

Drydirt man eine kalte salzsaure Lösung von 1 Mol. Dimethylphenylendiamin und 2 Mol. Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink, so erhält man prachtvolle Krystalle, die je nach dem Zinkgehalte der Lösung prächtigen Kupferglanz zeigen oder grünglänzend wie Methylgrün ausfallen. Erhitzt man die intensiv grün gefärbte wässrige Lösung dieser Farbstoffe mit salzsaurem Anilin, so erhält man einen prachtvoll rothviolett färbenden Farbstoff, mit starker Fluorescenz, der sich gegen Reagentien wie Safranin verhält.

Die soeben besprochenen Farbstoffe sind nicht lichtecht genug, haben aber doch eine, wenn auch beschränkte, Anwendung gefunden.

Hinsichtlich der Fabrication des Safranins ist den früheren Mittheilungen (S. 466) noch hinzuzufügen, daß als Ausgangspunkt vielfach die sogenannten Echappés, welche bei der Rosanilinbereitung abdestilliren, verwendet werden. Ihre Zusammensetzung ist natürlich schwankend; im Durchschnitt sollen sie, nach dem Siedepunkte zu urtheilen, etwa aus 1 Thl. Anilin und 1 Thl. der gemischten Toluidine bestehen.

Die auffallenden Farbenwandlungen, welche die Lösungen des Safranins auf Zusatz von concentrirten Säuren darbieten, wodurch sie von roth in violett,

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1880, 207.

indigblau, blaugrün und zuletzt smaragdgrün übergehen, hat Landauer<sup>1)</sup> spectroscopisch untersucht. Er fand, daß jeder dieser Farben ein besonderes Spectrum zukommt, und schloß aus seinen weiteren Versuchen, daß von den nahe-  
liegenden Ursachen dieser Farbenwandlungen, Entstehung verschiedener saurer Salze und verschiedener Hydrate, das letztere Moment maßgebend ist.

## Die Induline.

Mit dem Namen Induline bezeichnet man nach Caro's Vorgang meist blaue, violettblaue bis blaugraue Farbstoffe, welche, wie bereits angegeben, durch Einwirkung aromatischer Amine auf Amidoazokörper unter Abspaltung von Ammoniak entstehen. Sie werden seit einiger Zeit fabrikmäßig dargestellt und entweder als solche spritlöslich, oder als wasserlösliche Sulfosäuren den Färbern übergeben. Auch gemischt mit anderen blauen Farbstoffen, meist Blauholzpräparaten, sind sie zur Verwendung gekommen, und haben so insbesondere zur Herstellung von Indigosurrogaten gedient, die unter den verschiedensten Namen, wie Indigoersatz, Blackleyblau etc. in den Handel gebracht worden sind. Die Blaufärber haben sehr bald erkannt, daß diese werthlosen Erzeugnisse nur unechte Farben liefern und einen wahren Ersatz des Indigos nicht abzugeben vermögen; ihre Existenz wird daher jedenfalls nur von kurzer Dauer sein. Die unvermischten Farbstoffe haben sich dagegen hauptsächlich in der Seidenfärberei, und zwar besonders zur Erzeugung zarter blaugrauer Töne, als recht brauchbar erwiesen, und ihre Fabrication dürfte daher von weniger ephemerer Natur sein. Die Sulfosäuren gehen als Indulin oder Nigrosin.

Einer von diesen Körpern, der einfachste unter ihnen, ist bereits seit geraumer Zeit bekannt. Grief und Martius<sup>2)</sup> erhielten ihn bei Gelegenheit ihrer Untersuchung über das Anilingelb durch Erhitzen des Amidoazobenzols mit salpetersaurem Anilin. Der hierbei entstehende blaue Farbstoff ist von Hofmann und Seyger<sup>3)</sup> genauer untersucht und von ihnen mit dem Namen Azodiphenylblau belegt worden.

Azodiphenylblau,  $C_{18}H_{15}N_3$ . Die Zusammensetzung dieses Körpers stimmt mit der des Violanilins überein, welches Girard, de Laire und Chapotot in den Rückständen der Fuchsinfabrication aufgefunden haben (s. Bolley, S. 300). Es ist bis jetzt noch nicht entschieden, ob beide Körper identisch oder isomer sind. Hofmann und Seyger stellten das Azodiphenylblau dar, indem sie Amidoazobenzol in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Anilin mehrere Stunden auf  $160^{\circ}$  erhitzen. Dabei bildet sich der neue Körper neben Salmiak nach folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1772. — <sup>2)</sup> Jahresber. d. Chem. 1865, 417. —

<sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1872, 472.

Das Azodiphenylblau verhält sich zu dem Anilin wie das Naphthalinroth (Magdalaroth) zu dem Naphthylamin. Die Bildung des letzteren (Volley, S. 365) ist in der That der des ersteren vollkommen analog, und man könnte also das Magdalaroth als das Indulin der Naphthalinreihe bezeichnen. Dem entspricht auch das Verhalten des Azodiphenylblau gegen reducirende Agentien, welches dem des Magdalaroths vollkommen analog ist. Wird ein Salz des ersteren mit Zink und Salzsäure behandelt, so entfärbt sich seine Lösung, wird aber an der Luft wieder blau. Die Darstellung einer Leukobase in reinem Zustande ist bisher nicht gelungen.

Zur Reinigung wird das Rohproduct der Reaction, um unverändertes Anilinsalz und gebildeten Salmiak zu entfernen, mit siedendem Wasser ausgezogen und der Rückstand unter Zusatz von Salzsäure in Alkohol gelöst. Nach dem Abdestilliren von etwa der Hälfte des Alkohols scheidet sich das Chlorhydrat,  $C_{18}H_{15}N_3 \cdot HCl$ , als blaues, undeutlich krystallinisches Pulver aus, welches beim Umkrystallisiren und auch durch Trocknen bei höherer Temperatur leicht Säure verliert. Das Salz ist in Wasser und Aether unlöslich; die concentrirte Alkoholösung liefert mit Natronlauge die freie Base als rothbraunen Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol und Aether mit rothbrauner Farbe auflöst. Zusatz von Säuren zu dieser Lösung bewirkt die Ausscheidung der tiefblauen Salze. — Das Jodhydrat,  $C_{18}H_{15}N_3 \cdot HI$ , gleicht in Eigenschaften und Darstellung dem Chlorhydrat. Das Pikrat,  $C_{18}H_{15}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , erhält man auf Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung zu der Lösung des Chlorhydrates. Es ist ein in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher, blauer, kaum krystallinischer Niederschlag.

Wird Amidoazobenzol in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Toluidin oder Naphthylamin erhitzt, so bilden sich analoge Farbstoffe, welche wahrscheinlich die Zusammensetzung  $C_{19}H_{17}N_3$  und  $C_{22}H_{17}N_3$  besitzen, aber noch nicht näher untersucht sind.

Das Azodiphenylblau bildet sich noch auf anderem, als dem angegebenen Wege. Dechend und Wichelhaus <sup>1)</sup> erhielten es bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Einwirkung des Anilins auf Nitrobenzol. Diese Reaction, welche, mit toluidin- und nitrotoluolhaltigen Materialien ausgeführt, in neuerer Zeit der fabrikmäßigen Gewinnung des Fuchsin unter Vermeidung der Arsen- säure zu Grunde gelegt worden ist (Coupier'sches Verfahren), war schon im Jahre 1865 von Stäbeler mit reinem Anilin und reinem Nitrobenzol ausgeführt worden. Stäbeler hatte dabei einen blauen Farbstoff erhalten. Dechend und Wichelhaus wiederholten den Stäbeler'schen Versuch, indem sie ein Gemisch von 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Nitrobenzol mit trockenem Salzsäuregas sättigten (als wasserentziehendes Mittel) und in verschlossenen Röhren auf 230° erhitzten. Sie erhielten Salmiak und einen blauen Farbstoff von der Formel  $C_{18}H_{12}N_2$ , den sie Triphenylendiamin nannten. Die Bildung dieses Körpers erfolgt nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1875, 1609.

Dieser Körper entsteht, wie man sieht, aus dem Gemisch der beiden aromatischen Verbindungen, indem sich 2 Mol. Wasser und 1 Mol. Ammoniak abspalten. Dechen und Wichelhaus glauben, daß derselbe mit dem Städeler'schen Blau identisch ist. Es gelingt aber, die Reaction so zu mäßigen, daß nur die 2 Mol. Wasser aber kein Ammoniak austritt, und dann entsteht statt des Triphenylendiamins Azodiphenylblau:

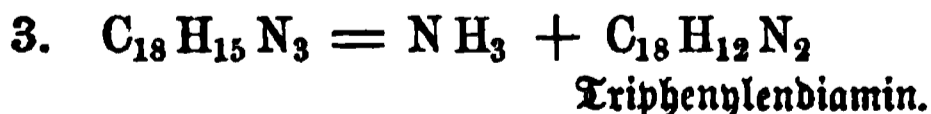
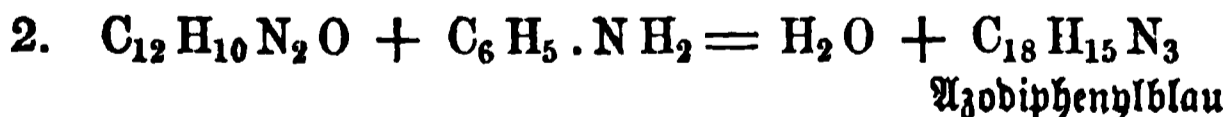
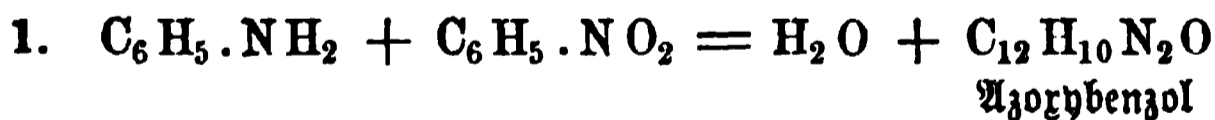


Man braucht nur salzsaures Anilin und Nitrobenzol der Einwirkung der Wärme bei 210° in geschlossenen Röhren auszusetzen. Die Reaction läßt sich auch in offenen Gefäßen ausführen, doch müssen diese entweder von Eisen sein, oder man muß der im Glasgefäße befindlichen Mischung von Nitrobenzol und Anilin eine Spur Eisenchlorid hinzufügen. In diesem Falle verläuft die Reaction schon bei 160 bis 170° sehr leicht und vollkommen, ja stürmisch. Ohne Mitwirkung des Eisens dagegen findet sie in offenen Gefäßen bei 200° nicht statt; diese Temperatur aber darf nicht überschritten werden, wenn nicht ein durch Triphenylendiamin verunreinigtes Product erhalten werden soll. Zur Verarbeitung des Reactionproductes wird dieses mit Alkali versetzt. Nach Abtreiben der unveränderten Oele löst sich der Rückstand mit braunrother Farbe in kaltem Alkohol. Dieser wird verjagt und die abgeschiedene Farbsubstanz mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Aus der darauf folgenden Lösung des salzsauren Salzes in kaltem Alkohol scheidet sich die Base auf Zusatz von Wasser und Alkali als brauner Lack ab.

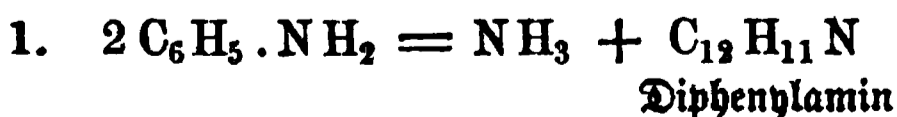
Das Azodiphenylblau bildet also eine Uebergangsstufe bei der Bildung des Triphenylendiamins; und in der That läßt sich auch letzteres aus ersterem unter Abspaltung von Ammoniak erhalten. Wird die Base des Azodiphenylblaus mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, und das Salz darauf im Oelbade auf 215° erhitzt, so beginnt augenblicklich die Sublimation von Salmiak, und Triphenylendiamin bildet sich nach der Gleichung:

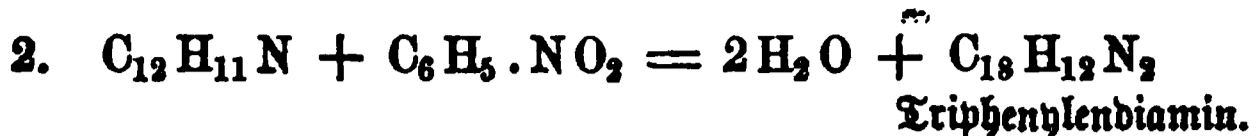


Dechen und Wichelhaus haben ferner das Azodiphenylblau auch durch Einwirkung von Anilin auf Azorybenzol erhalten, und es ist daher zu vermuthen, daß die Reaction von Anilin und Nitrobenzol in den folgenden Phasen verläuft:



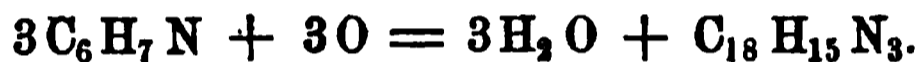
Uebrigens könnte auch zuerst Ammoniak und dann Wasser abgespalten werden; in diesem Falle müßte zuerst Diphenylamin entstehen, welches sich dann weiter in Triphenylendiamin verwandeln würde:





Die Möglichkeit eines solchen Verlaufes ist von Dechen und Wichelhaus dadurch eröffnet worden, daß sie die zweite Gleichung realisirten, indem sie in der That Triphenylendiamin erhielten, als sie gleiche Moleküle Diphenylamin und Nitrobenzol mit trockenem Salzsäuregase sättigten und im verschlossenen Rohre 8 Stunden lang bei 230° digerirten.

Das Azodiphenylblau wurde früher ausschließlich nach dem Verfahren von Hofmann und Seyger im Großen dargestellt und zum größten Theile gleich in den Fabriken in die wasserlösliche Sulfosäure verwandelt. Auch jetzt wird diese Methode noch angewendet, wie aus einer freundlichen Privatmittheilung des Herrn Dr. Witt hervorgeht. Theilweise soll indessen die von Dechen und Wichelhaus aufgefundene Bildungsweise an die Stelle des früheren Verfahrens getreten sein. Jedenfalls ist die Bildung aus Anilin und Nitrobenzol von großem Interesse, weil sie dem Coupier'schen Verfahren der Fuchsinbereitung analog ist, und daher wohl als ein Argument für die Identität des Azodiphenylblaus und des Violanilins betrachtet werden kann. Dieses letztere hielt man früher für das niedrigste Homologe des Rosanilins, gebildet durch Oxydation dreier Moleküle Anilin nach der Gleichung:



Durch E. und D. Fischer wissen wir jetzt, daß das niedrigste Homologe des Rosanilins das Pararosanilin,  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3$ , ist. Das Violanilin oder Azodiphenylblau gehört daher einer ganz anderen Reihe von Farbstoffen an, denen eine von der Rosanilingruppe abweichende Constitution zukommt. Die beiden anderen Nebenproducte der Fuchsinfabrikation, das Mauvanilin,  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3$  (isomer mit Pararosanilin), und das Chrysoluidin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3$  (s. beide Volley, S. 300), gehören vielleicht dieser Reihe an. Ferner ist es sehr wahrscheinlich, daß H. Nießki<sup>1)</sup> Homologe des Azodiphenylblaus erhalten hat, durch Reactionen, welche ganz der Bildung des letzteren aus Amidoazobenzol und Anilin analog sind.

Orthoamidooorthoazotoluol (s. S. 721) gab beim Erhitzen mit Anilinchlorhydrat und Alkohol auf 160° einen rothen Farbstoff, welcher sich mit rother Farbe in Wasser löst, aus dieser Lösung aber durch verdünnte Alkalilauge die Base nicht fallen läßt. In concentrirter Salzsäure löst er sich mit tiefblauer Farbe; durch Wasserzusatz wird das ursprüngliche Roth wieder hergestellt. — Orthoamidoparaazotoluol giebt mit Anilinchlorhydrat ein röthliches Violett. Diesem sehr ähnlich ist der aus Amidobenzolparaazotoluol mit Orthotoluidin erzeugte Körper; mit Paratoluidin wird dagegen aus diesem ein blauvioletter Farbstoff erhalten.

Wahrscheinlich sind alle diese Körper Isomere des Rosanilins; sie zeigen ein sehr charakteristisches Verhalten gegen reducirende Agentien, durch welches sie sich vom Rosanilin scharf unterscheiden. Kocht man sie beispielsweise mit

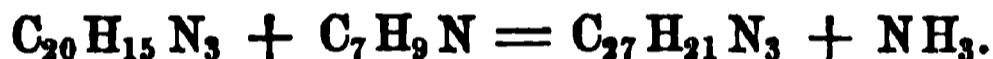
<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 662.



Zinkstaub, so wird die Flüssigkeit entfärbt, färbt sich jedoch bei Berührung mit der Luft augenblicklich wieder. Sie kommen in diesem Verhalten mit dem Azodiphenylblau und dem Magdalaroth überein; auch das Chrysoluidin, das Safranin und Mauvein verhalten sich ebenso; das Rosanilin zeigt dagegen bekanntlich ein ganz anderes Verhalten. Einmal zu Leukanilin reducirt, wird es durch den Sauerstoff der Luft nicht wieder oxydirt, und selbst die Anwendung anderer Oxydationsmittel führt nicht wieder glatt zum Rosanilin.

Diesem durchgreifenden Unterschiede im Verhalten entspricht ohne Zweifel ein ebenso wesentlicher in der Constitution. Die Natur des Rosanilins ist uns durch E. und D. Fischer erschlossen; die Induline werden ohne Zweifel Azokörper sein, welche durch Reduction leicht in Hydrazokörper übergehen, und sich dann durch Oxydation ebenso leicht wieder herstellen lassen.

Auch in der Naphthalinreihe sind Farbstoffe aus der Klasse der Induline bekannt. Das Naphthalinrosa (S. 364), welches durch Einwirkung von Amidoazonaphthalin auf Naphthylamin unter Abspaltung von Ammoniak entsteht, wurde bereits oben als solches bezeichnet. Analoge Farbstoffe, welche zur Hälfte der Benzol-, zur Hälfte der Naphthalinreihe angehören, sind bereits bei Gelegenheit der Untersuchung des Naphthalinrosa von Hofmann dargestellt, aber erst später ist eines derselben von einem seiner Schüler, *Lecco*, näher untersucht worden<sup>1)</sup>. Der Körper entsteht durch Einwirkung von Paratoluidin auf Amidoazonaphthalin nach der Gleichung:



Zu seiner Darstellung erhitzt man Amidoazonaphthalin mit salzsaurem Paratoluidin längere Zeit auf 170 bis 180°. Die Schmelze enthält neben dem entstandenen rothen Farbstoff reichliche Mengen Salmiak. Sie wird nach dem Auswaschen des Salmiaks in das salzsaure Salz verwandelt, und aus diesem die Base durch ein Alkali wieder ausgefällt. Nachdem man diese beiden Operationen mehrmals wiederholt hat, wird das Chlorhydrat aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch es, allerdings unter starkem Verlust, schließlich in kleinen Nadeln mit metallisch grünem Reflex erhalten wird.

Das Chlorhydrat,  $C_{27}H_{21}N_3 \cdot HCl$ , ist in Alkohol leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich. Die alkoholische Lösung zeigt dieselbe Fluorescenz wie das Magdalaroth, die rein wässrige Lösung zeigt diese Erscheinung nicht, doch kommt sie durch Zusatz weniger Tropfen Alkohol zum Vorschein. Ueber die Darstellung des für die Erzeugung des Naphthalinrosa und der ihm verwandten Farbstoffe dienenden Amidoazonaphthalin s. S. 723.

Eine Anzahl rother Farbstoffe aus der Klasse der Induline waren von der Firma Williams, Thomas und Dower in London (Chemiker Witt) 1878 in Paris ausgestellt.

J. Wolff<sup>2)</sup> hat kürzlich nähere Mittheilungen über die Fabrikation der zum Schwarz-, Grau- und Blaufärben benutzten Induline gemacht. Er unter-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1874, 1290. — <sup>2)</sup> Dingler's polyt. Journ. 233, 329, 416.

scheidet zwei verschiedene Klassen derselben, von denen er die eine als Induline, die andere als Nigrosine bezeichnet.

Das erste Glied der Indulinreihe stellte er 1865 durch Einführung von Phenyl in das Violanilin dar. Zur Gewinnung des letzteren Körpers werden die Rückstände der Fuchsinfabrikation durch Behandlung mit salzsäurehaltigem Wasser zunächst von den Salzen des Mauvanilins, Chrysanilins und Rosanilins befreit. Das zurückbleibende Violanilinsalz wird durch Natriatron zerlegt. Die abgeschiedene Basis, welche der Hauptsache nach aus Violanilin besteht, wird mit Anilin und Essigsäure (10 Thle. Basis, 20 Thle. Anilin und 6 Thle. Essigsäure) solange auf 140 bis 160° erwärmt, als Ammoniak entweicht und bis die Masse sich in mit Essigsäure angesäuertem Alkohol mit dem gewünschten blauen Farbentone löst. — Man neutralisirt hierauf die Masse mit Natriatron und treibt das überschüssige Anilin mit Wasserdampf über. Darauf zieht man Natriumacetat mit Wasser aus, trocknet und pulvert. Man kann noch zur weiteren Reinigung einige Male mit angesäuertem Wasser auswaschen. — Zur Ueberführung in die wasserlösliche Modification trägt man 1 Thl. der trocknen Substanz in 3 bis 4 Thle. Schwefelsäure von 66° B. (oder rauchende Schwefelsäure, oder eine Mischung beider) bei 100° langsam und unter fortwährendem Umrühren ein, hierauf steigert man die Temperatur auf 120 bis 140°, wo sie etwa 5 Stunden lang erhalten wird, bis eben eine Probe, nachdem sie durch Waschen mit Wasser von Schwefelsäure befreit, sich in Ammoniak, welches auf 60° bis 70° erhitzt ist, vollkommen löst. Ist dieser Punkt erreicht, so gießt man die noch heiße schwefelsaure Lösung des Farbstoffes in die etwa 5fache Menge Wasser unter stetem Umrühren. Nach einigen Stunden zieht man die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ab und wäscht jenen solange durch Decantation aus, bis das abfließende Wasser nicht mehr merklich sauer reagirt. Man filtrirt nun den Niederschlag ab und bringt ihn durch die gerade erforderliche Menge kochender Natronlauge in Lösung. Man dampft die neutrale Lösung bei höchstens 70° zur Trockne und erhält so das in Wasser lösliche Indulin. Zuweilen verwendet man auch statt Natron Ammoniak. Nach einem anderen Verfahren soll Anilin durch Oxydation mit Arsensäure in Violanilin übergeführt und dieses dann phenylirt werden. Man erhitzt ein Gemisch von 10 Thln. möglichst reinem Anilin mit 20 Thln. syrupförmiger Arsensäure (70 Proc. trockne Säure enthaltend) auf 185 bis 190°, bis es nach der Abkühlung eine schmutzig gelbe, broncefarbene spröde Masse darstellt. Man neutralisirt dann die Säuren des Arsens mit Natronlauge und entfernt das nicht in Reaction getretene Anilin durch einen Dampfstrom. Hierauf beseitigt man das Condensationswasser, trocknet und pulvert. — Die Phenylirung des so gebildeten Violanilins, sowie die Ueberführung in das wasserlösliche Product, geschieht nach dem obigen Verfahren.

Bei der Darstellung des Violanilins (Azodiphenylblau) aus Anilin und Nitrobenzol muß man sehr darauf bedacht sein, die Temperatur nicht über 190° steigen zu lassen, wenn sich nicht eine Menge von Nebenproducten bilden soll.

Nach Wolff's Meinung kann sich die Phenylirung des Violanilins auf drei Wasserstoffatome erstrecken. In den am leichtesten in Alkohol löslichen Indulinen soll das Triphenylviolanilin vorherrschen. — Bei der Sulfonirung sollen 1, 2, 3

oder 4 Wasserstoffatome substituirt werden. Die Monosulfosäuren sind in Wasser unlöslich, ihre Alkalisalze dagegen leicht löslich; die Disulfosäuren sind schwierig, ihre Alkalisalze leicht löslich; die Tri- und Tetrasulfosäuren sind, ebenso wie ihre Salze, in Wasser leicht löslich — ganz wie bei den Sulfosäuren des Triphenylrosanilins.

Das in Alkohol lösliche Indulin färbt Wolle, Seide, Baumwolle und andere Fasern grau, und zwar in verschiedenen Tönen, wogegen es schwierig ist, schwarz damit zu färben. Es wird von angesäuertem Alkohol in der Siedehitze gelöst, die filtrirte Lösung dem sauren kalten Färbebade zugefügt, welches dann, nachdem die Waare eingeführt worden ist, allmählig bis zum Sieden erhitzt und auf dieser Temperatur bis zur Erzielung der gewünschten Tiefe erhalten wird. — Auch durch Auflösen in Glycerin, welches 5 Proc. Salzsäure enthält, und Verdünnen mit der fünffachen Wassermenge erhält man ein geeignetes Färbepad; doch haben alle diese Bäder den Nachtheil, daß sie das Indulin rasch abscheiden und ungleichmäßige Färbungen geben. — Zum Färben mit wasserlöslichem Indulin trägt man eine Lösung desselben in warmem Wasser in das lauwarme angesäuerte Färbepad ein und erwärmt mit dem Stoffe zum Sieden, bis der gewünschte Farbenton erreicht ist. Man verwendet das Product zum Graufärben, selten zu Schwarz, da dieses unrein ausfällt und der Einwirkung von Licht, Luft und Seife nur wenig widersteht.

„Nigrosin“ wird seit 1863 fabricirt und findet seitdem insbesondere in Deutschland zum Schwarz- und Graufärben von Wolle, Seide und Leder Verwendung. Die Färbungen besitzen eine erhebliche Licht- und Luftbeständigkeit.

In der ersten Zeit fabricirte man Nigrosin durch Erhitzen von 44 Thln. Anilin mit 20 Thln. Zinnchlorid und 11 Thln. Nitrobenzol, wobei die Temperatur in den ersten 4 Stunden auf 190° gesteigert wurde. Hierauf erhitzte man 9 bis 12 Stunden auf 220 bis 230°, bis eine in kochendes Wasser eingetragene Probe diesem eine rein gelbe Farbe ertheilte. Man entfernte dann das unveränderte Anilin durch einen Dampfstrom und brachte die getrocknete und gepulverte Schmelze als Nigrosin in den Handel. — Wolff beobachtete dann, daß außer dem Zinnchlorid auch andere Metallchloride, ja Nitrobenzol allein, sowie auch andere Oxydationsmittel, wie etwa Arsensäure, aus Anilin Nigrosin erzeugen können. Durch Oxydation von Anilin mit Arsensäure soll Nigrosin gebildet werden, wenn man die Temperatur auf 220 bis 230° steigert, während dieselbe Reaction bei 190° ausgeführt Indulin liefert. — Auch wenn man die Basis des in Alkohol löslichen Indulins (sog. Triphenylviolanolin) mit Anilinsalz längere Zeit auf 220 bis 240° erhitzt, so entsteht gleichfalls Nigrosin. Wolff fand das Nigrosin gleich zusammengesetzt wie das Indulin, und stellt sich vor, daß es unter dem Einflusse einer hohen Temperatur durch Atomwanderung im Molecüle (Wanderung der Phenylgruppen) aus diesem entstehe.

Zur Darstellung des Nigrosins durch Oxydation des Anilins mit Arsensäure erhitzt man 22 Thle. reines salzsaures Anilin mit 10 Thln. 70procentiger Arsensäurelösung 4 bis 5 Stunden in einem emaillirten eisernen Gefäße unter zeitweiligem Umrühren auf 190°, darauf solange auf 220 bis 230°, bis eine Probe sich in kochendem Wasser mit schwachgelber Farbe löst. Man fügt nun con-

centrirte Natronlauge hinzu, etwas mehr, als zur Neutralisation erforderlich ist, treibt das unveränderte Anilin durch Wasserdampf über, trennt die zurückbleibende Nigrosinbase von der Natronlauge, wäscht sie wiederholt mit kochendem Wasser und behandelt sie dann mit stark verdünnter kochender Salzsäure bis zur fast völligen Lösung. Man scheidet dann die Basis nochmals durch Natronlauge ab und löst sie nochmals in schwacher kochender Säure. Durch Salzzusatz und Abkühlen kann aus dieser Lösung das Nigrosin gefällt werden, welches, nochmals filtrirt und gewaschen, abermals in reinem, destillirtem kochendem Wasser fast vollständig gelöst, heiß filtrirt wird, und beim Abkühlen dieses Filtrates und nach mehrmaliger Wiederholung dieser letzteren Operation in reinem Zustande vorliegt. Bei genauer Innehaltung obiger Vorschrift gelingt es, fast alles Nigrosin im löslichen Zustande zu gewinnen. Es stellt dann eine blaufärbende Substanz dar, während Toluidin haltendes Anilin die oben erwähnten schwarz färbenden Nigrosine liefert.

Die Basis des reinen blauen Farbstoffes hat die Zusammensetzung  $C_{36}H_{37}N_3 = C_{18}H_{19}(C_6H_5)_3N_3$ ; das Chlorhydrat  $C_{36}H_{37}N_3 \cdot HCl$ . Das blaue Nigrosin löst sich in neutralem Wasser mit schmutzig blauer Farbe, die bei Zusatz von Salzsäure lichter und grüner wird. Diese angesäuerte Lösung besitzt eine charakteristische blutrothe Fluorescenz, die bei weiterem Zusatz von Säuren bis zu einem gewissen Grade steigt. Die leicht angesäuerte wässrige Lösung färbt thierische und vegetabilische Fasern bei etwa  $80^\circ$  blau, doch findet die Aufnahme des Farbstoffes nur langsam statt.

Folgende Mischungen liefern, wenn sie wie oben beschrieben behandelt werden, die verschiedenen blauen und schwarzen Farbentöne: 60 Thle. chemisch reines Anilinchlorhydrat und 10 Thle. reines Nitrobenzol liefern ein dunkelblaufärbendes Nigrosin, bei Hinzufügung eines Theiles Kupferchlorid oder Chlorür entsteht ein schönes tiefes Blauschwarz. Eine blauschwarze Farbe erhält man ferner aus 60 Thln. Anilinchlorhydrat (das Anilin enthält 2 Proc. Toluidin) und 10 Thln. Nitrobenzol (das Benzol enthält 2 Proc. Toluol). Bei Zusatz von Kupferchlorid wird die Farbe sehr tief. Durch Anwendung von Nitrobenzol beim Nigrosinproceß entstehen größere Quantitäten anderer Farbsubstanzen, als bei Anwendung anderer Wasserstoff entziehender Mittel. Der größte Theil der hierbei entstehenden Producte ist in neutralem und saurem Wasser unlöslich. Je mehr Toluidin in der Nigrosinmischung enthalten ist, um so mehr geht das Schwarz in Pech- und Braunschwarz über, welches durch Zusatz von Metallsalzen tiefer gemacht wird.

Unter allen Umständen erheischt die Darstellung der verschiedenen Farbentöne die sorgfältigste Innehaltung bestimmter Temperaturgrenzen, wenn nicht erhebliche Mengen von Nebenproducten bei der Nigrosinbildung entstehen sollen. Die Nigrosine lösen sich in Benzol, Petroleum und gewissen Oelen leicht auf, und zwar mit hell purpurrother Farbe, wenn sie alkalisch; mit grünblauer Färbung, wenn sie sauer sind. Oxydirende Agentien verwandeln das blaue und schwarze Nigrosin, besonders dessen lichtere Töne, auf der Faser in röthlichgrau Violett; durch reducirende Agentien werden sie unter Bildung von Leulonigrosin entfärbt. Sehr widerstandsfähig ist das Blau und Schwarz, selbst gegen concentrirte Salpetersäure. Das Schwarz wird selbst nach mehrstündiger Einwirkung durch Säure von

1,5 specif. Gewicht nur in ein tiefes Grün Schwarz umgewandelt, wird die Säure fortgewaschen, so erscheint der Farbstoff in seinem Ansehen kaum geändert. Auch zum Drucken auf Seide und Wolle, und zwar für Grau, Blau und Schwarz läßt sich Nigrosin verwenden. Man löst es in Anilin oder Anilinsalz auf, verdickt die Lösung, dämpft, wäscht und trocknet. Auch eine Lösung von Nigrosin und Glycerin kann hierzu verwendet werden. Der Preis der Nigrosine ist zwar nicht niedrig genug, um mit billigeren schwarzen Farben concurriren zu können, doch sind sie wegen ihrer schönen Farbentöne, sowie wegen ihrer Echtheit, immer noch gut verkäuflich und finden namentlich bei theuren Wollwaaren, bei China-gras und bei Seide Verwendung. Die Seide wird beim Färben mit Nigrosin nur wenige Procente beschwert, und könnte diese Färberei wohl dazu berufen sein, das verwerfliche Schwerfärben der Seide zu verdrängen.

### A n i l i n s c h w a r z .

Dieser durch seine Schönheit wie seine außerordentliche Echtheit gleich hervorragende Farbstoff hat sich im Laufe der Jahre immer mehr Terrain gewonnen. Sein Hauptgebiet ist der Rattendruck; aber selbst hier konnte er in der ersten Periode seiner Anwendung, trotz seiner ausgezeichneten Eigenschaften, nur für beschränkte Combinationen Verwendung finden. Der Hauptgrund hierfür lag in dem Umstande, daß die zur Entwicklung der Farbe auf dem Gewebe erforderlichen Agentien leicht die Faser schwächen. Dies schloß seine Anwendung in Combination mit Dampffarben aus, und zugleich beschränkte es dieselbe auf sogenannte „leichte“ Dessins, bei welchen das Schwarz nur einen kleinen Theil des Gewebes bedeckt. So kam es, daß das Anilinschwarz entweder ganz allein, oder in Verbindung mit Chromorange — einem basischen Bleichromat, welches auf der Faser durch einen Färbeproceß erzeugt wird — oder endlich mit dem durch Färben mit Krapppräparaten hergestellten rothen, violetten und braunen Farbentönen gedruckt wurde, — freilich ein paar Combinationen, welche in der Indienne-Fabrikation eine bedeutende Rolle spielen.

Die Einführung des künstlichen Alizarins brachte eine Aenderung in diesen Verhältnissen hervor, welche allerdings schon durch die Anwendung der Krapp-extracte — des natürlichen Alizarins — vorbereitet worden war. Diese Präparate setzten den Drucker in den Stand, die Farbentöne, welche bis dahin auf dem umständlichen Wege der Krappfärberei erzeugt worden waren, durch einen äußerst einfachen Dampfproceß hervorzubringen, dem nur wenige, relativ unbedeutende Schönungsoperationen folgten. Damit war die Nothwendigkeit gegeben, das Anilinschwarz auch mit Dampffarben zu combiniren, und dieser Zwang lehrte die Schwierigkeiten überwinden, welche sich der Lösung dieser Aufgabe bis dahin entgegengestellt hatten.

Das Princip der Herstellung des Anilinschwarz ist noch jetzt das gleiche wie früher (Vollen, S. 346 ff.). Noch jetzt wird es fast ausschließlich auf der Faser erzeugt, und seine Hauptverwendung findet es in der Rattendruckererei. Die wichtigsten Aenderungen bestehen in der theils versuchten, theils durchgeführten Ersetzung der Kupferverbindungen durch die Salze anderer Metalle. Die Wirkung dieser Körper beruht darauf, daß sie den Sauerstoff der in der Druckfarbe enthaltenen Chlorate auf das Anilin übertragen, und dadurch die Bildung des Farbstoffes veranlassen. Während chlorsaures Kalium unter den beim Druck obwaltenden Verhältnissen das Anilin kaum zu oxydiren vermag, findet dieser Proceß mit der größten Leichtigkeit statt, wenn nur eine kleine Menge einer Kupferverbindung zugegen ist. Das Kupfer wirkt, wenn es als Drydsalz angewendet wird, zunächst oxydirend auf eine entsprechende Menge Anilin ein, indem es sich in Drydsalz verwandelt. Dieses wird dann durch das vorhandene Chlorat wieder in Drydsalz übergeführt und kann so zur Drydation einer neuen Menge Anilin dienen. Darauf von Neuem Regeneration des Drydsalzes, auf Kosten des Sauerstoffs des Chlorates, und so fort, bis alles Anilin oxydirt oder alles Chlorat reducirt ist. Man sieht, daß diese Sauerstoffübertragung nur durch die Verbindungen solcher Metalle bewirkt werden kann, welche mehrere Drydationsstufen bilden und aus der einen Verbindungsreihe leicht in die andere übergehen können.

Eine Reihe von Jahren wurde das von Lauth eingeführte Schwefelkupfer ganz allgemein als Sauerstoffüberträger verwendet. In neuester Zeit sind Vanadiumverbindungen erfolgreich mit dem Schwefelkupfer in Concurrrenz getreten. Ihre Anwendung beruht auf der großen Leichtigkeit, womit dieses Metall aus seiner niedrigsten Drydationsstufe in die höchste übergeht und umgekehrt. Dieser Umstand hat zur Folge, daß selbst minimale Mengen eines Vanadiumsalzes genügen, beträchtliche Mengen Anilin zu oxydiren, und er ermöglicht die Anwendung eines an sich so kostspieligen Körpers zur Herstellung einer Farbe, welche vielfach auf ganz geringwerthige Stoffe gedruckt wird.

Rosenstiehl<sup>1)</sup> hat darauf aufmerksam gemacht, daß schon der Entdecker des Anilinschwarz, John Lightfoot die Wirkung der Vanadiumsalze beobachtet habe, und daß Robert Pinkney bereits in den Jahren 1868 und 69 erfolgreiche Versuche in dieser Richtung anstellte. Aber erst die Erfahrungen, welche Guyard<sup>2)</sup> im Jahre 1876 mittheilte, haben der Anwendung des Vanadiums für die Erzeugung des Anilinschwarz Bahn gebrochen. Es ist hier nicht der Ort, die specielleren Methoden, welche in der Färberei und Druckererei zur Anwendung gekommen sind, zu besprechen; nur einige Punkte mögen hervorgehoben werden, welche die Wirkung der Vanadiumsalze deutlicher hervortreten lassen werden.

Nach Guyard's Angaben genügt 1 Thl. Vanadiumchlorür um 1000 Thl. salzsaures Anilin bei Gegenwart von chlorsaurem Alkali in Schwarz zu verwandeln, und zwar rasch, ohne Erwärmen und in möglichst schwachem Bade. Um Leinwand oder Baumwolle zu färben benutzt man eine Lösung von 40 Thln. neutralem salzsaurem Anilin und 15 bis 20 Thln. chlorsaurem Alkali in

<sup>1)</sup> Bull. de la soc. chim. de Paris XXV 291. — <sup>2)</sup> Dingler's polyt. Journ. 222, 390.

1000 Thln. Wasser. — Auch Wolle soll sich unter Anwendung von Vanadsalzen leichter und schöner anilinschwarz färben, als nach den früheren Methoden. **Sonnen** <sup>1)</sup> läßt die Wolle 20 bis 30 Minuten in einem Bade, welches auf 1000 g Wasser 80 g salzsaures Anilin, 40 g chlorsaures Kalium, 0,1 g vanadinsaures Ammonium und 5 bis 10 g Salzsäure enthält, letztere hauptsächlich um Alkali, welches von der Entfettung her noch in der Faser zurückgeblieben sein könnte, zu neutralisiren. Die Waare wird darauf zwischen Walzen passirt, welche die Farbflüssigkeit fest in den Faden einpreßt, sodann in einem warmen Local aufgehängt, den folgenden Tag, wenn sie grün angefallen ist, durch Kaliumchromat passirt, gut gewaschen und gereinigt. — Ueber die Anwendung des Vanadiumanilinschwarz im Rattendruck hat **G. Wiz** <sup>2)</sup> nähere Angaben gemacht. Nach seinen Erfahrungen genügt  $\frac{1}{100000}$  bis  $\frac{1}{200000}$  vom Gewichte des angewandten Anilinchlorhydrates an Vanadium, um das Schwarz bei einer Temperatur von 25° in wenigen Tagen zu entwickeln. Uebrigens kann der Vanadiumgehalt concentrirterer Druckfarben um so geringer sein, je größer ihr Anilingehalt ist. Nimmt man statt 80 g salzsaures Anilin auf den Liter 90 g, so können am Vanadium etwa 25 Proc. abgebrochen werden. Unter diesen Umständen verhalten sich die Ausgaben für Vanadium und Schwefelkupfer wie 1 : 16,5! — **Rosenstiehl** <sup>3)</sup> fand eine so geringe Menge an Vanadiumsalz nicht ausreichend; er wendet etwa das sechsfache der von **Wiz** angegebenen Menge, nämlich 6 mg, im Liter Druckfarbe an, und **A. Scheurer** <sup>4)</sup> fand sogar die zehnfache Menge nothwendig. — Einen weiteren Vortheil des Vanadiumschwarz fand **Wiz** darin, daß man es bis zu einem gewissen Grade in der Hand hat, die Entwicklung des Schwarz auf der Baumwolle beliebig zu beschleunigen oder zu verzögern, indem man bei constantem Anilingehalt der Druckfarbe die Menge des Vanads in derselben variiren läßt. Ferner ist das Schwarz schöner und giebt schärfere Zeichnungen, als das nach der älteren Methode erzeugte, und es greift die Katal (Abstreichmesser) und Druckwalzen weniger an.

Außer Kupfer- und Vanadiumverbindungen lassen sich auch diejenigen anderer Metalle zur Erzeugung des Anilinschwarz verwenden, sofern die letzteren mehrere Salzreihen zu bilden vermögen. So untersuchte **Tatarinoff** <sup>5)</sup> die Wirkung der Osmiumsalze, und fand, daß sie zwischen denen des Kupfers und des Vanads rangiren. Praktische Anwendung können sie, wenigstens im Zeugdruck, allerdings nicht finden. Auch Eisen- und Chromsalze <sup>6)</sup> sind für den gleichen Zweck in Vorschlag gebracht worden, ohne aber irgend welche Erfolge zu erzielen. Dagegen sind in neuester Zeit sehr lebhaft Cerverbindungen empfohlen worden. Schon 1874 erklärte **Ruis** <sup>7)</sup> das mit ihrer Hilfe erzeugte Anilinschwarz für das echteste und schönste. Kürzlich nun hat **Bührig** <sup>8)</sup> von Neuem die Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand gerichtet, indem er Erfahrungen mittheilte, welche in einjährigem regelmäßigen Betriebe in einer Petersburger Fabrik gemacht wurden.

1) Ibid. — 2) Compt rend. 83, 348; Zeitschr. f. d. chem. Großgew. 1876, 206; 1877, 287; Dingler's polyt. Journ. 224, 639. — 3) Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse 1876, 547. — 4) Ibid. 1876 548. — 5) Bullet. de la soc. industr. de Rouen 1878, 333. — 6) Grawitz, Chem. Industrie 1879, 47; dagegen **Wiz**, ibid. 47, 240. — 7) Dingler's polyt. Journ. 212, 347. — 8) Ibid. 231, 77.

Das Rohmaterial für die Darstellung der geeigneten Cer Verbindung bildet der Cerit, welcher sich auf einem Kupferkieslager im Gneiß bei Riddarhytta in Westmannland in Schweden in recht bedeutenden Mengen findet. Derselbe besteht der Hauptsache nach aus Cer-silicat, dem kleinere Mengen von Lanthan-, Didym-, Eisen- und anderen Verbindungen beigemengt sind. Er wird durch Aufschließen mit Schwefelsäure in ein rohes Cersulfat verwandelt, welches durch Abdampfen der überschüssigen Schwefelsäure, Behandlung mit Wasser und Filtriren von der ausgeschiedenen Kieselsäure getrennt wird. Die erhaltene Lösung kann direct verwendet oder zur Trockne verdampft werden. Eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich; insbesondere ist die Anwesenheit der Lanthan- und Didymsulfate ohne störenden Einfluß. — Die Zusammensetzung der Druckfarbe ist den sonst üblichen ähnlich. Als günstiges Verhältniß erwies sich ein Gehalt derselben von 0.5 g Ceritoxiden per Kilogramm Farbe, worin 43,3 g Anilinsalz enthalten sind. Man braucht also viel größere Mengen von Cer im Vergleich mit dem Vanad. Aber der Preis der Cersalze ist in noch größerem Verhältnisse niedriger, als der der Vanadinverbindungen, so daß das Cerschwarz nach der Berechnung von Bührig wohlfeiler und zugleich schöner sein würde, als das durch Vanad erzeugte.

Von großer Wichtigkeit für die Erzeugung des Anilinschwarz ist die Beschaffenheit des verwendeten Anilins. Das Anilinschwarz ist ein Derivat des Anilins selbst; höhere Homologe haben an seiner Bildung keinen Antheil. Demgemäß wird ein Anilin um so geeigneter sein, je reicher es an reinem Anilin ist. Diese Thatsache wurde bereits 1871 durch eine eingehende Untersuchung von C. Hartmann<sup>1)</sup> festgestellt, und seitdem immer bestätigt gefunden. Hartmann fand, daß reines Anilin, resp. solches, das zwischen 180 und 185° übergeht, ein vorzügliches Schwarz liefert; Orthotoluidin und die zwischen 185 bis 192° übergehenden Antheile des käuflichen Anilins liefern ein bläuliches Schwarz; Paratoluidin und die über 192° siedenden (schweren) Anilinöle geben braune Mißfarben. — Seitdem man das Anilin im Großen fast chemisch rein darstellt, wenden intelligente Fabrikanten ausschließlich dieses Product für die Erzeugung des Anilinschwarz an. Früher — und vielleicht noch jetzt — wurden auch vielfach die sogenannten Schappés, d. h. die bei der Rosanilinfabrikation überdestillirenden Aniline für Anilinschwarz benutzt. Da diese aber viel Toluidin enthalten, so kann nach den mitgetheilten Erfahrungen ihre Anwendung nicht zweckmäßig sein.

Das in gewöhnlicher Weise durch Aufdruck, Oxidation in der warmen Fänge und nachherige Behandlung mit einem Alkali auf der Baumwollfaser erzeugte Anilinschwarz ist, wie bemerkt, von einer großen Widerstandsfähigkeit gegenüber der Wirkung von Licht, Luft und Seife. In einer Hinsicht aber zeigt es eine auffallende und unliebsame Veränderlichkeit. Man bemerkte in den Lagerräumen der fertigen Mattene, daß es, besonders an den Ranten, einen häßlichen grünen Farbenton annimmt, demjenigen ähnlich, welchen die durch Oxidation entwickelte Farbe vor der Behandlung mit einem Alkali zeigt. Diese Veränderung besteht nicht in einer tiefgreifenden Umwandlung des Farbstoffes, denn sie läßt sich durch

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journ. 202, 389.



bloßes Waschen der Waare, am besten mit einem alkalischen Waschmittel, z. B. Seife, wieder beseitigen; aber sie erschwerte doch die Verkäuflichkeit der Waare und verminderte den Verkaufspreis derselben.

Der Umstand, daß der fattschwarze Ton durch ein Alkali wieder hergestellt werden kann, schien auf ein saures Agens als Grund für die Erscheinung des „Nachgrünnens“ zu deuten und man suchte dasselbe in der schwefligen Säure, welche sich bei der Verbrennung des immer schwefelhaltigen Leuchtgases bildet, und sich der Atmosphäre der meist mit Gas beleuchteten Lagerräume beimischt. Diese Auffassung erwies sich bei näherer Prüfung einestheils als richtig, insofern die schweflige Säure jedenfalls eine der Hauptursachen des Nachgrünnens ist, aber sie wirkt nicht nur als Säure, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach hauptsächlich in Folge ihrer reducirenden Eigenschaften. Andere Reductionsmittel wirken ähnlich wie schweflige Säure, so z. B. Schwefelwasserstoff, dessen gelegentliche Anwesenheit in der Atmosphäre die Erscheinung gleichfalls bewirken kann.

Ein Mittel zur wirksamen Bekämpfung dieses Uebelstandes wurde von Jeanmaire<sup>1)</sup> aufgefunden. Es besteht darin, die Waare nach der Entwicklung des Schwarz mit einem sauren Oxydationsmittel, z. B. Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu behandeln. Die Einzelheiten des Verfahrens können hier nicht besprochen werden.

Rosenstiehl<sup>2)</sup> erklärt das Nachgrünnen und seine Verhinderung durch die Annahme, daß in der warmen Fänge die Oxydation des Anilins nicht vollendet sei, das letztere vielmehr nur zum Theil in Anilinschwarz, zum Theil aber in ein Uebergangproduct, das Emeraldin verwandelt sei. Letzteres ist ein grüner Farbstoff, welcher durch Alkalien schwarzblau, durch Säuren und reducirende Körper aber wieder grün werde; das eigentliche Schwarz aber sei gegen beide Einwirkungen unempfindlich. Durch die nachträgliche Behandlung mit Oxydationsmitteln, theilweise auch schon durch das Dämpfen der Waare, werde die vollständige Ueberführung des Emeraldin in Anilinschwarz herbeigeführt. — Eine umfassende Arbeit von Wis<sup>3)</sup> über die Einwirkung oxydirender und reducirender Körper auf Anilinschwarz bestätigt im Ganzen die Auffassung Rosenstiehl's und enthält zahlreiche Erfahrungen über das Nachgrünnen und die Mittel, es zu vermeiden. — Nießli<sup>4)</sup> dagegen untersuchte den Körper, welcher durch Einwirkung der Chromsäure auf das in Substanz — nicht auf der Faser — erzeugte Anilinschwarz entsteht, und fand, daß derselbe stark chromhaltig sei. Eine Chrombestimmung führte zu dem Schlusse, daß das nichtgrünende Schwarz nichts anderes sei, als das Chromat der Anilinschwarzbase.

Zu einer ähnlichen Auffassung wurde Grawitz<sup>5)</sup> geführt, welcher zeigte, daß bei der „Nachoxydation“ des Schwarz mittelst saurer Eisenoxydlösungen das Eisen dem Bade vollkommen entzogen und auf den schwarz bedruckten Stellen des

1) Bull. de la soc. industr. de Mulhouse 1876, 494; 1877, 47, 91. Röschlin, Monit. scientifique. XIX, 83. — 2) Dingler's polyt. Journ. 223, 638. — 3) Bull. de la soc. industr. de Rouen 1877, 238. Zeitschr. f. d. chem. Großgew. 1878, 149. — 4) Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1093. — 5) Bull. soc. chim. de Paris 1878, 482, 502. Zeitschr. f. d. chem. Großgew. 1878, 359.

Gewebe niedergeschlagen wird. Wird die Ueberführung in das nichtgrünende Schwarz durch Chromsäure bewirkt, so tritt zuerst eine sehr rasche Reduction der Chromsäure unter Grünfärbung des Bades ein. In diesem Stadium wird das Schwarz noch durch schweflige Säure grün. Vermehrung der Menge des Reagens ändert daran nichts. Läßt man dieses aber längere Zeit einwirken, so wird dem Bade alles Chrom entzogen, man findet dasselbe auf den schwarzen Stellen des Gewebes, und diese sind in nicht grünendes Schwarz verwandelt. — Wie man sieht, ist die Natur des grünenden und des nicht grünenden Schwarz noch nicht völlig aufgeklärt; sie wird es wohl erst werden, wenn die Constitution des Anilinschwarz vollständig erkannt sein wird. Jedenfalls scheint ein Oxydationsproceß und darauf folgende Fixirung von Metall stattzufinden; in welcher Form das letztere sich mit dem Anilinschwarz verbindet, bleibt vorläufig noch ungewiß.

Außer diesen Untersuchungen, welche sich hauptsächlich mit dem auf der Faser fixirten Anilinschwarz beschäftigten, sind in neuerer Zeit zahlreiche Arbeiten über den Farbstoff selbst veröffentlicht worden.

Goppelsröder<sup>1)</sup> und Coquillion<sup>2)</sup> fanden fast gleichzeitig, daß sich Anilinschwarz durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf die concentrirten Auflösungen von Anilinsalzen bildet. Es scheidet sich am positiven Pol als schwarzer Niederschlag aus, welcher durch Behandeln mit Wasser, Alkohol, Aether und Benzol gereinigt werden kann. Am besten scheint sich für die Darstellung das salzsaure, schwefelsaure und salpetersaure Anilin zu eignen.

Nach einer Vorschrift von A. Müller<sup>3)</sup> wird Anilinschwarz bereitet durch Erwärmen einer Lösung von 40 Thln. Anilinchlorhydrat, 20 Thln. Kaliumchlorat, 30 Thln. Kupfersulfat und 16 Thln. Salmiak in 500 Thln. Wasser auf ca. 60°. Unter Aufblähen und Ausstoßen von nach Chlorpitrin riechenden Dämpfen verwandelt sich die Flüssigkeit in einen schwarzgrünlichen Brei. — Diese Dämpfe treten übrigens nicht auf, wenn reines Anilinchlorhydrat verwendet wird; sie rühren wahrscheinlich von der Anwesenheit einer Spur Nitrobenzol her. Ein Zusatz von Salzsäure beschleunigt den Proceß bedeutend. K. Meyer<sup>4)</sup> erhielt Anilinschwarz durch Vermischen einer concentrirten, überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Lösung von Anilinsulfat mit einer gleichfalls concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat. Augenblicklich entsteht ein tief olivgrüner, fast schwarzer Niederschlag, welcher durch Behandlung mit einem verdünnten Alkali in ein reines Blauschwarz übergeht, und alle Eigenschaften des Anilinschwarz zeigt. — Der so erhaltene Farbstoff scheint übrigens nicht die reine Base zu sein, sondern ein basisches Sulfat, welches sich durch anhaltendes Waschen mit Wasser allmählig unter fortwährender Abgabe von Schwefelsäure zersetzt. Der Körper enthält kein Mangan und verbrennt ohne Asche.

Das Anilinschwarz wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht verändert; concentrirte Schwefelsäure löst es dagegen leicht mit tief blauschwarzer Farbe.

1) Dingler's polyt. Journ. 221, 75. — 2) Compt. rend. 82, 228. — 3) Dingler's polyt. Journ. 101, 363. Niegki, Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 616. — 4) Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 141.

Die Lösung verträgt gelindes Erwärmen; bei höherer Temperatur entwickelt sich  $\text{SO}_2$ . — Gießt man die schwefelsaure Lösung in Wasser, so fällt ein, dem ursprünglichen Körper ähnlicher, flockiger, olivschwarzer Niederschlag aus. Derselbe ist, nach Untersuchungen von Niezki und von Goppelsröder, eine Sulfosäure des Anilinschwarz, welche sich beim Waschen mit Wasser mit grüner Farbe auflöst. Diese bildet amorphe Salze; diejenigen der Alkalimetalle bilden blauschwarze Lösungen. — Auch Kayser<sup>1)</sup> untersuchte die Sulfosäure des Anilinschwarz. — Reductionsmittel, z. B. Zinn und Salzsäure oder saure Zinnchlorürlösung verwandelte bei längerer Einwirkung das Schwarz in Braun; Schwefelwasserstoff scheint in saurer Lösung nicht einzuwirken, in alkalischer dagegen verändert er die schwarze Farbe in Gelbbraun. — Chlorkalklösung färbt das Anilinschwarz blaß rothbraun, eine Erfahrung, welche in der Rattendruckererei für das auf der Faser erzeugte Schwarz längst bekannt ist.

Goppelsröder<sup>2)</sup> fand, daß die blaue Lösung, welche durch Auflösung der Anilinschwarz-sulfosäure in Alkalien entsteht, durch reducirende Körper entfärbt wird; sie färbt sich aber durch Berührung mit der Luft wieder blau und kann daher als Anilinschwarzklüpe benutzt werden. [Grawitz<sup>3)</sup> nimmt die Priorität für Auffindung der Anilinschwarzklüpe für sich in Anspruch.] Als Reductionsmittel werden angeführt: Hydroschwefligsaures Calcium, Zink, Traubenzucker und eine, von Prud'homme zur Reduction des Indigo angewandte Mischung einer Lösung von Zinnorydul in überschüssiger Natronlauge mit Glycerin. In diese Klüpe getaucht, färben sich die Fasern an der Luft schnell violett, dann blau, Färbungen, die durch Säuren grün werden. Behandelt man die blaue Faser mit oxydirenden Körpern, z. B. nach dem Verfahren von Jeanmaire (s. o.), so wird das Blau in nicht grünendes Grau oder Schwarz verwandelt. Durch öftere Wiederholung der Operation kann man zu einem sehr tiefen Schwarz gelangen. — Die Schwarzklüpe läßt sich mit der Indigo Klüpe combiniren; sie kann als Tinte und zum Zeichnen der Gewebe in den Fabriken benutzt werden. — Auf anderm Wege dargestelltes Anilinschwarz verhält sich wie das elektrolytische; nur müssen die Handelsproducte zuvor mittelst kochenden Wassers und Alkohol gereinigt werden.

Goppelsröder hat ferner die Basis des Anilinschwarz mit saurem, schwefelsaurem Kalium geschmolzen, und gefunden, daß sich dabei, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Stickstoff, ein rosenrother Farbstoff bildet, welcher die Fluorescenz und das Spectrum des Naphthalinrosa zeigt, aber von diesem sonst verschieden ist.

Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhitzt, giebt das Anilinschwarz reichliche Mengen von Chinon (Niezki).

Die Zusammensetzung des Anilinschwarz läßt sich bis jetzt noch nicht mit Sicherheit durch eine Formel ausdrücken. Goppelsröder stellte nach seinen Elementaranalysen für das Chlorhydrat die Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$  auf;

1) Chem. Ind. 1879, 244. — 2) Compt. rend. 84, 447. Dingler's polyt. Journ. 224, 439. — 3) Monit. scientifique. Mai, 1877, 546.

Niecki<sup>1)</sup>, welcher die gründlichste Arbeit über das Anilinschwarz geliefert hat, hielt es zuerst für eine einsäurige Basis von der Formel  $C_{18}H_{15}N_3$ , wonach es mit dem Violanilin oder Azodiphenylblau isomer wäre; später stellte er die Formel  $C_{30}H_{25}N_5$  auf. Er beobachtete ferner, daß dem rohen Anilinschwarz (er stellte dasselbe nach dem Verfahren von A. Müller — s. o. — dar) stets eine Substanz beigemischt ist, welche sich in Chloroform mit blauvioletter Farbe löst, und welche die empirische Formel  $C_7H_7N$  besitzt. Sie ist vielleicht ein Homologes des Anilinschwarz, und läßt sich leicht durch Oxydation von Orthotolidin-salzen darstellen. (Die empirische Formel der Anilinschwarzbase ist  $C_8H_5N$ .)

Die Salze des Anilinschwarz lassen sich nicht von constanter Zusammensetzung erhalten, da sie sowohl durch Waschen mit Wasser (s. o.) als beim Trocknen Säure verlieren; sie scheinen aber zwei Äquivalente Säure zu enthalten, z. B.  $C_{30}H_{25}N_5 \cdot 2HCl$ .

Durch Einwirkung von Anilin auf Anilinschwarz erhielt Niecki einen blauen Farbstoff. Zu seiner Darstellung wird das rohe Anilinschwarz wiederholt mit Alkohol ausgelocht, darauf durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge die freie Base und aus dieser durch Beseuchten mit Essigsäure das Acetat dargestellt. Letzteres wird getrocknet und darauf mit dem acht- bis zehnfachen Gewichte Anilin in einer Retorte auf 150 bis 160° erwärmt. Die Vollendung der Reaction erfordert acht bis zehn Tage. Bei höherer Temperatur bilden sich Nebenproducte. Man unterbricht den Proceß, sobald sich eine Probe ziemlich vollständig in Alkohol löst. Die Masse wird jetzt in eine größere Menge verdünnter Salzsäure gegossen, wodurch der blaue Farbstoff als Chlorhydrat gefällt wird. Letzteres wird in Alkohol gelöst, nach theilweisem Abdestilliren desselben mit Wasser und Natronlauge die Base abgeschieden und diese durch wiederholtes Auflösen in Aether und Fällen aus dieser Lösung mit Salzsäure gereinigt.

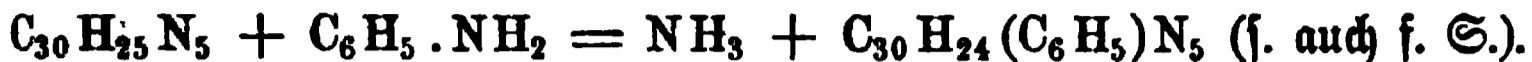
Die ätherische Lösung der reinen Base besitzt eine schön rothe, fast einer Fuchsinlösung gleichende Färbung. Durch Zusatz einer Säure wird daraus das betreffende Salz vollkommen ausgefällt. Das so gereinigte Chlorhydrat krystallisirt beim Erkalten seiner heißen alkoholischen Lösung in kleinen, kupferglänzenden Nadeln. Wird es oftmals aus etwas verdünntem, salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt, so bleibt ein rothvioletter Körper in den Mutterlauge, während das krystallisirte Salz selbst immer reiner blau wird. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol, nicht in Aether und Wasser. Die blaue Farbe der alkoholischen Lösung verwandelt sich durch Alkalien in ein schönes Carmoisinroth.

Sowohl die alkalische Lösung der Base, als die neutrale der Salze wird beim Kochen mit Zinkstaub entfärbt, doch kehrt die Farbe an der Luft augenblicklich zurück. Auch Zink bewirkt in sauren Lösungen Entfärbung. — Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit blauer Farbe; beim Erhitzen bildet sich eine Sulfosäure. Concentrirte Salpetersäure, selbst rauchende, löst ihn scheinbar unverändert mit blauer Farbe, und erst beim Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Die Formel der Base läßt sich mit Gewißheit aus den Analysen nicht ableiten; Niecki hält die Formel  $C_{38}H_{29}N_5$  für die wahrscheinlichste. Unter An-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 616, 1168; 1878, 1093.

nahme der Formel  $C_{30}H_{25}N_5$  für das Anilinschwarz könnte dann der blaue Farbstoff ein phenylirtes Anilinschwarz,  $C_{36}H_{29}N_5 = C_{30}H_{24}(C_6H_5)N_5$  sein und seine Bildung nach der folgenden Gleichung vor sich gehen:



Chlorhydrat,  $C_{36}H_{29}N_5 \cdot HCl$ , bildet getrocknet ein lockeres krystallinisches Pulver von veilchenblauer Farbe und geringem Kupferglanz. Bei etwa  $140^\circ$  verliert es allmählig Salzsäure.

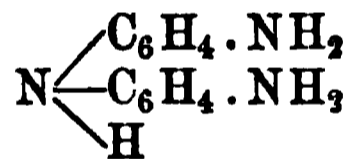
Jodhydrat,  $C_{36}H_{29}N_5 \cdot HI$ , wird durch Fällen der in Aether gelösten Base mit Jodwasserstoffsäure dargestellt; es ist dem Chlorhydrat ähnlich, aber in Alkohol etwas schwieriger löslich.

Bikrat,  $C_{36}H_{29}N_5 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mit wässriger Pikrinsäure. Undeutlich krystallinisches Pulver, in Alkohol sehr schwer löslich.

Platinsalz,  $(C_{36}H_{29}N_5 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , scheidet sich als violetter krystallinischer Niederschlag aus, wenn eine schwach angesäuerte alkoholische Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid versetzt wird. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Versuche, das Anilinschwarz zu äthyliren, ergaben keine charakteristischen Resultate; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Diacetylderivat,  $C_{30}H_{23}N_5(C_2H_3O)_2$ , ein hellgraues Pulver.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure oder mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und gewöhnlichem Phosphor spaltet sich das Anilinschwarz in Paraphenylendiamin,  $C_6H_4(NH_2)_2$ , und Diamidodiphenylamin,



Gleichzeitig entstehen harzartige Producte.

Das Diamidodiphenylamin wird durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung,  $C_{12}H_7N_5$ , übergeführt, welche durch siedenden Alkohol in Diphenylamin verwandelt wird. Neuerdings haben Niegeli und Witt<sup>1)</sup> dasselbe Diamidodiphenylamin auch durch Nitriren und Amidiren des Diphenylamins dargestellt. Es giebt bei der Oxydation Chinon, ist also Paradiamidodiphenylamin. Dasselbe ist eine bei  $158^\circ$  schmelzende Base.

Die Reduction des Anilinschwarz könnte nach den aufgefundenen Reactionproducten im Sinne der folgenden Gleichung vor sich gehen:



Die beiden Reste  $C_6H_4$  könnten dann unter dem Einflusse des nascenten Wasserstoffes zu Diphenyl zusammentreten; letzteres würde sich wahrscheinlich in den harzartigen Nebenproducten der Reaction vorfinden.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 1399.

Die Spaltung des Anilinschwarz in Paraphenylendiamin und Paradiamido-diphenylamin weist darauf hin, daß in ihm die Verkettung der aromatischen Reste wenigstens theilweise durch den Stickstoff bewirkt ist. Sein Verhalten bei der Reduction erinnert an die Amidoazoverbindungen, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß das Anilinschwarz zu letzteren in naher Beziehung steht. Die Eigenschaft, einen durch Oxydation wieder glatt in die ursprüngliche Verbindung überführbaren Leukokörper zu bilden, könnte mit der Existenz einer Azogruppe zusammenhängen, welche durch Wasserstoffaufnahme in die Hydrazogruppe übergeht. Der durch Einwirkung von Anilin entstehende blaue Farbstoff gehört alsdann wahrscheinlich in die Gruppe der Induline und steht zum Anilinschwarz in derselben Beziehung wie das Azodiphenylblau zum Amidoazobenzol (s. die Bildung des Azodiphenylblau, S. 737).

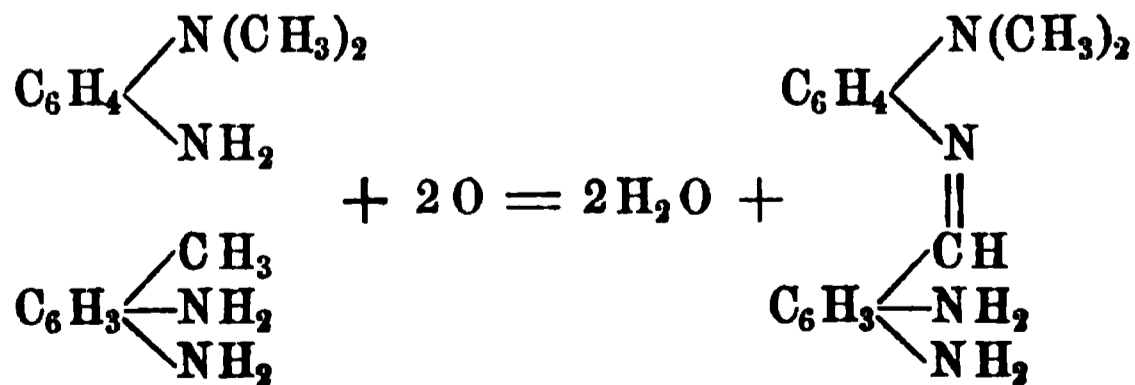
Da Orthotoluidin bei der Oxydation einen ganz analogen Körper bildet, so dürfte das Anilinschwarz der Repräsentant einer ganzen Reihe ähnlicher Basen sein. Das Toluinderivat liefert bei der Oxydation Toluquinon, das Anilinschwarz selbst Chinon; die Condensation muß also bei beiden an den Parastellen stattgefunden haben.

Paratoluidin giebt unter ähnlichen Umständen Producte, welche zu den obigen in keinerlei Beziehung zu stehen scheinen.

Hier wird der passendste Ort sein, eine neue Klasse von Farbstoffen anzureihen, von welchen vor Kurzem D. Witt<sup>1)</sup> den ersten Repräsentanten beschrieben hat, obwohl der Entdecker nicht der Meinung ist, daß dieselben in die Gruppe der Azofarbstoffe gehören.

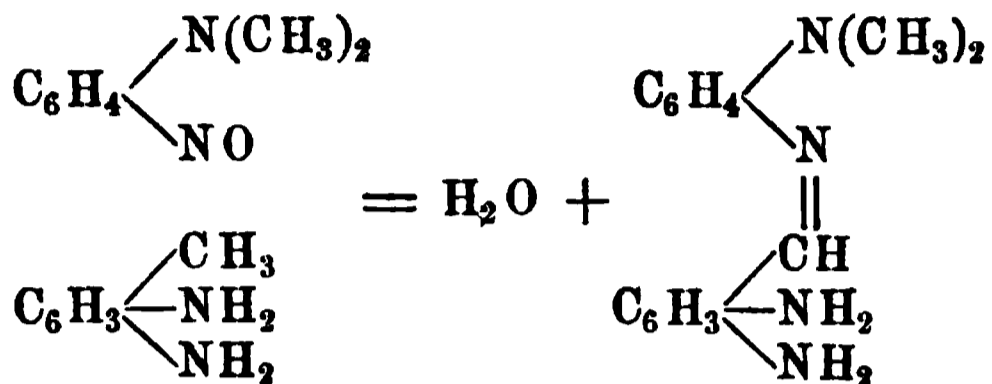
### T o l u y l e n b l a u .

Dieser Körper bildet sich, wenn eine Mischung von 1 Mol. Dimethylparaphenylendiamin und 1 Mol. Metatoluylendiamin mit gelinden Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid oder Ferricyankalium behandelt wird. Die Constitution, welche Witt dem von ihm entdeckten Farbstoffe beilegt, sowie der Mechanismus seiner Bildung, welchen man aus der Annahme dieser Constitution folgern muß, findet in der folgenden Gleichung Ausdruck:



<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 931.

Witt fand es übrigens zweckmäßig, das oxydirende Agens in die zu verletzenden Moleküle selbst zu verlegen, in ähnlicher Weise, wie bei dem Coupier'schen Verfahren der Rosanilinbereitung die Oxydation durch den Sauerstoff des Nitrobenzols, statt durch ein von außen hinzugefügtes Oxydationsmittel bewirkt wird. Dies ließ sich verwirklichen, indem man statt des Dimethylphenylen-diamins Nitrosodimethylanilin mit dem Toluylendiamin in Reaction treten ließ, und der Proceß läßt sich, so modificirt, durch folgende Gleichung ausdrücken:

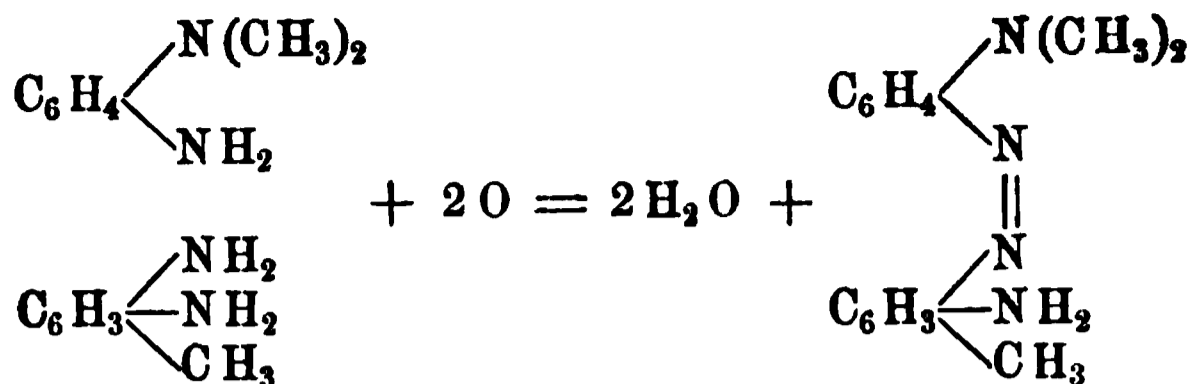


Zur Darstellung des Toluylenblau nach dieser Methode vermischt man die mit warmem Wasser bereiteten und auf etwa 30° abgekühlten Lösungen von 36 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und 24 g Metatoluylendiamin in je 1/2 l Wasser, worauf sich das Gemisch unter Erwärmung intensiv grün färbt. Die Farbe schlägt alsbald in Tiefblau um, und aus der Lösung scheiden sich beim ruhigen Stehen zunächst warzige, später schön entwickelte, zu Rosetten vereinigte, flach prismatische Krystalle von kupferbraunem Metallglanze aus. Die Ausbeute ist sehr bedeutend. Aus der Mutterlauge kann mehr von dem Farbstoff gewonnen werden. — Verwendet man einen Ueberschuß von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat oder Toluylendiamin, so findet man ihn unverändert in der Mutterlauge. — Die wie angegeben gewonnenen Krystalle sind das:

Chlorhydrat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Die größeren Krystalle zerfallen allmählig zu einem feinen Krystallmehl und zeigen, wenn sie aus dem Exsiccator genommen werden, eine hüpfende Bewegung, jedenfalls in Folge von Hygroscopicität. Der Körper löst sich leicht mit kornblumenblauer Farbe in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig. Spuren von Säuren verwandeln die Farbe der Lösung in Rothbraun, jedenfalls unter Bildung saurer Salze; essigsaures Natrium regenerirt das neutrale Salz.

Ammoniak und fixe Alkalien fällen die freie Base als braunes Harz von unerquicklichen Eigenschaften. Beim Liegen an der Luft färbt sich die Base kupferig, wohl unter Bildung des Carbonates.

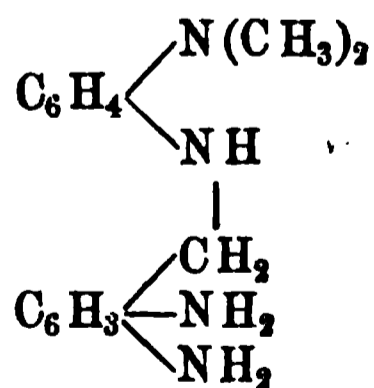
Die oben aufgestellte Constitutionsformel bringt die Anschauung zum Ausdruck, daß in dem Toluylenblau der Zusammenhang des Moleküls durch eine Gruppe —  $\text{N} = \text{CH}$  — bewirkt wird. Das Toluylenblau erscheint nach dieser Auffassung als Vertreter einer ganz neuen Farbstofffamilie. Eine andere Auffassung besteht darin, daß die Verkettung durch die Gruppe —  $\text{N} = \text{N}$  — herbeigeführt ist, und das Toluylenblau demnach zu den Azofarbstoffen zu zählen wäre. Seine Constitution und Bildungsweise würde sich in diesem Falle folgendermaßen darstellen:



Sier wäre also der Methylkohlenstoff an der Verkettung nicht betheilig. Witt hält diese Anschauung von vorn herein für unwahrscheinlich, zunächst wegen der blauen Farbe des Reactionproductes, welche nicht auf Ähnlichkeit der Constitution mit den gelb und orange gefärbten Amidoazokörpern schließen lasse.

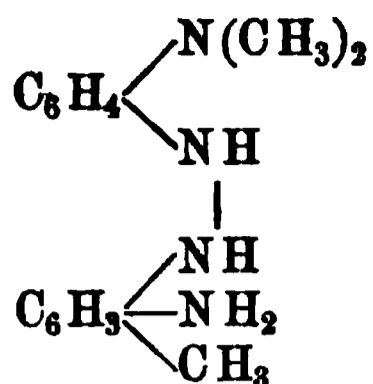
Ferner erschien es wahrscheinlich, wenn die Methylgruppe des Toluylen-diamins an der Condensation keinen Antheil nimmt, daß das Phenyldiamin unter analogen Bedingungen einen ähnlichen Farbstoff geben werde. Witt fand aber, daß dies durchaus nicht der Fall sei; vielmehr giebt das Phenyldiamin (Meta=?) bei gleicher Behandlung mit Nitrosodimethylanilin erst beim Erwärmen einen Farbstoff, welcher mit dem Toluylenblau keine Ähnlichkeit hat. Nähere Angaben über denselben liegen nicht vor.

Um seine Ansicht über die Constitution des Toluylenblau zu beweisen, prüfte Witt das Verhalten desselben gegen Reductionsmittel. Die Azofarbstoffe werden, wie wir sahen, durch energische Wasserstoffzufuhr unter Spaltung der Azogruppe zer-  
setzt, das Amidoazobenzol z. B. in Anilin und Phenyldiamin. Wenn das Toluylen-  
blau eine Azoverbindung ist, so muß es sich durch Reduction in seine Componenten,  
Dimethylparaphenyldiamin und Toluyldiamin spalten lassen. Witt fand  
nun, daß die Reduction des Farbstoffes durch saure Zinnchlorürlösung mit großer  
Leichtigkeit vor sich geht, und zwar sofort beim Uebergießen derselben mit der Lö-  
sung und unter Erwärmung. Dabei wirkt auf 1 Mol. Toluylenblau genau  
1 Mol. Zinnchlorür, was einer Addition von 2 Atomen Wasserstoff entspricht.  
Das Reductionsproduct ist schwer im reinen Zustande zu erhalten, am besten in  
Form seines Zindoppelsalzes; die Analysen des letzteren stimmen annähernd zu  
der Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot \text{HCl} + \text{SnCl}_2$ . Nimmt man diese Formel als be-  
wiesen an, so wäre das Reductionsproduct als Leukotoluylenblau aufzufassen;  
seine Constitution stellt Witt durch die Formel



dar. Es bleibt aber noch die Annahme möglich, daß das Leukotoluylenblau eine  
Hydrazoverbindung sei:





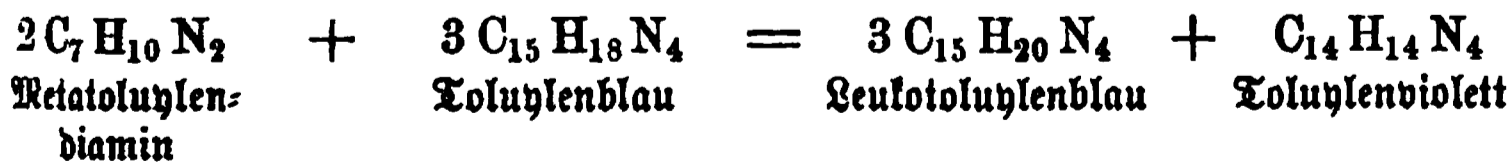
Eine solche könnte natürlich auch durch Reduction aus der entsprechenden Azoverbindung gebildet werden. Daß bei dem Versuche von Witt nicht Spaltung, sondern nur Wasserstoffaddition eintrat, kann wohl, besonders mit Rücksicht auf die milde Einwirkung des Reductionsmittels kaum als hinreichender Grund für die Abwesenheit der Azogruppe und das Vorhandensein der Gruppe  $-\text{N}=\text{CH}-$  gelten.

Eine interessante Umsezung erleidet das Toluylenblau durch mäßige Temperaturerhöhung. Beim bloßen Kochen seiner Lösung während 15 bis 20 Minuten wird ein Theil desselben zur Leutobase reducirt, auf Kosten eines anderen Theiles, welcher den nöthigen Wasserstoff liefert. Es entsteht so ein neuer rosenrother Farbstoff, das Toluylenroth, dessen freie Base aus der, von wenig Theer filtrirten, erkalteten Lösung mittelst Alkalien gefällt und durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol nahezu gereinigt werden kann. Besser gelingt die Reindarstellung, wenn man zu der, durch Kochen des Blau entstandenen rothen Lösung etwas Normalzinnchlorürlösung fügt. Das Leutotoluylenblau wird dadurch als Zinndoppelsalz in Lösung gehalten, während sich metallglänzende Krystalle des Doppelsalzes der neuen Farbbase abscheiden. Wenn nicht zu viel des Reagens angewandt wurde, und die Flüssigkeit nicht zu sauer ist, so findet eine Reduction des Toluylenroth nicht statt.

Die Basis dieses Farbstoffes hat die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4$ ; sie krystallisirt mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , welche bei 150 bis 160° entweichen, in orangerother Nadeln. Die wasserfreie Substanz ist blutroth und sehr schwer löslich in Alkohol. — Sie bildet zwei Reihen Salze, neutrale von rosenrother Farbe, in Wasser leicht löslich und völlig beständig, und saure von prachtvoll himmelblauer Farbe, welche sich auf Wasserzusatz in freie Säure und das neutrale Salz spalten. Die Lösungen der gewässerten Base in Alkohol und Aether zeigen Fluorescenz. Die Bildung des Körpers kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Durch eine ähnliche gegenseitige Oxydation und Reduction von Toluylenblau und Metatoluylendiamin,  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$  entsteht ein, dem Toluylenroth ähnlicher Körper, das Toluylenviolett:



Zu seiner Bereitung werden 9 g Toluylenblau (3 Mol.) und 2,4 g Toluylendiamin (2 Mol.) in wässriger, mit Essigsäure angesäuerter Lösung 12 Stun-

den auf 35 bis 40° erhitzt. Aus der entstandenen braunen Lösung wird das schwer lösliche Sulfat der neuen Base durch Zusatz von Schwefelsäure gefällt. Die Ausbeute beträgt nicht ganz 2 g. Durch Umkrystallisiren des Sulfates, Ueberföhren in das Chlorhydrat, Umkrystallisiren des letzteren und Zersetzung desselben mit Alkalien wird das Hydrat der Base erhalten. Dasselbe bildet einen carminrothen, krystallinischen Niederschlag. Bei 120 bis 130° verliert es das Krystallwasser. Der Körper ähnet in allen Stücken dem Toluylenroth; die freie Base ist noch schwerer löslich als die des Roth. Die Lösungen sind fleischfarben und zeigen eine wundervolle orangegelbe Fluorescenz. Die Krystalle sind roth mit grünem Flächenschiller. Die Base bildet zwei Reihen von Salzen, neutrale, schwer lösliche von violetter Farbe und saure von grasgrüner Farbe.

Durch Verwendung von Toluidin (Ortho- und Para-), der isomeren Toluylendiamine und Xylidin einerseits, Nitrosodimethylanilin, Nitrosophenol und anderen Nitrosoverbindungen andererseits entsteht eine ganze Reihe analoger Farbstoffe. Technisch verwendbare haben sich bis jetzt darunter noch nicht gefunden.

---

## Schwefelhaltige Farbstoffe aus aromatischen Diaminen.

---

Eine eigenthümliche Klasse von Farbstoffen ist von Lauth <sup>1)</sup> entdeckt worden. Sie bilden sich durch Einführung von Schwefel in aromatische Diamine und Oxydation der entstandenen Schwefelverbindung.

Erhitzt man Paraphenylendiamin (aus Nitroacetanilid) mit Schwefel auf 150 bis 180°, so entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff und es entsteht eine schwefelhaltige Basis, welche durch Oxydationsmittel in einen prächtigen violetten Farbstoff verwandelt wird. Dieselbe Substanz kann einfacher erhalten werden, indem man salzsaures Phenylendiamin in einer großen Menge Schwefelwasserstoffwasser löst und nach und nach Eisenchlorid hinzusetzt. Der gebildete Niederschlag wird mit schwachem Salzwasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisirt.

In trockenem Zustande stellt der Farbstoff sehr feine, gekrümmte und verworrene Nadeln von dunkelgrüner, schillernder Farbe dar. Er ist in reinem Wasser löslich, aber fremde Stoffe ändern sehr seine Löslichkeit. Säuren, Alkalien und Salze bewirken Abscheidung des Farbstoffes; der durch Säuren erzeugte Niederschlag löst sich im Ueberschuß des Fällungsmittels mit rein blauer Farbe wieder auf. Reduktionsmittel entfärben ihn, Oxydationsmittel, schon der Sauerstoff der Luft stellen die ursprüngliche Färbung wieder her; stärkere Oxydationsmittel zerstören ihn ziemlich rasch. Wie die gewöhnlichen Anilinfarben kann er durch Substitution modificirt werden: mit Anilin liefert er ein in Wasser unlösliches Blau, mit Aldehyd oder Jodmethyl grüne Farbstoffe, welche sich direct auf der Faser fixiren.

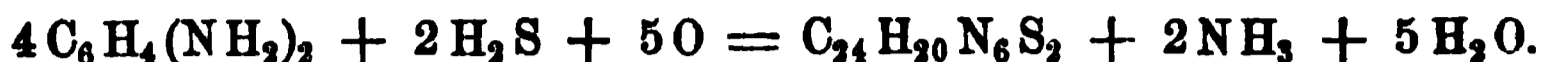
Roch <sup>2)</sup> hat den Farbstoff näher untersucht. Er constatirte zunächst, daß von den isomeren Diamidobenzolen nur die Paraverbindung einen hierher gehörigen Farbstoff giebt. Er erhielt denselben durch successive Behandlung der sauren Lösung von salzsaurem Paraphenylendiamin mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid als Chlorhydrat in Form kantharidenglänzender, oft in einander verschlungener Krystalle, die durch Umkrystallisiren leicht rein zu erhalten sind.

Die freie Base erhält man durch Versetzen einer verdünnten wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit überschüssigem Ammoniak in kleinen, braun-

---

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1876, 1035. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 2069.

schwarzen Blättchen von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{10}N_3S$ . Koch glaubt, daß die Formel zu verdoppeln, also  $C_{24}H_{20}N_6S_2$  zu schreiben sei. Die Bildung des Farbstoffs kann hiernach durch die folgende Gleichung dargestellt werden:



Sie würde also unter Abspaltung von Ammoniak erfolgen.

Chlorhydrat,  $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot 2 HCl + 4 H_2O$ . Die Eigenschaften sind bereits angegeben.

Sulfat,  $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$ , durch Kochen des Chlorhydrates mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Kleine, spießige, grün metallglänzende Nadeln.

Nitrat,  $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot 2 HNO_3 + 4 H_2O$ . Braune Nadeln mit grünem Flächenschimmer.

Oxalat,  $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot C_2H_2O_4 + 4 H_2O$ . Dunkelgrüne Nadeln.

Zinkdoppelsalz,  $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot 2 HCl \cdot ZnCl_2 + H_2O$ , erhalten durch Versetzen des in Salzsäure gelösten Chlorhydrates mit  $ZnCl_2$ . Rothbraune, grünlich schimmernde, haarförmige Krystalle.

Quecksilberdoppelsalz,  $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot 2 HCl + HgCl_2$ , durch Versetzen der wässerigen Lösung des Chlorhydrates mit  $HgCl_2$  erhalten.

Durch Behandeln des Farbstoffs mit geschmolzenem essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid wird eine weiße, krystallinische Verbindung erhalten, anscheinend  $C_{24}H_{16}N_4S_2(NHC_2H_3O)_2$ .

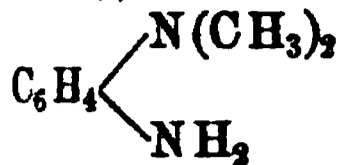
Im Zusammenhang mit diesem Farbstoffe steht, wie es scheint eine Base, welche Grief<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Eisenchlorid auf Orthophenylen-diamin erhalten hat und welcher er die Formel  $C_{12}H_{10}N_4$  zuschrieb. Rudolph<sup>2)</sup> hat diesen Körper neuerdings untersucht und gefunden, daß ihm die Formel  $C_{24}H_{18}N_6O$  zukommt. — Die freie Base bildet hochgelbe, mikroskopische Nadelchen, welche in allen neutralen Lösungsmitteln fast unlöslich sind. — Das Chlorhydrat,  $C_{24}H_{18}N_6O \cdot 2 HCl + 5 H_2O$ , wird direct durch Versetzen der Lösung von salzsaurem Orthophenylen-diamin mit Eisenchlorid erhalten. Es scheidet sich in rubinrothen Nadeln aus. — Mit Schwefelsäure bildet der Körper verschiedene Salze.

Das aus nitrirtem Orthoacetyluid bereitete Toluylendiamin erzeugt unter ähnlichen Bedingungen ein mehr rothes Violett; Paratoluylendiamin giebt ein violettes Roth.

Die von Lauth dargestellten Farbstoffe haben direct keine praktische Anwendung gefunden; weil einerseits die Erzeugung derartiger violetter Farbstoffe keinem technischen Bedürfnisse entspricht und sie andererseits von der Darstellung des Paraphenylen-diamins oder dessen Homologen abhängig ist, welche sich nur auf kostspieligen Umwegen gewinnen lassen. Die badische Anilin- und Sodafabrik hat aber die Reaction in fruchtbringender Weise verwerthet. Sie ging von dem leicht zugänglichen Dimethylanilin aus, führte dieses zunächst in Nitroso-

1) Ber. d. d. Chem. Ges. 1872, 202. — 2) Ibid. 1879, 2211.

dimethylanilin und dann in Amidodimethylanilin (Dimethylparaphenylendiamin,



, s. d.) über, und gewann aus diesem, ganz ähnlich wie Lauth

aus dem Phenylendiamin, einen ausgezeichneten blauen Farbstoff. Die patentirte Darstellung <sup>1)</sup> ist folgende:

1. Zur Darstellung des Nitrosodimethylanilins wird eine kalte Auflösung von 10 kg Dimethylanilin in 30 kg concentrirter Salzsäure und 200 l Wasser mit einer Auflösung von 5,7 g reinem Natriumnitrit (1 Mol.) in 200 l Wasser unter fortwährendem Rühren allmählig vermischt. Die Mischung färbt sich gelb und enthält Krystalle und Lösung des salzsauren Nitrosodimethylanilins.

Statt des reinen Natriumnitrites ist auch die äquivalente Menge von freier salpetriger Säure oder anderer Verbindungen derselben anwendbar.

2. Zur Reduction des Nitrosodimethylanilins zu Amidodimethylanilin dient am besten Schwefelwasserstoff. Die Lösung des salzsauren Dimethylanilin wird in einem geschlossenen, mit mechanischem Rührwerk und Abzugvorrichtung für den überschüssigen Schwefelwasserstoff versehenen Holzfaß mit 500 l Wasser und 50 kg concentrirter Salzsäure verdünnt und darauf in dieselbe Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die gelbe Farbe der Lösung vollständig verschwunden ist. Während der Reduction wird die Flüssigkeit vorübergehend roth, zuletzt farblos und bedeckt sich beim Zutritt der Luft mit einem blauen Schaum. Die Lösung enthält in diesem Stadium salzsaures Amidodimethylanilin und bereits einen Theil des neuen schwefelhaltigen Farbstoffes in Form einer farblosen Verbindung.

3. Die Bildung des blauen Farbstoffes erfordert die Anwendung eines Oxydationsmittels. Zu diesem Zwecke werden 200 l einer Eisenchloridlösung specif. Gew. 1,07, oder soviel derselben langsam hinzugesetzt, bis der Geruch des Schwefelwasserstoffs verschwunden und das Oxydationsmittel in schwachem Ueberschuß vorhanden ist. An Stelle des Eisenchlorids kann man sich auch einer äquivalenten Menge von Kaliumbichromat oder ähnlichen Oxydationsmitteln bedienen.

Statt das Oxydationsmittel auf die schwefelwasserstoffhaltige Lösung des Amidodimethylanilins einwirken zu lassen, kann man auch die Reihe der Operationen umkehren. Man behandelt das Amidodimethylanilin zuerst mit dem Oxydationsmittel und führt dann das entstandene, in stark saurer Lösung farblose und unbeständige Oxydationsproduct durch den Zusatz von Schwefelwasserstoff in den blauen Farbstoff über. In diesem Falle ist es erforderlich, Oxydation und Schwefelwasserstoffzusatz sehr schnell auf einander folgen zu lassen, und den Schwefelwasserstoff nur bis zum leichten Vorkommen zuzuführen. Diese Methode ist deshalb schwieriger ausführbar als die erste.

Zur Abscheidung des Farbstoffes wird die Mischung mit Kochsalz gesättigt und mit einer wässerigen Chlorzinklösung versetzt, bis der Farbstoff völlig gefällt erscheint. Dann wird filtrirt und dem, auf dem Filter verbleibenden Niederschlag

<sup>1)</sup> Chem. Industr. 1878, 274. Deutsches Patent 1886, 15. Dec. 1877.

durch successives Behandeln mit Wasser der blaue, leicht lösliche Farbstoff entzogen. Die filtrirten Lösungen desselben werden von Neuem mit Kochsalz gesättigt und aus denselben durch Zusatz von Chlorzink, Filtriren, Pressen und Trocknen der Farbstoff in Form seiner Chlorzinkverbindung gewonnen. In dieser Form ist er leicht in Wasser löslich und zur technischen Verwendung geeignet.

Wie aus Dimethylanilin lassen sich nach demselben Verfahren aus Dimethyl-orthotoluidin, Diäthylanilin, Methylbiphenylamin und analogen, tertiären Monaminen blaue Farbstoffe darstellen, welche indessen weder durch Billigkeit, noch durch ihre Färbereigenschaften einen Vorzug vor dem aus Dimethylanilin entstehenden Farbstoffe besitzen.

Der nach dem obigen Verfahren dargestellte Farbstoff wird unter dem Namen Methylenblau in den Handel gebracht und hat sich durch seine guten Eigenschaften bald Anerkennung erworben. Er wurde von Koch<sup>1)</sup> einer näheren Untersuchung unterworfen. Dieselbe ergab, daß beim Arbeiten nach der Patentvorschrift neben dem blauen auch ein rother Farbstoff in geringer Menge gebildet wird, welcher bei der Fällung des ersteren mit Chlorzink in Lösung bleibt. Der letztere Farbstoff wird als Hauptproduct gewonnen bei Anwendung größerer Mengen Schwefelwasserstoffwasser und concentrirterer Eisenchloridlösungen.

Die wässerige Lösung der Zinkverbindung des Methylenblau ergibt beim Eindampfen kupferglänzende Krystalle, welche ein Gemenge des Chlorhydrates und der Chlorzinkdoppelverbindung in wechselnden Verhältnissen sind. Versetzt man eine wässerige Lösung dieser Krystalle (20 g per l) mit etwa 40 ccm concentrirter Salzsäure, so scheidet sich der Farbstoff allmählig in Form kleiner, dunkelblauer Blättchen aus, die auf der schmalen Seite intensiven Metallglanz zeigen. Er besitzt in wasserfreiem Zustande die Formel  $C_{16}H_{18}N_4S \cdot HCl$ , enthält aber, unter scheinbar gleichen Bedingungen erhalten, bald  $1\frac{1}{2}$ , bald 4 Mol. Krystallwasser. Dasselbe entweicht bei  $110^\circ$  vollständig ohne weitere Zersetzung der Verbindung.

Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, reducirende Agentien, wie Schwefelwasserstoff und unterschwefligsaures Natron entfärben die Lösungen, während schwache Oxydationsmittel die ursprüngliche Farbe wieder herstellen. Durch Zinkchlorid, Kaliumbichromat, Quecksilberchlorid werden Farbstoffniederschläge erzeugt, welche durch viel Wasser wieder gelöst werden. Kali- und Natronlauge bewirken voluminöse, dunkelblaue Niederschläge, während auf Zusatz von Ammoniak zu der wässerigen Lösung keine Fällung entsteht.

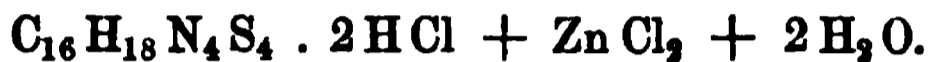
Wird der Farbstoff mit Kali destillirt, so geht er bei ziemlich hoher Temperatur mit den entweichenden Wasserdämpfen, und in diesen gelöst, als schwach gelb gefärbte Substanz über, die noch im Kühlrohr bei der Berührung mit der Luft in die blaue Lösung der freien Base zurückverwandelt wird.

Eine wässerige ammoniakalische Lösung des blauen Farbstoffs, mit Schwefelwasserstoff behandelt, wird ebenfalls unter Abscheidung eines gelblichen, flockigen Körpers entfärbt. Derselbe geht beim Liegen an der Luft allmählig wieder in eine

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 592.

chlor- und zinkfreie Verbindung, die freie Base, über, welche aus heißem Wasser umkrystallisirt, in grünen, metallglänzenden Nadeln erhalten wird.

Zur Gewinnung des rothen Farbstoffes wird etwa das Drei- bis Vierfache der oben angegebenen Menge Schwefelwasserstoffwasser genommen und mit Eisenchloridlösung bis zum Verschwinden des Geruches versetzt. Nach Abscheidung des blauen Farbstoffes durch Zinkchlorid wird die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade soweit eingedampft, bis beim Erkalten feste Ausscheidungen stattfinden. Es krystallisirt dann der Farbstoff in kleinen, grünen, metallglänzenden Blättchen oder moosartigen Nadeln aus. Der durch mehrmalige Krystallisation aus heißem Wasser gereinigte Farbstoff bildet schöne, bronceglänzende Nadeln von der Zusammensetzung



Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Durch Alkalien wird ihre Lösung entfärbt, Salzsäure stellt dann die ursprüngliche Färbung nicht wieder her. Säuren verändern die Färbung der Lösung nicht. Quecksilberchlorid fällt aus der rothen Lösung eine Doppelverbindung in schönen dunkeln Nadeln aus. Wolle färbt der rothe Farbstoff nicht.

Die beiden Körper bilden sich nach folgenden Gleichungen:

Die blaue Verbindung:



Die rothe Verbindung:



Wie man sieht, ist die Bildungsweise und Zusammensetzung des Methylenblaus nicht völlig analog derjenigen des Farbstoffes aus Paraphenyldiamin.

## Phenolfarbstoffe.

---

### Murin und Rosolsäure.

Lange Zeit konnte man sich nicht einmal über die empirische Zusammensetzung der Körper einigen, welche mit den Namen Rosolsäure oder Murin bezeichnet wurden (s. Volley, S. 240, 451). Der Grund lag theilweise in der großen Schwierigkeit ihrer Reindarstellung, theilweise, wie sich später herausstellte, in dem Umstande, daß die verschiedenen Bildungsweisen Körper ergaben, welche zwar in ihren Eigenschaften die größte Ähnlichkeit mit einander zeigten, und daher zunächst für identisch gelten mußten, in Wahrheit aber von einander verschieden waren.

Ein erster wichtiger Schritt in der Geschichte der Rosolsäure wurde gethan, als Caro in Gemeinschaft mit Wanklyn den nahen Zusammenhang dieses Körpers mit dem Rosanilin entdeckte, welcher später durch Beobachtungen ganz anderer Art auf das Schönste bestätigt wurde. Hierdurch wurde die Frage nach der Constitution des Murins und der Rosolsäure auf das Engste verknüpft mit der Frage nach der Constitution des Rosanilins, und sie hat ihre endgültige Lösung in der That erst gefunden, nachdem die schönen Arbeiten E. und D. Fischer's über die Natur des Rosanilins eine so überraschende Aufklärung gebracht hatten.

Unter diesen Umständen war es unvermeidlich, die Constitution des Murins und der Rosolsäure schon in dem Abschnitte über das Rosanilin zu besprechen (S. 673 ff.), und es soll hier nur ergänzungsweise dasjenige eine Stelle finden, was sich speciell auf die im Titel genannten Verbindungen bezieht.

Drei Wege führten zur Bildung der Körper, mit denen wir es zu thun haben: Von Kunge war 1834 die Rosolsäure aus dem Steinkohlentheer erhalten worden. Andere Chemiker verbesserten Kunge's Methode der Bereitung und stellten auch theilweise Formeln auf, welche aber niemals hinreichend begründet worden sind. In den Jahren 1859 bis 1861 hatten dann Kolbe und Schmitt und gleichzeitig Persoz den Farbstoff durch Einwirkung von Schwefelsäure auf eine Mischung von Phenol und Oxalsäure dargestellt, und 1866 erhielten ihn Caro und Wanklyn aus dem Rosanilin (auch durch



Einwirkung von Chloroform auf Phenol in alkalischer Lösung scheint, neben Salicylaldehyd und Paraoxybenzaldehyd Rosolsäure gebildet zu werden<sup>1)</sup>).

Ueber die aus Phenol und aus Rosanilin erzeugten Farbstoffe sind wir jetzt im Klaren. Wir kennen ihre Constitution und wissen, daß sie nicht identisch, sondern homolog sind. Es ist daher zweckmäßig, sie durch verschiedene Namen zu bezeichnen. Wir folgen dem Vorgange Gräbe und Caro's und wählen für den Hauptbestandtheil des Farbstoffes aus Phenol den von Dale und Schorlemmer eingeführten Namen Aurin; unter Rosolsäure dagegen soll ausschließlich der aus dem Rosanilin darstellbare Körper verstanden werden.

Die Natur der Kunge'schen Rosolsäure ist einstweilen noch völlig unbestimmt. Vielleicht ist sie mit einem der beiden anderen Körper identisch, vielleicht aber auch von beiden verschieden.

Die Ueberführung des Rosanilins in Rosolsäure durch Caro und Wanklyn<sup>2)</sup> ist bereits in dem Capitel über das Rosanilin besprochen worden. Durch Einwirkung von salpetriger Säure erhielten die genannten Chemiker eine Diazoverbindung, welche, mit Wasser zersetzt, Rosolsäure giebt. Für letztere ermittelten sie die Formel  $C_{20}H_{16}O_3$ . — Es sei hier gleich erwähnt, daß später Dale und Schorlemmer<sup>3)</sup> die umgekehrte Reaction ausführten, indem sie Aurin durch Einwirkung von Ammoniak in Rosanilin überführten. Man kann entweder das stickstoffhaltige rothe Aurin oder Paeonin mit alkoholischem Ammoniak auf 150 bis 180° oder auch Aurin selbst mit wässerigem Ammoniak auf 200° erhitzen. Wird die Einwirkung des weingeistigen Ammoniaks längere Zeit fortgesetzt, so geht das erstgebildete Rosanilin in Leukanilin über, wahrscheinlich indem der Alkohol reducirend wirkt.

Läßt man auf das Aurin, statt des Ammoniaks, Methylamin einwirken, so erhält man an Stelle des Rosanilins Trimethylrosanilin<sup>4)</sup>.

Zu den genetischen Beziehungen zwischen Rosanilin und Rosolsäure kam dann weiter noch die von Caro<sup>5)</sup> nachgewiesene Analogie in der Bildungsweise, welche gleichfalls in dem Capitel über Rosanilin bereits angeführt worden ist. Derselbe hatte gezeigt, daß Aurin ebensowenig aus reinem, kresolfreiem Phenol entsteht, wie Rosanilin aus reinem, toluidinfreiem Anilin, falls nicht eine Verbindung aus der Classe der Fettkörper zugegen ist. In neuerer Zeit hat Zulkowsky<sup>6)</sup> ein Verfahren mitgetheilt, welches die Analogie in der Bildungsweise beider Körper noch deutlicher hervortreten läßt. Er oxydirte eine Mischung von 1 Mol. Phenol und 2 Mol. Kresol mit Arsensäure und Schwefelsäure, und erhielt Corallin; doch scheint der entstandene Farbstoff vom Aurin verschieden zu sein. Uebrigens soll das Verfahren Zulkowsky's in der Fabrik von Greiff in Niehl bei Köln angewendet worden sein und die Ausbeute 20 Proc. betragen haben.

Die Zusammensetzung des Aurins wurde von Dale und Schorlemmer<sup>7)</sup> durch die Formel  $C_{20}H_{14}O_3$  ausgedrückt; dieselben Chemiker reducirten

1) Guareschi, Ber. d. d. Chem. Ges. 1872, 1055. Reimer und Tiemann, Ber. d. d. Chem. Ges. 1876, 824, 1768. — 2) Jahresber. d. Chem. 1866, 584. — 3) Ber. d. Chem. Ges. 1877, 1016, 1123. — 4) Dale und Schorlemmer, Chem. Industrie 1879, 170. — 5) Zeitschr. f. Chemie 1866, 563. — 6) Siebig's Annalen, 194, 122. — 7) Ebendaselbst 166, 279.

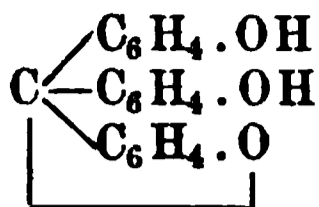
ferner das Aurin durch Zinkstaub in alkalischer oder essigsaurer Lösung zu Leukaurin, dem sie die Formel  $C_{20}H_{16}O_3$  gaben, und wiesen in letzterem die Anwesenheit dreier Hydroxylgruppen nach, da sie daraus ein Triacetyl- und ein Tribenzoylderivat darstellen konnten. — Auch Gräbe und Caro<sup>1)</sup> untersuchten das Aurin und fanden es ebenfalls nach der Formel  $C_{20}H_{14}O_3$  zusammengesetzt, erhielten aber häufig eine gleichfalls krystallinische Verbindung  $C_{40}H_{28}O_7$ . Das Hauptproduct der Reaction besteht aber nach ihnen aus sauerstoffreicheren Substanzen, welche dem Corallin von Fresenius annähernd entsprechen. Sie erklärten das Aurin für verschieden von der Rosolsäure, für welche sie die Formel  $C_{20}H_{16}O_3$  aufgestellt hatten.

Gräbe und Caro zeigten ferner, daß die Rosolsäure wie das Aurin, 2 Atome Wasserstoff aufnimmt, und sich dabei in eine Leukorosolsäure  $C_{20}H_{18}O_3$  verwandelt, welche, wie das Leukaurin, drei Hydroxylgruppen enthält. Sie wurden durch diese Ergebnisse zu der Auffassung über die Constitution geführt, welche in dem Capitel „Rosanilin“ bereits mitgetheilt worden ist und nach welcher die Rosolsäure als eine chinonartige Verbindung erscheint. Die Analogie zwischen Rosolsäure und Leukorosolsäure einerseits, Rosanilin und Leukanilin andererseits, ist an der citirten Stelle bereits in den Gräbe-Caro'schen Formeln zum Ausdruck gebracht worden. — Gräbe und Caro erhielten ferner aus der Rosolsäure eine Hydrocyanrosolsäure, welche ganz dem Hydrocyanrosanilin entspricht, und, wie die Leukorosolsäure, eine Trioxhyverbindung ist. — Von Interesse ist ferner die von Gräbe und Caro ermittelte Thatsache, daß in der Rosolsäure und ihren Derivaten besonders leicht vier Wasserstoffatome substituirt werden, wodurch sich diese Körper den Phtaleinen des Resorcins und Orcins an die Seite stellen. So konnte eine Tetrabromrosolsäure, eine Tetrabromleukorosolsäure und eine Hydroxyantetetrabromrosolsäure erhalten werden. Diese Eigenthümlichkeit fand sich denn auch beim Rosanilin wieder, dessen Salze mit Brom sofort in Salze des Tetrabromrosanilins übergehen.

Die Arbeiten, deren Ergebnisse hier in Kürze wiedergegeben sind, haben in erster Linie die nahen Beziehungen zwischen den Gruppen des Rosanilins und der Rosolsäure dargethan. Als daher durch E. und D. Fischer die Constitution des Rosanilins ermittelt worden war, mußte sich die Natur der Rosolsäure und des Aurins fast von selbst ergeben: Aurin und Rosolsäure sind die dem Pararosanilin und Rosanilin entsprechenden, sauerstoffhaltigen Derivate des Triphenylmethans. E. und D. Fischer haben dies für das Aurin direct bewiesen. Sie führten dieses nach der Methode von Dale und Schorlemmer (s. o.) in Pararosanilin über, reducirten das letztere zu Paraleukanilin und erhielten hieraus zunächst die Diazoverbindung des letzteren, welche, mit Alkohol zerlegt, den dem Aurin zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff lieferte. Derselbe erwies sich als zum größten Theil aus Triphenylmethan bestehend.

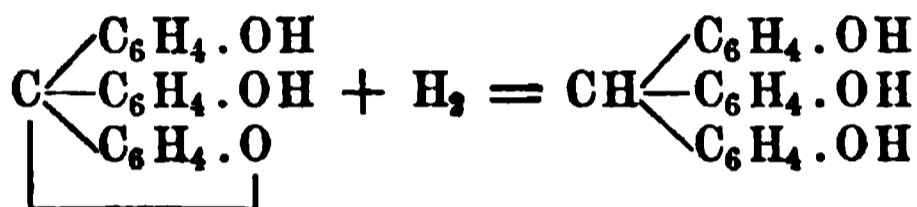
1) Siebig's Annalen 179, 184.

Hiernach kommt dem Urin die Constitutionsformel



zu, also die empirische Zusammensetzung  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , welche freilich mit der von Dale und Schorlemmer aufgestellten Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$  im Widerspruche ist; doch haben die letzteren selbst bei einer neueren Untersuchung<sup>1)</sup> gefunden, daß das Urin in der That die Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$  besitzt, nachdem sie es einer ganz besonders sorgfältigen Reinigung unterworfen hatten, sei es, daß sie es aus dem Handelsproducte abgetrennt, oder mittelst reinem Phenol dargestellt hatten.

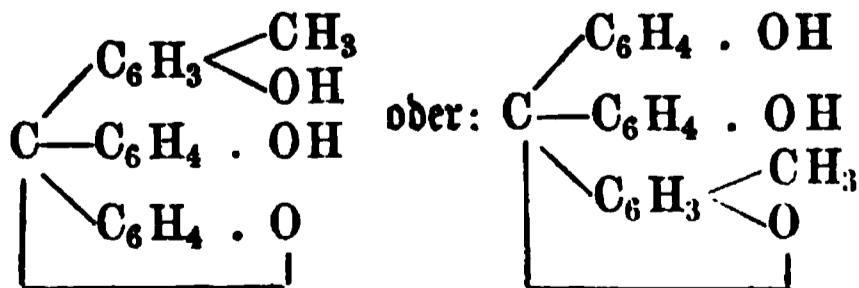
Das Urin entspricht also dem Pararosanilin, und kann daher auch mit dem Namen Pararosolsäure bezeichnet werden. Seine Bildung aus Pararosanilin ist schon in dem Abschnitte „Rosanilin“ erläutert worden; der Uebergang in Leukaurin erfolgt nach der Gleichung:



Gräbe und Caro weisen darauf hin, daß bei dieser Reduction nach den neuen Formeln die Uebereinstimmung mit der Reduction der Chinone zu Phenolen verschwindet; aber der Vorgang findet sein Analogon in der Reduction von Aethylenoxyd zu Aethylalkohol, und die neue Formel macht es verständlicher, daß die Oxydation der Leukkörper zu den Farbstoffen viel weniger leicht wie bei den Hydrochinonen eintritt.

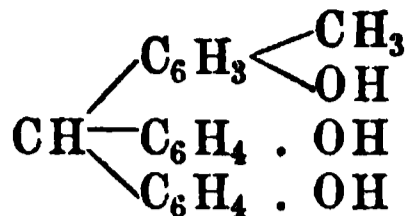
Ein Unterschied zwischen Urin und Pararosanilin liegt darin, daß letzteres, im freien Zustande wenigstens, als ein Derivat des Triphenylcarbinols erscheint und erst bei der Salzbildung Wasser abspaltet; das Urin dagegen zeigt auch im freien Zustande den Anhydridcharakter. Vielleicht erklärt es dieser Umstand, daß im freien Rosanilin die Farbstoffnatur ganz verschwunden ist und erst mit der unter Wasserabspaltung vor sich gehenden Salzbildung wieder hervortritt; während das Urin auch als freie Säure ein intensiv gefärbter Körper ist.

Die Rosolsäure ist das Homologe des Urins, wie Rosanilin das Homologe des Pararosanilins ist. Sie leitet sich also, wie Rosanilin, vom Tolyldiphenylmethan ab, und erhält eine der beiden folgenden Formeln:



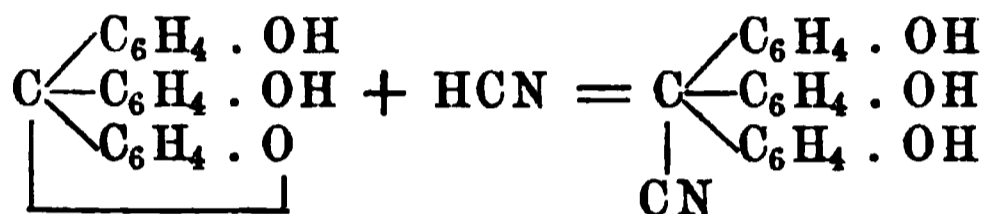
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 708.

Die Leutorosolsäure ist:



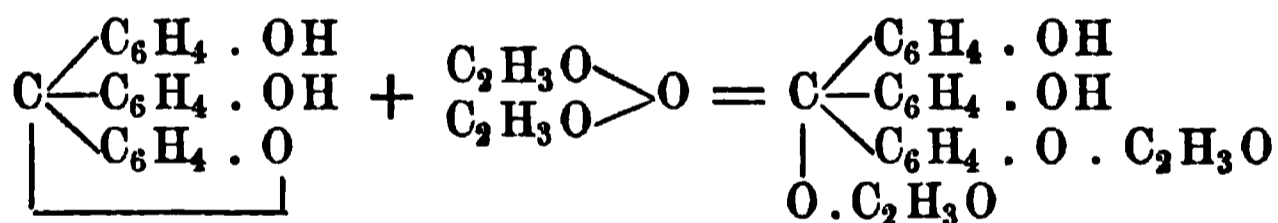
Uebrigens wird eine jede Rosolsäure, welche aus einem Handelsfuchsin bereitet ist, wie dieses neben dem Tolyldiphenylmethanderivate noch wechselnde Mengen des Triphenylmethanabkömmlings enthalten.

Die Verschiedenheit von Urin und Rosolsäure ist durch Gräbe und Caro in einer neueren Arbeit <sup>1)</sup> noch scharf nachgewiesen worden, insbesondere durch einen Vergleich der Acetylderivate der Leuto- und der Hydrocyanverbindungen beider, welche bedeutende Unterschiede in den Schmelzpunkten zeigen. Daß Rosolsäure und Urin durch Aufnahme von Cyanwasserstoff in Trioxycyanverbindungen übergehen, erklärt sich in einfachster Weise nach der Gleichung:



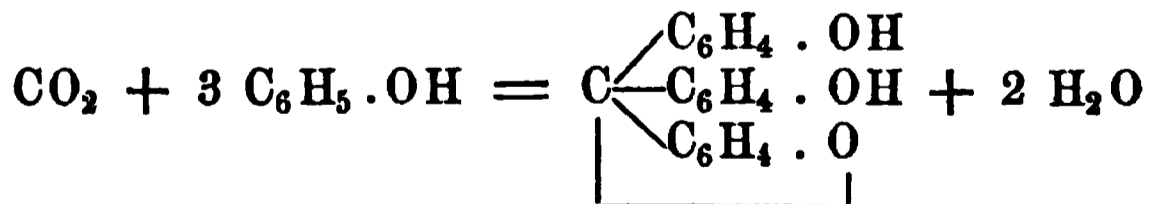
Die Addition von sauren schwefligsauren Alkalien an Urin und Rosolsäure (Bolley, S. 452) findet ihr Analogon in der Bildung der isäthionsauren Salze durch Vereinigung von Aethylenoxyd mit den alkalischen Bisulfiten; nur sind die entstehenden Verbindungen des Urins und der Rosolsäure sehr unbeständig, was vielleicht in der besonderen Natur des Triphenylmethans begründet ist.

Von Interesse ist das Verhalten des Urins gegen Essigsäureanhydrid, welches Gräbe und Caro untersucht haben. Die Acetylierung der Hydroxylgruppen gelingt, wie bereits früher angeführt, bei der Rosolsäure nicht, und ebensowenig beim Urin. Wirkt aber Essigsäureanhydrid bei mäßiger Temperatur ein, so bildet sich ein Additionsproduct nach folgender Gleichung:



Auch Rosolsäure giebt ein von der Urinverbindung verschiedenes Additionsproduct.

Die Bildung des Urins ist nun in folgender Weise zu formuliren:



Würde ein stark kresolhaltiges Phenol verwendet, so könnte neben Urin auch die homologe Rosolsäure gebildet werden.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1116.

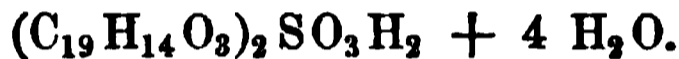
Berücksichtigt man die Zersetzung der Oxalsäure, so läßt sich die Bildung des Urins durch die folgende Gleichung darstellen:



In der That konnten Zulkowsky<sup>1)</sup> und ebenso Dale und Schorlemmer<sup>2)</sup> die Bildung von Ameisensäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Phenol und Oxalsäure beobachten. Daneben entwickeln sich gleiche Volumina Kohlenoxyd und Kohlensäure, welche von der Zersetzung derjenigen Menge Oxalsäure herrühren, die sich der Farbstoffbildung entzieht. (Dale und Schorlemmer, Zulkowsky, Gulassianz<sup>3)</sup>.) — In Rücksicht auf die von ihm beobachtete Anwesenheit von Corallinphthalin (s. u.) im Rohcorallin glaubt schließlich Zulkowsky den Proceß durch folgende Gleichung darstellen zu dürfen:

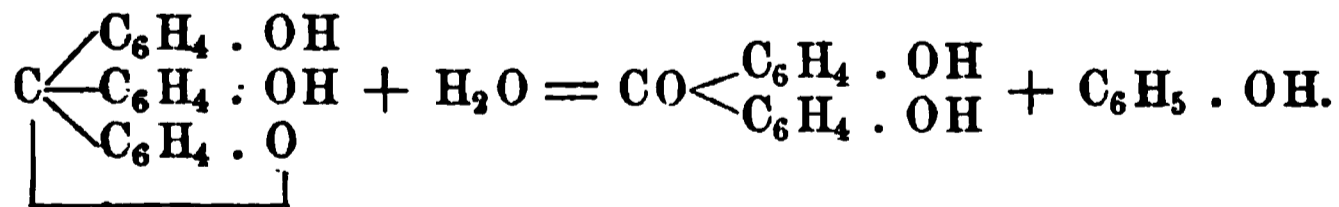


Von einigen weiteren Angaben von Dale und Schorlemmer<sup>4)</sup> ist besonders hervorzuheben die Bildung eines Ammoniakaurin,  $C_{19}H_{14}O_3(NH_3)_3$  und eines Tetrabromaurin,  $C_{19}H_{10}Br_4O_3$ . Ferner die Zusammensetzung der Verbindung mit schwefliger Säure:



Es wird darauf hingewiesen, daß das Urin überhaupt mit Säuren stabile, gut krystallisierende Salze bildet, während seine Verbindungen mit Basen höchst unbeständig sind. Das Gleiche gilt von der Rosolsäure.

Von großem Interesse ist eine Reaction, welche Gräbe und Caro bereits früher an der Rosolsäure beobachteten, deren Bedeutung aber erst nach Aufklärung der Constitution dieser Körper richtig erkannt wurde. Durch Erhitzen mit Wasser auf 220 bis 250° hatte die Rosolsäure einen farblosen Körper gegeben, dessen Zusammensetzung aber nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte. Gräbe und Caro<sup>5)</sup> wiederholten den Versuch mit Urin, und erhielten so das von Stadel und Gail<sup>6)</sup> kurz vorher entdeckte Dioxybenzophenon, dessen Bildung die folgende Gleichung veranschaulicht:

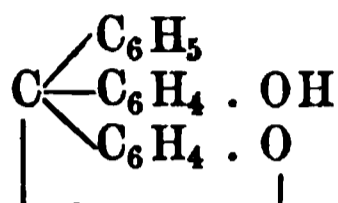


Die Rosolsäure muß unter denselben Bedingungen entweder ein Homologes des Dioxybenzophenons und Phenol, oder Dioxybenzophenon und Cresol geben, worüber erst weitere Versuche entscheiden können.

Dioxybenzophenon entsteht auch, wie bereits früher (S. 680) gezeigt, durch einen ganz analogen Proceß aus dem Rosanilin, und hiermit ist von Neuem der nahe Zusammenhang zwischen den beiden Körperclassen bestätigt.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1426. — <sup>2)</sup> Ibid. 1878, 1556. — <sup>3)</sup> l. c. und Ibid. 1878, 1179. — <sup>4)</sup> Ibid. 1879, 301. Chem. Znd. 1879, 240. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1348. — <sup>6)</sup> Ibid. 1878, 746.

Gräbe und Caro haben nun aber die Reaction, durch welche das Xurin in Dioxybenzophenon und Phenol gespalten wird, umgekehrt, und ermöglichten so eine Synthese des Xurins aus Dioxybenzophenon. Dieser Körper vereinigt sich zwar nicht direct mit Phenol; wird aber das Dioxybenzophenon durch Erwärmen mit Phosphortrichlorid in eine Chlorverbindung übergeführt (welche noch nicht näher untersucht ist) und diese mit Phenol und etwas concentrirter Schwefelsäure versetzt, so beginnt schon in der Kälte Entwicklung von Salzsäure und durch Erwärmen wird in kurzer Zeit die Bildung von Xurin beendigt. — Monoxybenzophenon giebt bei ganz gleicher Behandlung einen dem Xurin sehr ähnlichen Farbstoff, welcher wahrscheinlich



ist (s. S. 789).

Die durch das Zerfallen und die Synthese erwiesenen Beziehungen des Xurins zum Dioxybenzophenon, welches mit Wahrscheinlichkeit beide Hydroxylgruppen in der Parastellung enthält, sprechen dafür, daß auch im Xurin beide Hydroxylgruppen und im Rosanilin beide Amidogruppen die Parastellung zum Methankohlenstoff des Triphenylmethans, resp. des Tolyldiphenylmethans einnehmen. Dem dritten Sauerstoffatom im Xurin und der Imidogruppe im Rosanilin kommt vielleicht die Orthostellung zu.

Mit der Aufklärung der Constitution des Xurins erhalten von seinen Derivaten auch die bisher nur als Handelsproducte bekannten Verbindungen, welche beim Erhitzen mit Ammoniak und Anilin entstehen, — das Paeonin oder Corallin, Volley, S. 244, und das Azulin, Volley, S. 320 — neues Interesse. Das Corallin (wohl zu unterscheiden von dem auf der folgenden Seite behandelten, mit demselben Namen bezeichneten Producte) halten E. und D. Fischer für ein Zwischenproduct zwischen Xurin und Pararosanilin, entstanden durch Ersetzung einer oder mehrerer Hydroxylgruppen durch die Amidogruppe. Diese an sich wahrscheinliche Auffassung findet eine Stütze in der von Dale und Schorlemmer ausgeführten Umwandlung des Corallins in Pararosanilin (s. o.). Das Azulin dagegen bildet wohl den Uebergang vom Xurin zum Triphenylrosanilin, indem bei der Einwirkung von Anilin auf Xurin Ersetzung der Hydroxylgruppen durch den Anilinrest  $\text{NHC}_6\text{H}_5$  stattfindet.

Noch einer Reaction ist hier Erwähnung zu thun, von welcher man eine Zeit lang glaubte, daß sie zur Bildung einer Rosolsäure führte.

Im Jahre 1876 untersuchten Liebermann und Schwarzer<sup>1)</sup> die Bildung eines Farbstoffes, welcher durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Salicylaldehyd entsteht. Das Product war der Rosolsäure sehr ähnlich, aber doch von ihr verschieden. Als sie aber durch Eisessig verdünnte Schwefelsäure auf ein Gemisch von Phenol und Salicylaldehyd einwirken ließen, erhielten sie einen Farbstoff, welcher sich mit einem, nach dem Kolbe-Schmitt'schen Ver-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 800.

fahren dargestellten identisch erwies, und den sie, nach dem damaligen Stande der Rosolsäurefrage für Rosolsäure halten mußten. Jetzt könnte man vermuthen, daß statt dessen Aurin entstanden sei; aber eine erneute Untersuchung durch Liebermann<sup>1)</sup> hat ergeben, daß die Zusammensetzung des Körpers eine ganz andere ist als die des Aurins, nämlich 74,66 Proc. C und 4,93 Proc. H. Dieselbe stimmt genau mit den von Kolbe und Schmitt für ihren Farbstoff gefundenen Zahlen, welcher demnach gleichfalls nicht Aurin sein kann. In der That enthält, nach Liebermann's Erfahrungen, das Product der Kolbe-Schmitt'schen Reaction keineswegs Aurin als Hauptbestandtheil. Dies stimmt auch vollkommen mit den älteren Erfahrungen von Gräbe und Caro, sowie mit neueren Untersuchungen über das Rohcorallin, welche sogleich mitgetheilt werden sollen. — Liebermann hat dann noch ferner Schwefelsäure auf eine Mischung von Phenol und den, dem Salicylaldehyd isomeren Paraoxybenzaldehyd wirken lassen, und erhielt auch hier einen, dem Kolbe-Schmitt'schen sehr ähnlichen Farbstoff, dessen etwas abweichende Zusammensetzung er durch die Formel  $C_{26}H_{22}O_6$  ausdrückt. Liebermann vermuthet, daß dieser Körper auch bei der Einwirkung von Phenol und Oxalsäure das Hauptproduct bildet, und daß er weiter in Aurin übergeht.

### Corallin.

Eine ganz andere Frage, als die nach Zusammensetzung und Constitution des Aurins und der Rosolsäure, ist die nach der Natur des Corallins, d. h. des jedenfalls complexen Productes der Einwirkung von Schwefelsäure und Oxalsäure auf Phenol. Darin stimmen wohl alle, die sich mit dem Gegenstande beschäftigt haben, überein, daß Aurin ein Bestandtheil des Corallins ist; aber welche Menge dieses Farbstoffes in dem Rohproduct enthalten ist, sowie über die Natur der das Aurin begleitenden Körper, ist noch keine genügende Einigung erzielt worden. Der Grund hierfür liegt wohl vor Allem in der Verschiedenheit der zur Corallinbereitung angewandten Methoden, welche offenbar zu Producten von wechselnder Zusammensetzung führen.

Schon in ihrer ersten Arbeit über das Aurin<sup>2)</sup> sprechen Dale und Schorlemmer aus, daß das Handelsproduct ein Gemisch verschiedener Körper ist; den reinen Farbstoff desselben haben sie dann speciell mit dem Namen Aurin belegt. — Gräbe und Caro konnten denselben Körper weniger leicht isoliren. Sie erhielten häufig eine ebenso gut krystallisirende Verbindung,  $C_{40}H_{28}O_7$ , als Hauptproduct aber immer sauerstoffreichere Substanzen, welche dem Corallin von F. Fresenius (Volley, S. 452) annähernd entsprechen. Fresenius<sup>3)</sup> hatte für sein Corallin die Formel  $C_{40}H_{38}O_{11}$  aufgestellt. — Auch Liebermann giebt an, wie bereits erwähnt ist, daß das Product der Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure keineswegs große Mengen Aurin enthält. Er glaubt vielmehr, daß dabei hauptsächlich der Körper  $C_{26}H_{22}O_6$  entsteht, welchen er durch

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1436. — <sup>2)</sup> Ibid. 1871, 574. — <sup>3)</sup> Journ. f. pr. Chem. [2] 5. 184. Jahresber. d. Chem. 1872, 402.

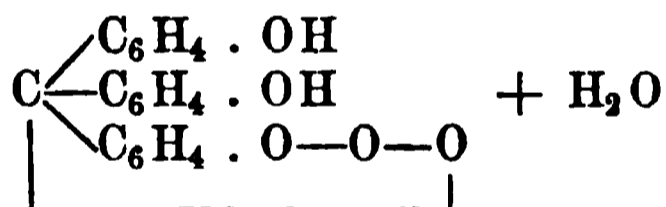
Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure auf Paraoxybenzaldehyd erhielt, und daß dieser dann erst weiter in Xurin übergeht. — Dale und Schorlemmer<sup>1)</sup> dagegen fanden keine Schwierigkeiten, ein reines Xurin zu erhalten, wenn sie das Gemisch von Schwefelsäure mit überschüssigem Phenol auf dem Wasserbade erwärmten, die Oxalsäure nur allmählig zusetzten, indem sie stets abwarteten, bis die Gasentwicklung aufhörte, und die Operation beendigten, als noch viel freies Phenol vorhanden war.

Die ausführlichste Untersuchung über die Bestandtheile des Corallins hat Zulkowsky<sup>2)</sup> geliefert. Derselbe konnte, trotz aller Modificationen der Darstellungsmethode, niemals eine einzige Substanz erhalten, sondern ein Gemisch mehrerer, welche zwei verschiedenen Gruppen angehören. Die erste Gruppe, welche krystallisirbare Körper enthält, umfaßt das Xurin und ihm nahe stehende Verbindungen. Diese betragen zusammen etwa 20 Proc. des Rohproductes. Die Hauptmasse, ca. 80 Proc. betragend, ist ein Gemisch zweier amorpher, harzartiger Körper.

I. Gruppe des Xurins. a. Ein Körper von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Xurins,  $C_{19}H_{14}O_3$ , jedenfalls mit diesem identisch.

b. Ein Körper  $C_{20}H_{16}O_3$ , der mit 1 Mol. Wasser krystallisirt, wie es scheint, eine isomere Rosolsäure. Hiernach würde also das Corallin zwei homologe Körper enthalten, ebenso wie es die Untersuchungen E. und D. Fischer's für das Fuchsin des Handels wahrscheinlich gemacht haben.

c. Violette, nadelförmige Krystalle von der Formel  $C_{19}H_{16}O_6$ , welche aber vielleicht  $C_{19}H_{14}O_5 + H_2O$  sind. Sie stehen in nächster Beziehung zum Xurin, denn durch Reduction liefern sie dasselbe Leukaurin  $C_{19}H_{16}O_3$  wie der Körper a. In seiner oben citirten allerneuesten Abhandlung spricht Zulkowsky die Vermuthung aus, der Körper  $C_{19}H_{16}O_6$  sei das Hydrat einer Art Superoxyd des Xurins, entsprechend der Formel



Er konnte denselben durch Oxydation des Xurins mittelst manganfauren Kaliums erhalten.

d. Leukorosolsäure,  $C_{20}H_{18}O_3$ , das Reductionsproduct der Verbindung b. Doch läßt es Zulkowsky dahingestellt, ob dieser Körper im Corallin wirklich vorhanden ist, oder sich erst in Folge der für die Trennung der einzelnen Bestandtheile von ihm angewandten Methoden gebildet hat, bei welchen die Sulfitverbindungen eine Hauptrolle spielten.

II. Harzartige Bestandtheile. Die zwei Körper dieser Gruppe stehen in engster Beziehung zu einander: der eine ist farblos, der andere gefärbt; der

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1016. — <sup>2)</sup> Ibid. 1877, 460, 1201. — 1878, 391, 1426. Siebig's Annalen 194, 109. — Noch während des Druckes dieses Werkes ist eine weitere Abhandlung von Zulkowsky in Siebig's Annalen 202, 179 erschienen.



erstere kann durch Oxidation in den letzteren übergeführt werden. Die Bildung des farblosen Körpers, den Zulkowsky anfänglich mit dem Namen Pseudorosolsäure belegt hatte, ist auch von Dale und Schorlemmer beobachtet worden, doch soll er sich bei der Darstellung des Aurins nach der von ihnen angegebenen Methode nicht bilden. — Zulkowsky wurde durch die Untersuchung der gefärbten Verbindung zu dem Resultate geführt, daß dieselbe mit dem Phenolphthaleïn (s. u.) isomer ist; er bezeichnet sie deshalb mit dem Namen Corallinphthaleïn. Die farblose Verbindung konnte dagegen nicht in einem genügenden Zustande der Reinheit erhalten werden, um ihre Zusammensetzung sicher festzustellen; doch ist sie wahrscheinlich als das Hydroproduct des Corallinphthaleïn, also als ein Corallinphthalin zu betrachten. Nach der Beschreibung Zulkowsky's scheint es, daß das letztere bei weitem die Hauptmasse der harzigen Corallinbestandtheile ausmacht. Um aus diesen das Corallinphthaleïn rein zu erhalten, wurde der gemischte harzartige Körper nach der von Baeyer für die Oxidation des Phthalidins (s. d.) angewandten Methode mittelst Kaliummanganat oxydirt. Wird die so erhaltene alkalische Lösung mit Schwefelsäure versetzt, so fällt das Oxidationsproduct in Form eines hellziegelrothen, flockigen Niederschlages, der beim Erwärmen auf 90° compacter und dunkler wird. Filtrirt, gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, stellt er ein wie Colcothar aussehendes, stark abfärbendes Pulver dar, das sich in Weingeist mit tiefbrauner Farbe löst. Alkalien bewirken eine höchst intensive, violettrothe Färbung. Obwohl der Körper amorph ist, so zeigten Präparate verschiedener Abstammung die übereinstimmende Zusammensetzung  $C_{20}H_{14}O_4$ , gleich der des Phenolphthaleïns.

Das Corallinphthaleïn kann bis 140° erhitzt werden ohne zu schmelzen, es zeigt im compacten Zustande das Aussehen des Corallins, besonders seinen grünen Metallglanz. Verdünnte Lösungen zeigen eine deutliche chamoisfarbige Fluorescenz und die Eigenschaften des Körpers sollen sehr an die Verbindungen des Phthalidins mit den Phenolen erinnern, deren Ähnlichkeit mit Rosolsäure schon Baeyer hervorhebt. — Das Corallinphthaleïn ist ein wirklicher Farbstoff, und liefert auf gebeizter Schafwolle orangegelbe Farbentöne, welche den mit Orlean erhaltenen täuschend ähnlich sein sollen.

Acetylderivate des Corallinphthaleïns konnten nicht erhalten werden, es scheint also keine Hydroxylgruppen zu enthalten. Damit hängt vielleicht auch zusammen, daß es sich durch Ammoniak und Anilin nicht in Körper von der Natur des Baconins resp. Azulins überführen läßt.

Das Corallinphthaleïn bildet, entsprechend den übrigen Phthaleïnen, besonders leicht vierfach substituirte Derivate. Dargestellt wurden: Tetrabromcorallinphthaleïn,  $C_{20}H_{10}Br_4O_4$ , erhalten durch Auflösen des Phthaleïns in Eisessig und Zusatz von Brom im Ueberschuß. Wasser fällt dann das Bromderivat als hellziegelrothes, amorphes Pulver.

Tetranitrocorallinphthaleïn,  $C_{20}H_{10}(NO_2)_4O_4$ . Trägt man Corallinphthaleïn in concentrirte Salpetersäure ein, so wird es unter Erwärmen gelöst; Wasser fällt den Nitrokörper schwefelgelb und amorph. Die Analysen Zul-

lowsky's ergeben gegen die aufgestellte Formel 1 Proc. Kohlenstoff zu wenig. Der Körper färbt Wolle wie Pikrinsäure.

Gegenüber diesen Beobachtungen Zulkowsky's muß hier noch einmal auf die bereits erwähnte, von Gräbe und Caro festgestellte Thatsache hingewiesen werden, daß auch in der Rosolsäure und im Rosanilin besonders leicht vier Wasserstoffatome substituirt werden (s. S. 765). Das analoge Verhalten des sogenannten Corallinphtaleins kann daher nicht wohl als Stütze für die, an sich wenig wahrscheinliche Auffassung gelten, daß dasselbe ein wahres Phtalein sei.

Der farblose, harzige Bestandtheil des Corallins, aus welchem das Corallinphtalein durch Drydation entsteht, kann die Formel  $C_{20}H_{16}O_4$  oder  $C_{20}H_{14}O_3$  haben. Er wurde acetylirt. Das Product der Reaction ist weiß, amorph und schmilzt bei  $100^\circ$ , wie es scheint unter theilweiser Zersetzung. Beim Reiben wird es stark elektrisch. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{20}H_{12}O_3(C_2H_3O)_2$ . Hiernach wäre der farblose Körper  $C_{20}H_{14}O_3$ ; Zulkowsky ist jedoch der Meinung, daß er die Formel  $C_{20}H_{14}O_4$  besitzt, und daß bei der Acetylirung Wasserabspaltung stattfindet. (?)

Nach den Untersuchungen von Zulkowsky würde der weiße, harzartige Körper und sein amorphes Drydationsproduct, das Corallinphtalein, die Hauptmasse des rohen Corallins bilden; ihre Menge giebt er zu 80 Proc. des Corallins an. Ob dies bei allen Darstellungsmethoden so ist, muß dahin gestellt bleiben, da es an ausführlichen Angaben über diesen Punkt von anderer Seite fehlt. Die Erfahrungen Gräbe's und Caro's scheinen sich denen Zulkowsky's anzuschließen. Der von ihnen im Rohcorallin aufgefundene Körper  $C_{40}H_{28}O_7$  könnte vielleicht mit Zulkowsky's harzartigem Bestandtheil, einer Mischung von  $C_{20}H_{14}O_4$  und  $C_{20}H_{14}O_3$  (?) zusammenfallen. Seine Zusammensetzung liegt in der That zwischen der der beiden letzteren Verbindungen. — Nach Dale und Schorlemmer dagegen gelingt es (s. o.), die Bildung der harzartigen Substanz zu vermeiden. Zulkowsky giebt an, nach dem Verfahren der letztgenannten „klägliche Resultate“ erhalten zu haben. — Was die Darstellung des Corallins betrifft, so ist diese von Zulkowsky modificirt worden. Er fand es zweckmäßig, in der von Kolbe und Schmitt gegebenen Vorschrift die Menge der Schwefelsäure zu reduciren und die Oxalsäure, statt krystallisirt, im wasserfreien Zustande anzuwenden. Seine Vorschrift lautet:

- 1 Theil Phenol,
- $\frac{2}{3}$  Theile Schwefelsäure,
- 0,7 Theil entwässerter Oxalsäure.

Dem abgewogenen Phenol wird die Schwefelsäure portionsweise zugesetzt, um zu große Erhitzung zu vermeiden, und die Mischung 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, um die Bildung von Phenolsulfosäure möglichst zu Ende zu führen. Die entwässerte Oxalsäure wird dann auf einmal zugesetzt und hierauf die Masse in einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäße auf  $125$  bis  $130^\circ$  erhitzt. Das Erhitzen muß etwa zwei Tage lang fortgesetzt werden, jedenfalls so lange, bis die Gasentwicklung schwach geworden und die Masse beim Abkühlen dickliche

Consistenz und dunkle Färbung zeigt. Das durch Anwärmen wieder dünnflüssig gemachte Reactionsproduct wird nun unter Umrühren in Wasser gegossen, wobei sich das Corallin als ein harziger, metallglänzender Körper niederschlägt. Nach dem Abgießen der wässerigen Flüssigkeit, welche noch Phenol, Phenolsulfosäure, Schwefelsäure und etwas Corallin enthält, wird das gefällte Corallin mehrere Male in Wasser mittelst Dampf ausgekocht, wobei das noch anhaftende Phenol in Lösung geht oder verdampft. Schließlich erhält man das Corallin als eine nach dem Erkalten feste, spröde, grüne und metallglänzende Masse, welche noch immer deutlich nach Phenol riecht. — Nach diesem Verfahren soll die Ausbeute 70 Proc. vom angewendeten Phenol betragen, während Fresenius nach der Methode von Kolbe und Schmitt nur 16 bis 17 Proc. erhielt, welches letztere Ergebnis nach Zulkowsky mit den Erfahrungen der Fabrikpraxis in Uebereinstimmung ist.

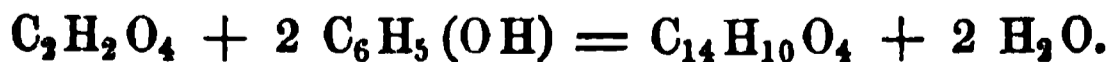
Nach diesen Thatsachen scheint jedenfalls das Verfahren von Zulkowsky ein Fortschritt zu sein, trotzdem jene 70 Proc. zu  $\frac{4}{5}$  aus amorphen, der Hauptsache nach nicht färbenden Körpern bestehen, und obwohl es augenblicklich noch an genauen Ermittlungen fehlt, wie groß die Menge dieser Körper in dem Kolbe-Schmitt'schen Corallin ist.

Uebrigens kann man nach Zulkowsky auch die saure, wässerige Flüssigkeit noch verwerthen, aus welcher das Corallin gefällt worden ist. Man versetzt sie mit einem Ueberschuß von Kalkbrei, wobei sie eine tiefrothe Farbe annimmt. Die Flüssigkeit wird von dem niedergeschlagenen Gyps abgesaugt und durch Abdampfen concentrirt. Es scheidet sich noch einmal Gyps aus, der wieder abfiltrirt werden muß; das Filtrat aber wird weiter verdampft, bis seine Temperatur auf  $135^{\circ}$  gestiegen ist. Die so verarbeiteten Rückstände geben nochmals Corallin, wenn man eine entsprechende Menge entwässerter Oxalsäure zusetzt, und verfährt, wie oben angegeben.

Wenn man das Phenol ganz, zu  $\frac{2}{3}$  oder  $\frac{1}{3}$  durch Cresol ersetzt, so erhält man ein Corallin, welches ein schweres, pechartiges Aussehen und keinen Metallglanz besitzt. Die alkalischen Lösungen des normalen Corallins und dieses Productes zeigen nicht die gleiche rothe Färbung.

Daß Zulkowsky auch Corallin erhielt durch Oxydation einer Mischung von 1 Mol. Phenol und 2 Mol. Cresol, ist schon an anderer Stelle erwähnt worden.

Der Proceß der Corallinbildung ist ferner noch von Gukassianz<sup>1)</sup> studirt worden. Derselbe fand, wie bereits oben erwähnt, daß dabei gleiche Volumina Kohlen säure und Kohlenoxyd entweichen, und schloß daraus, daß nicht Kohlen säure oder Kohlenoxyd im status nascendi die Corallinbildung bewirken, sondern die Oxalsäure selbst, da die entweichenden Gase nur von der der Zersetzung entgangenen Oxalsäure herrühren können. Dem gereinigten Corallin schreibt er nach seinen Analysen die Formel  $C_{14}H_{10}O_4$  zu, wonach seine Bildung im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen würde:



<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1179.

Dem „Corallin“ würde dann eine den Phtaleinen analoge Constitution zukommen: es wäre das dem Phenolphtalein entsprechende Derivat der Oxalsäure. Diese Auffassung steht aber mit den Ergebnissen aller übrigen Arbeiten über diesen Gegenstand im offenen Widerspruch.

Ferner hat Gukassianz noch die Beobachtungen von Fresenius controlirt, nach denen sich Corallin bilden soll durch Einwirkung von Ameisensäure oder Blutlaugensalz und Schwefelsäure auf Phenol, konnte sie aber nicht bestätigen. — Ueber die Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Resorcin s. unter Condensationsproducte von Phenolen mit mehrbasischen organischen Säuren.

de Clermont und Frommel<sup>1)</sup> fanden, daß weder Kohlenoxyd noch fertig gebildete Kohlensäure für sich allein im Stande ist, das Phenol in Aurin überzuführen, auch nicht bei Anwendung eines hohen Druckes und einer Temperatur von 250°. Läßt man jedoch unter diesen beiden Bedingungen ein Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff auf das Phenol wirken, so bildet sich eine beträchtliche Menge von Aurin. Die genannten Chemiker schließen hieraus, daß in der That die nascirende Kohlensäure das Agens ist, welches das Phenol in Aurin überführt.

### Pittakall, Cupitton.

Mit dem Namen „Pittakall“ (von *πίττα*, Bich, Theer und *καλός*, schön) bezeichnete Reichenbach eine Substanz, welche er im Jahre 1835 aus dem Buchenholztheer isolirte<sup>2)</sup>, welche aber seither nahezu in Vergessenheit gerathen ist. Die Ursache hiervon ist jedenfalls der Umstand, daß Reichenbach keine näheren Angaben über die Darstellung gemacht hat. Erst ganz kürzlich wurde Graeßel<sup>3)</sup> bei der fabrikmäßigen Verarbeitung der Buchenholztheeröle wieder darauf aufmerksam. Liebermann<sup>4)</sup> hat dann den Körper genauer untersucht und seine Zusammensetzung festgestellt. Seine Constitution blieb zunächst noch dunkel, bis A. W. Hofmann<sup>5)</sup> bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Aether der Pyrogallussäure auf dieselbe Substanz geführt wurde. Uebrigens hatte schon Liebermann, gestützt auf seine Beobachtungen, die Vermuthung ausgesprochen, dieselbe möchte in Beziehung zur Pyrogallussäure stehen. — Hofmann's weitere Untersuchungen haben dann die Natur des Pittakalls näher ermittelt. Sie führten zu dem Ergebnisse, daß dasselbe in sehr naher Beziehung zu dem Aurin steht, weshalb es hier am besten seine Stelle finden wird.

Reichenbach beobachtete die Bildung des Pittakalls, als er eine, von ihm Picamar (*Pix amara*, Theerbitter) genannte Substanz mit Barytwasser vermischte, wodurch eine prachtvoll indigblaue Färbung entsteht, die nach einiger Zeit in Roth oder Schwarz übergeht. — Das Picamar stellte Reichenbach aus einer

<sup>1)</sup> Compt. rend. 1878, Bd. 85, 655; Dingler's polyt. Journ. 232, 487. —

<sup>2)</sup> Gmelin-Kraut, Lehrb. der organ. Chemie, IV. Aufl., IV, 610; Berzelius' Jahresber. 14, 358. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. d. Chem. Großgewerbe 1876, 204. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1876, 343; s. auch Graeßel, Wagner's Jahresber. d. techn. Chemie 1877, 940; Liebermann, Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1104; Graeßel, ibid. 1878, 2085. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1455; 1879, 1371, 2216.

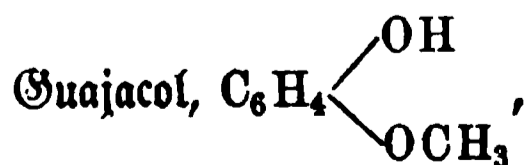
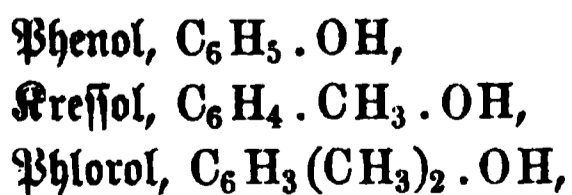
Fraction des schweren, hochsiedenden Buchenholztheeröls dar, deren specifisches Gewicht zwischen 1,08 und 1,059 liegt, indem er dieselbe mit 8 Thln. Kalilauge 1,16 specif. Gewichtes mischte. Nach einigen Tagen scheiden sich dann Krystalle von Picamar-Kali aus, welche durch Umkrystallisiren aus kochender Kalilauge gereinigt werden. Durch eine Säure zerlegt, liefern sie das „Picamar“ als ein Del, welches durch Rectificiren über verdünnter Phosphorsäure, und zuletzt für sich im Vacuum gereinigt wird. Dasselbe siedet bei 715 mm Druck bei 285°. Aus den weiter unten mitgetheilten Thatsachen ergibt sich der Schluß, daß Reichenbach's Picamar der Hauptsache nach aus den sauren Methyläthern der Pyrogallussäure und ihrer Homologen besteht.

Auch das schwere Theeröl selbst giebt, wenn seine Säure durch Kali fast ganz neutralisirt ist, mit Barytwasser Pittakall.

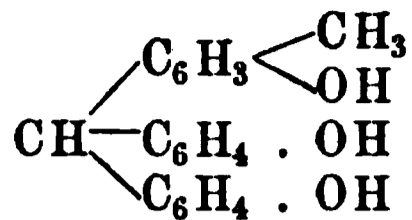
Liebermann stellte das Pittakall aus einem, der Buchenholztheerdestillation entstammenden Producte dar, welches in der Fabrik von Gräzel erhalten worden war. Zu seiner Gewinnung fand er es am zweckmäßigsten, die braune Masse mit heißer, verdünnter Essigsäure zu digeriren; darauf wird filtrirt und aus dem braungelben Filtrate der Farbstoff durch Bleizuckerlösung als blauer Bleilack ausgefällt. Dieser wird gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Der größte Theil des Farbstoffes bleibt dann dem Schwefelblei beigemengt und wird ihm durch warmen Alkohol entzogen. Die vom Schwefelblei abfiltrirte dunkelbraune alkoholische Lösung scheidet beim Erkalten etwas Schwefel ab. Sie wird von Neuem filtrirt und auf dem Wasserbade verdunstet. Der dunkel gefärbte Rückstand wird fein gepulvert und mehrmals mit Alkohol abgespült. Der Haupttheil des Farbstoffes bleibt nun als rein orangerotheres, mikrokrySTALLINISCHES Pulver zurück, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure in Nadeln erhalten wird. Nur so gelingt es, den Farbstoff frei von Asche zu erhalten.

Die alkoholischen Waschflüssigkeiten vom Farbstoff und das wässerige Filtrat der Schwefelbleifällung enthalten noch beträchtliche Mengen Farbstoff. Dieser ist aber durch Schwefelsäure und Oxalsäure, welche als Bleisalze mit dem Bleilack gefällt und durch Schwefelwasserstoff wieder in Freiheit gesetzt worden sind, verunreinigt und dadurch in Wasser löslich geworden. Die Flüssigkeiten werden auf ein kleines Volumen eingedampft, mit etwas Kalkmilch versetzt, mit Essigsäure angesäuert und nach dem Aufkochen und Wiedererkalten filtrirt. Das Filtrat wird wieder mit Bleiessig gefällt und weiter wie oben behandelt.

Das Buchenholztheeröl, Kreosot enthält als Hauptbestandtheile verschiedene Phenole und deren Methyläther. Schon durch ältere Untersuchungen wurden darin nachgewiesen:

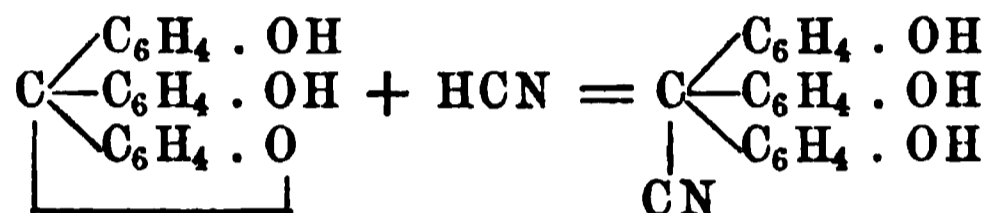


Die Leukorosolsäure ist:



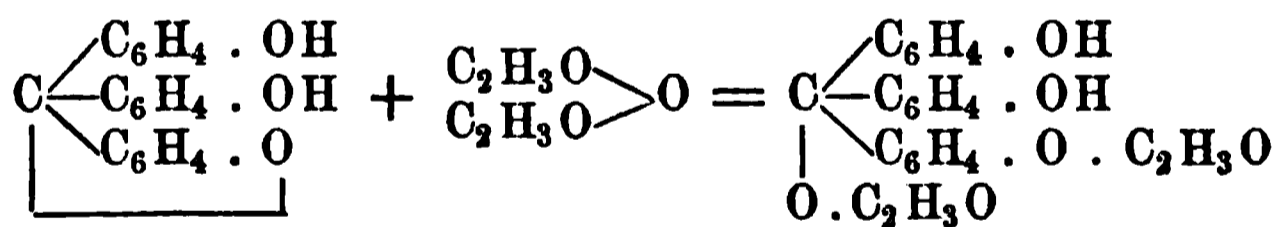
Uebrigens wird eine jede Rosolsäure, welche aus einem Handelsfuchsin bereitet ist, wie dieses neben dem Toluylidiphenylmethanderivate noch wechselnde Mengen des Triphenylmethanabkömmlings enthalten.

Die Verschiedenheit von Xurin und Rosolsäure ist durch Gräbe und Caro in einer neueren Arbeit <sup>1)</sup> noch scharf nachgewiesen worden, insbesondere durch einen Vergleich der Acetylderivate der Leuko- und der Hydrocyanverbindungen beider, welche bedeutende Unterschiede in den Schmelzpunkten zeigen. Daß Rosolsäure und Xurin durch Aufnahme von Cyanwasserstoff in Trioxycyanverbindungen übergehen, erklärt sich in einfachster Weise nach der Gleichung:



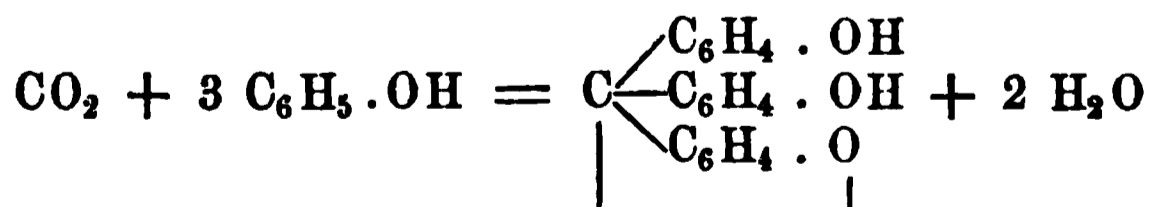
Die Addition von sauren schwefligsauren Alkalien an Xurin und Rosolsäure (Vollen, S. 452) findet ihr Analogon in der Bildung der isäthionsauren Salze durch Vereinigung von Aethylenoxyd mit den alkalischen Bisulfiten; nur sind die entstehenden Verbindungen des Xurins und der Rosolsäure sehr unbeständig, was vielleicht in der besonderen Natur des Triphenylmethans begründet ist.

Von Interesse ist das Verhalten des Xurins gegen Essigsäureanhydrid, welches Gräbe und Caro untersucht haben. Die Acetylierung der Hydroxylgruppen gelingt, wie bereits früher angeführt, bei der Rosolsäure nicht, und ebensowenig beim Xurin. Wirkt aber Essigsäureanhydrid bei mäßiger Temperatur ein, so bildet sich ein Additionsproduct nach folgender Gleichung:



Auch Rosolsäure giebt ein von der Xurinverbindung verschiedenes Additionsproduct.

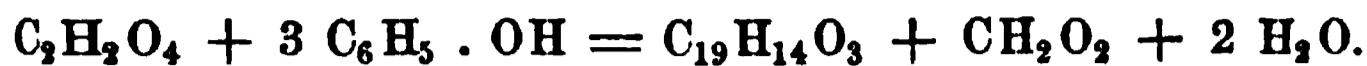
Die Bildung des Xurins ist nun in folgender Weise zu formuliren:



Würde ein stark kresolhaltiges Phenol verwendet, so könnte neben Xurin auch die homologe Rosolsäure gebildet werden.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1116.

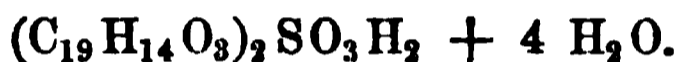
Berücksichtigt man die Zersetzung der Oxalsäure, so läßt sich die Bildung des Urins durch die folgende Gleichung darstellen:



In der That konnten Zulkowsky<sup>1)</sup> und ebenso Dale und Schorlemmer<sup>2)</sup> die Bildung von Ameisensäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Phenol und Oxalsäure beobachten. Daneben entwickeln sich gleiche Volumina Kohlenoxyd und Kohlensäure, welche von der Zersetzung derjenigen Menge Oxalsäure herrühren, die sich der Farbstoffbildung entzieht. (Dale und Schorlemmer, Zulkowsky, Gulassianz<sup>3)</sup>.) — In Rücksicht auf die von ihm beobachtete Anwesenheit von Corallinphthalin (s. u.) im Rohcorallin glaubt schließlich Zulkowsky den Proceß durch folgende Gleichung darstellen zu dürfen:

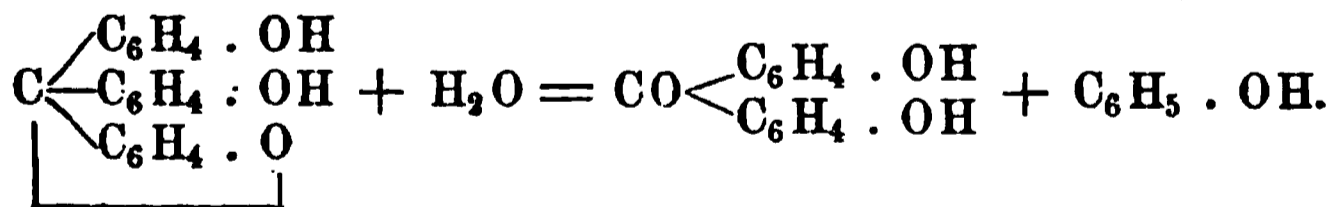


Von einigen weiteren Angaben von Dale und Schorlemmer<sup>4)</sup> ist besonders hervorzuheben die Bildung eines Ammoniakaurin,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3(\text{NH}_3)_3$  und eines Tetrabromaurin,  $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_3$ . Ferner die Zusammensetzung der Verbindung mit schwefliger Säure:



Es wird darauf hingewiesen, daß das Urin überhaupt mit Säuren stabile, gut krystallisierende Salze bildet, während seine Verbindungen mit Basen höchst unbeständig sind. Das Gleiche gilt von der Rosolsäure.

Von großem Interesse ist eine Reaction, welche Gräbe und Caro bereits früher an der Rosolsäure beobachteten, deren Bedeutung aber erst nach Aufklärung der Constitution dieser Körper richtig erkannt wurde. Durch Erhitzen mit Wasser auf 220 bis 250° hatte die Rosolsäure einen farblosen Körper gegeben, dessen Zusammensetzung aber nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte. Gräbe und Caro<sup>5)</sup> wiederholten den Versuch mit Urin, und erhielten so das von Städel und Gail<sup>6)</sup> kurz vorher entdeckte Dioxypbenzophenon, dessen Bildung die folgende Gleichung veranschaulicht:

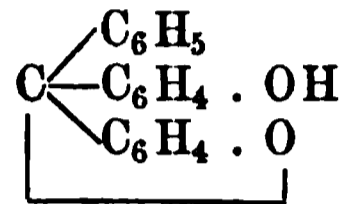


Die Rosolsäure muß unter denselben Bedingungen entweder ein Homologes des Dioxypbenzophenons und Phenol, oder Dioxypbenzophenon und Resol geben, worüber erst weitere Versuche entscheiden können.

Dioxypbenzophenon entsteht auch, wie bereits früher (S. 680) gezeigt, durch einen ganz analogen Proceß aus dem Rosanilin, und hiermit ist von Neuem der nahe Zusammenhang zwischen den beiden Körperclassen bestätigt.

1) Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1426. — 2) Ibid. 1878, 1556. — 3) l. c. und Ibid. 1878, 1179. — 4) Ibid. 1879, 301. Chem. Ind. 1879, 240. — 5) Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1348. — 6) Ibid. 1878, 746.

Gräbe und Caro haben nun aber die Reaction, durch welche das Aurin in Dioxybenzophenon und Phenol gespalten wird, umgekehrt, und ermöglichen so eine Synthese des Aurins aus Dioxybenzophenon. Dieser Körper vereinigt sich zwar nicht direct mit Phenol; wird aber das Dioxybenzophenon durch Erwärmen mit Phosphortrichlorid in eine Chlorverbindung übergeführt (welche noch nicht näher untersucht ist) und diese mit Phenol und etwas concentrirter Schwefelsäure versetzt, so beginnt schon in der Kälte Entwicklung von Salzsäure und durch Erwärmen wird in kurzer Zeit die Bildung von Aurin beendigt. — Monoxybenzophenon giebt bei ganz gleicher Behandlung einen dem Aurin sehr ähnlichen Farbstoff, welcher wahrscheinlich



ist (s. S. 789).

Die durch das Zerfallen und die Synthese erwiesenen Beziehungen des Aurins zum Dioxybenzophenon, welches mit Wahrscheinlichkeit beide Hydroxylgruppen in der Parastellung enthält, sprechen dafür, daß auch im Aurin beide Hydroxylgruppen und im Rosanilin beide Amidogruppen die Parastellung zum Methan Kohlenstoff des Triphenylmethans, resp. des Tolyl-diphenylmethans einnehmen. Dem dritten Sauerstoffatom im Aurin und der Amidogruppe im Rosanilin kommt vielleicht die Orthostellung zu.

Mit der Aufklärung der Constitution des Aurins erhalten von seinen Derivaten auch die bisher nur als Handelsproducte bekannten Verbindungen, welche beim Erhitzen mit Ammoniak und Anilin entstehen, — das Paeonin oder Corallin, Volley, S. 244, und das Azulin, Volley, S. 320 — neues Interesse. Das Corallin (wohl zu unterscheiden von dem auf der folgenden Seite behandelten, mit demselben Namen bezeichneten Producte) halten E. und D. Fischer für ein Zwischenproduct zwischen Aurin und Pararosanilin, entstanden durch Ersetzung einer oder mehrerer Hydroxylgruppen durch die Amidogruppe. Diese an sich wahrscheinliche Auffassung findet eine Stütze in der von Dale und Schorlemmer ausgeführten Umwandlung des Corallins in Pararosanilin (s. o.). Das Azulin dagegen bildet wohl den Uebergang vom Aurin zum Triphenylrosanilin, indem bei der Einwirkung von Anilin auf Aurin Ersetzung der Hydroxylgruppen durch den Anilinrest  $\text{NHC}_6\text{H}_5$  stattfindet.

Noch einer Reaction ist hier Erwähnung zu thun, von welcher man eine Zeit lang glaubte, daß sie zur Bildung einer Rosolsäure führte.

Im Jahre 1876 untersuchten Liebermann und Schwarzer<sup>1)</sup> die Bildung eines Farbstoffes, welcher durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Salicylaldehyd entsteht. Das Product war der Rosolsäure sehr ähnlich, aber doch von ihr verschieden. Als sie aber durch Eisessig verdünnte Schwefelsäure auf ein Gemisch von Phenol und Salicylaldehyd einwirken ließen, erhielten sie einen Farbstoff, welcher sich mit einem, nach dem Kolbe-Schmitt'schen Ver-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 800.



fahren dargestellten identisch erwies, und den sie, nach dem damaligen Stande der Rosolsäurefrage für Rosolsäure halten mußten. Jetzt könnte man vermuthen, daß statt dessen Aurin entstanden sei; aber eine erneute Untersuchung durch Liebermann<sup>1)</sup> hat ergeben, daß die Zusammensetzung des Körpers eine ganz andere ist als die des Aurins, nämlich 74,66 Proc. C und 4,93 Proc. H. Dieselbe stimmt genau mit den von Kolbe und Schmitt für ihren Farbstoff gefundenen Zahlen, welcher demnach gleichfalls nicht Aurin sein kann. In der That enthält, nach Liebermann's Erfahrungen, das Product der Kolbe-Schmitt'schen Reaction keineswegs Aurin als Hauptbestandtheil. Dies stimmt auch vollkommen mit den älteren Erfahrungen von Gräbe und Caro, sowie mit neueren Untersuchungen über das Rohcorallin, welche sogleich mitgetheilt werden sollen. — Liebermann hat dann noch ferner Schwefelsäure auf eine Mischung von Phenol und den, dem Salicylaldehyd isomeren Paraoxybenzaldehyd wirken lassen, und erhielt auch hier einen, dem Kolbe-Schmitt'schen sehr ähnlichen Farbstoff, dessen etwas abweichende Zusammensetzung er durch die Formel  $C_{26}H_{22}O_6$  ausdrückt. Liebermann vermuthet, daß dieser Körper auch bei der Einwirkung von Phenol und Oxalsäure das Hauptproduct bildet, und daß er weiter in Aurin übergeht.

### Corallin.

Eine ganz andere Frage, als die nach Zusammensetzung und Constitution des Aurins und der Rosolsäure, ist die nach der Natur des Corallins, d. h. des jedenfalls complexen Productes der Einwirkung von Schwefelsäure und Oxalsäure auf Phenol. Darin stimmen wohl alle, die sich mit dem Gegenstande beschäftigt haben, überein, daß Aurin ein Bestandtheil des Corallins ist; aber welche Menge dieses Farbstoffes in dem Rohproduct enthalten ist, sowie über die Natur der das Aurin begleitenden Körper, ist noch keine genügende Einigung erzielt worden. Der Grund hierfür liegt wohl vor Allem in der Verschiedenheit der zur Corallinbereitung angewandten Methoden, welche offenbar zu Producten von wechselnder Zusammensetzung führen.

Schon in ihrer ersten Arbeit über das Aurin<sup>2)</sup> sprechen Dale und Schorlemmer aus, daß das Handelsproduct ein Gemisch verschiedener Körper ist; den reinen Farbstoff desselben haben sie dann speciell mit dem Namen Aurin belegt. — Gräbe und Caro konnten denselben Körper weniger leicht isoliren. Sie erhielten häufig eine ebenso gut krystallisirende Verbindung,  $C_{40}H_{28}O_7$ , als Hauptproduct aber immer sauerstoffreichere Substanzen, welche dem Corallin von F. Fresenius (Vollen, S. 452) annähernd entsprechen. Fresenius<sup>3)</sup> hatte für sein Corallin die Formel  $C_{40}H_{38}O_{11}$  aufgestellt. — Auch Liebermann giebt an, wie bereits erwähnt ist, daß das Product der Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure keineswegs große Mengen Aurin enthält. Er glaubt vielmehr, daß dabei hauptsächlich der Körper  $C_{26}H_{22}O_6$  entsteht, welchen er durch

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1436. — <sup>2)</sup> Ibid. 1871, 574. — <sup>3)</sup> Journ. f. pr. Chem. [2] 5. 184. Jahresber. d. Chem. 1872, 402.

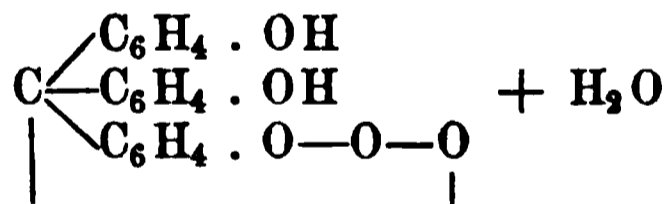
Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure auf Paraoxybenzaldehyd erhielt, und daß dieser dann erst weiter in Aurin übergeht. — Dale und Schorlemmer<sup>1)</sup> dagegen fanden keine Schwierigkeiten, ein reines Aurin zu erhalten, wenn sie das Gemisch von Schwefelsäure mit überschüssigem Phenol auf dem Wasserbade erwärmten, die Oxalsäure nur allmählig zusetzten, indem sie stets abwarteten, bis die Gasentwicklung aufhörte, und die Operation beendigten, als noch viel freies Phenol vorhanden war.

Die ausführlichste Untersuchung über die Bestandtheile des Corallins hat Zulkowsky<sup>2)</sup> geliefert. Derselbe konnte, trotz aller Modificationen der Darstellungsmethode, niemals eine einzige Substanz erhalten, sondern ein Gemisch mehrerer, welche zwei verschiedenen Gruppen angehören. Die erste Gruppe, welche krystallisirbare Körper enthält, umfaßt das Aurin und ihm nahe stehende Verbindungen. Diese betragen zusammen etwa 20 Proc. des Rohproductes. Die Hauptmasse, ca. 80 Proc. betragend, ist ein Gemisch zweier amorpher, harzartiger Körper.

I. Gruppe des Aurins. a. Ein Körper von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Aurins,  $C_{19}H_{14}O_3$ , jedenfalls mit diesem identisch.

b. Ein Körper  $C_{20}H_{16}O_3$ , der mit 1 Mol. Wasser krystallisirt, wie es scheint, eine isomere Rosolsäure. Hiernach würde also das Corallin zwei homologe Körper enthalten, ebenso wie es die Untersuchungen E. und D. Fischer's für das Fuchsin des Handels wahrscheinlich gemacht haben.

c. Violette, nadelförmige Krystalle von der Formel  $C_{19}H_{16}O_6$ , welche aber vielleicht  $C_{19}H_{14}O_5 + H_2O$  sind. Sie stehen in nächster Beziehung zum Aurin, denn durch Reduction liefern sie dasselbe Leukaurin  $C_{19}H_{16}O_3$  wie der Körper a. In seiner oben citirten allerneuesten Abhandlung spricht Zulkowsky die Vermuthung aus, der Körper  $C_{19}H_{16}O_6$  sei das Hydrat einer Art Superoxyd des Aurins, entsprechend der Formel



Er konnte denselben durch Oxidation des Aurins mittelst mangansauren Kaliums erhalten.

d. Leukorosolsäure,  $C_{20}H_{18}O_3$ , das Reductionsproduct der Verbindung b. Doch läßt es Zulkowsky dahingestellt, ob dieser Körper im Corallin wirklich vorhanden ist, oder sich erst in Folge der für die Trennung der einzelnen Bestandtheile von ihm angewandten Methoden gebildet hat, bei welchen die Sulfitverbindungen eine Hauptrolle spielten.

II. Harzartige Bestandtheile. Die zwei Körper dieser Gruppe stehen in engster Beziehung zu einander: der eine ist farblos, der andere gefärbt; der

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1016. — <sup>2)</sup> Ibid. 1877, 460, 1201. — 1878, 391, 1426. Siebig's Annalen 194, 109. — Noch während des Druckes dieses Werkes ist eine weitere Abhandlung von Zulkowsky in Siebig's Annalen 202, 179 erschienen.

erstere kann durch Oxydation in den letzteren übergeführt werden. Die Bildung des farblosen Körpers, den Zulkowsky anfänglich mit dem Namen Pseudorosolsäure belegt hatte, ist auch von Dale und Schorlemmer beobachtet worden, doch soll er sich bei der Darstellung des Aurins nach der von ihnen angegebenen Methode nicht bilden. — Zulkowsky wurde durch die Untersuchung der gefärbten Verbindung zu dem Resultate geführt, daß dieselbe mit dem Phenolphthaleïn (s. u.) isomer ist; er bezeichnet sie deshalb mit dem Namen Corallinphthaleïn. Die farblose Verbindung konnte dagegen nicht in einem genügenden Zustande der Reinheit erhalten werden, um ihre Zusammensetzung sicher festzustellen; doch ist sie wahrscheinlich als das Hydroproduct des Corallinphthaleïn, also als ein Corallinphthalin zu betrachten. Nach der Beschreibung Zulkowsky's scheint es, daß das letztere bei weitem die Hauptmasse der harzigen Corallinbestandtheile ausmacht. Um aus diesen das Corallinphthaleïn rein zu erhalten, wurde der gemischte harzartige Körper nach der von Baeyer für die Oxydation des Phthalidins (s. d.) angewandten Methode mittelst Kaliummanganat oxydirt. Wird die so erhaltene alkalische Lösung mit Schwefelsäure versetzt, so fällt das Oxydationsproduct in Form eines hellziegelrothen, flockigen Niederschlages, der beim Erwärmen auf 90° compacter und dunkler wird. Filtrirt, gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, stellt er ein wie Colcothar aussehendes, stark abfärbendes Pulver dar, das sich in Weingeist mit tiefbrauner Farbe löst. Alkalien bewirken eine höchst intensive, violettrothe Färbung. Obwohl der Körper amorph ist, so zeigten Präparate verschiedener Abstammung die übereinstimmende Zusammensetzung  $C_{20}H_{14}O_4$ , gleich der des Phenolphthaleïns.

Das Corallinphthaleïn kann bis 140° erhitzt werden ohne zu schmelzen, es zeigt im compacten Zustande das Aussehen des Corallins, besonders seinen grünen Metallglanz. Verdünnte Lösungen zeigen eine deutliche chamoisfarbige Fluorescenz und die Eigenschaften des Körpers sollen sehr an die Verbindungen des Phthalidins mit den Phenolen erinnern, deren Ähnlichkeit mit Rosolsäure schon Baeyer hervorhebt. — Das Corallinphthaleïn ist ein wirklicher Farbstoff, und liefert auf gebeizter Schafwolle orangegelbe Farbentöne, welche den mit Orlean erhaltenen täuschend ähnlich sein sollen.

Acetylderivate des Corallinphthaleïns konnten nicht erhalten werden, es scheint also keine Hydroxylgruppen zu enthalten. Damit hängt vielleicht auch zusammen, daß es sich durch Ammoniak und Anilin nicht in Körper von der Natur des Paeonins resp. Azulins überführen läßt.

Das Corallinphthaleïn bildet, entsprechend den übrigen Phthaleïnen, besonders leicht vierfach substituirte Derivate. Dargestellt wurden: Tetrabromcorallinphthaleïn,  $C_{20}H_{10}Br_4O_4$ , erhalten durch Auflösen des Phthaleïns in Eisessig und Zusatz von Brom im Ueberschuß. Wasser fällt dann das Bromderivat als hellziegelrothes, amorphes Pulver.

Tetranitrocorallinphthaleïn,  $C_{20}H_{10}(NO_2)_4O_4$ . Trägt man Corallinphthaleïn in concentrirte Salpetersäure ein, so wird es unter Erwärmen gelöst; Wasser fällt den Nitrokörper schwefelgelb und amorph. Die Analysen Zul-

kowsky's ergeben gegen die aufgestellte Formel 1 Proc. Kohlenstoff zu wenig. Der Körper färbt Wolle wie Pikrinsäure.

Gegenüber diesen Beobachtungen Zulkowsky's muß hier noch einmal auf die bereits erwähnte, von Gräbe und Caro festgestellte Thatsache hingewiesen werden, daß auch in der Rosolsäure und im Rosanilin besonders leicht vier Wasserstoffatome substituirt werden (s. S. 765). Das analoge Verhalten des sogenannten Corallinphtaleins kann daher nicht wohl als Stütze für die, an sich wenig wahrscheinliche Auffassung gelten, daß dasselbe ein wahres Phtalein sei.

Der farblose, harzige Bestandtheil des Corallins, aus welchem das Corallinphtalein durch Oxydation entsteht, kann die Formel  $C_{20}H_{16}O_4$  oder  $C_{20}H_{14}O_3$  haben. Er wurde acetylirt. Das Product der Reaction ist weiß, amorph und schmilzt bei  $100^\circ$ , wie es scheint unter theilweiser Zersetzung. Beim Reiben wird es stark elektrisch. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{20}H_{12}O_3(C_2H_3O)_2$ . Hiernach wäre der farblose Körper  $C_{20}H_{14}O_3$ ; Zulkowsky ist jedoch der Meinung, daß er die Formel  $C_{20}H_{14}O_4$  besitzt, und daß bei der Acetylirung Wasserabspaltung stattfindet. (?)

Nach den Untersuchungen von Zulkowsky würde der weiße, harzartige Körper und sein amorphes Oxydationsproduct, das Corallinphtalein, die Hauptmasse des rohen Corallins bilden; ihre Menge giebt er zu 80 Proc. des Corallins an. Ob dies bei allen Darstellungsmethoden so ist, muß dahin gestellt bleiben, da es an ausführlichen Angaben über diesen Punkt von anderer Seite fehlt. Die Erfahrungen Gräbe's und Caro's scheinen sich denen Zulkowsky's anzuschließen. Der von ihnen im Rohcorallin aufgefundenene Körper  $C_{40}H_{28}O_7$  könnte vielleicht mit Zulkowsky's harzartigem Bestandtheil, einer Mischung von  $C_{20}H_{14}O_4$  und  $C_{20}H_{14}O_3$  (?) zusammenfallen. Seine Zusammensetzung liegt in der That zwischen der der beiden letzteren Verbindungen. — Nach Dale und Schorlemmer dagegen gelingt es (s. o.), die Bildung der harzartigen Substanz zu vermeiden. Zulkowsky giebt an, nach dem Verfahren der letztgenannten „flüchtige Resultate“ erhalten zu haben. — Was die Darstellung des Corallins betrifft, so ist diese von Zulkowsky modificirt worden. Er fand es zweckmäßig, in der von Kolbe und Schmitt gegebenen Vorschrift die Menge der Schwefelsäure zu reduciren und die Oxalsäure, statt krystallisirt, im wasserfreien Zustande anzuwenden. Seine Vorschrift lautet:

- 1 Theil Phenol,
- $\frac{2}{3}$  Theile Schwefelsäure,
- 0,7 Theil entwässelter Oxalsäure.

Dem abgewogenen Phenol wird die Schwefelsäure portionsweise zugesetzt, um zu große Erhitzung zu vermeiden, und die Mischung 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, um die Bildung von Phenolsulfosäure möglichst zu Ende zu führen. Die entwässerte Oxalsäure wird dann auf einmal zugesetzt und hierauf die Masse in einem mit Rückflusfühler versehenen Gefäße auf  $125$  bis  $130^\circ$  erhitzt. Das Erhitzen muß etwa zwei Tage lang fortgesetzt werden, jedenfalls so lange, bis die Gasentwicklung schwach geworden und die Masse beim Abkühlen dickliche

Consistenz und dunkle Färbung zeigt. Das durch Anwärmen wieder dünnflüssig gemachte Reactionsproduct wird nun unter Umrühren in Wasser gegossen, wobei sich das Corallin als ein harziger, metallglänzender Körper niederschlägt. Nach dem Abgießen der wässerigen Flüssigkeit, welche noch Phenol, Phenolsulfosäure, Schwefelsäure und etwas Corallin enthält, wird das gefällte Corallin mehrere Male in Wasser mittelst Dampf ausgekocht, wobei das noch anhaftende Phenol in Lösung geht oder verdampft. Schließlich erhält man das Corallin als eine nach dem Erkalten feste, spröde, grüne und metallglänzende Masse, welche noch immer deutlich nach Phenol riecht. — Nach diesem Verfahren soll die Ausbeute 70 Proc. vom angewendeten Phenol betragen, während Fresenius nach der Methode von Kolbe und Schmitt nur 16 bis 17 Proc. erhielt, welches letztere Ergebniß nach Zulkowsky mit den Erfahrungen der Fabrikpraxis in Uebereinstimmung ist.

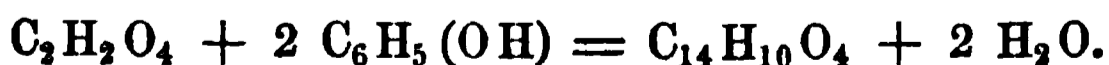
Nach diesen Thatsachen scheint jedenfalls das Verfahren von Zulkowsky ein Fortschritt zu sein, trotzdem jene 70 Proc. zu  $\frac{4}{5}$  aus amorphen, der Hauptsache nach nicht färbenden Körpern bestehen, und obwohl es augenblicklich noch an genauen Ermittlungen fehlt, wie groß die Menge dieser Körper in dem Kolbe-Schmitt'schen Corallin ist.

Uebrigens kann man nach Zulkowsky auch die saure, wässerige Flüssigkeit noch verwerthen, aus welcher das Corallin gefällt worden ist. Man versetzt sie mit einem Ueberschuß von Kalkbrei, wobei sie eine tiefrothe Farbe annimmt. Die Flüssigkeit wird von dem niedergeschlagenen Gyps abgesaugt und durch Abdampfen concentrirt. Es scheidet sich noch einmal Gyps aus, der wieder abfiltrirt werden muß; das Filtrat aber wird weiter verdampft, bis seine Temperatur auf  $135^{\circ}$  gestiegen ist. Die so verarbeiteten Rückstände geben nochmals Corallin, wenn man eine entsprechende Menge entwässerter Oxalsäure zusetzt, und verfährt, wie oben angegeben.

Wenn man das Phenol ganz, zu  $\frac{2}{3}$  oder  $\frac{1}{3}$  durch Cresol ersetzt, so erhält man ein Corallin, welches ein schweres, pechartiges Aussehen und keinen Metallglanz besitzt. Die alkalischen Lösungen des normalen Corallins und dieses Productes zeigen nicht die gleiche rothe Färbung.

Daß Zulkowsky auch Corallin erhielt durch Oxidation einer Mischung von 1 Mol. Phenol und 2 Mol. Cresol, ist schon an anderer Stelle erwähnt worden.

Der Proceß der Corallinbildung ist ferner noch von Gulassianz<sup>1)</sup> studirt worden. Derselbe fand, wie bereits oben erwähnt, daß dabei gleiche Volumina Kohlenäure und Kohlenoxyd entweichen, und schloß daraus, daß nicht Kohlenäure oder Kohlenoxyd im status nascendi die Corallinbildung bewirken, sondern die Oxalsäure selbst, da die entweichenden Gase nur von der der Zersetzung entgangenen Oxalsäure herrühren können. Dem gereinigten Corallin schreibt er nach seinen Analysen die Formel  $C_{14}H_{10}O_4$  zu, wonach seine Bildung im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen würde:



<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1179.

Dem „Corallin“ würde dann eine den Phtaleinen analoge Constitution zukommen: es wäre das dem Phenolphtalein entsprechende Derivat der Oxalsäure. Diese Auffassung steht aber mit den Ergebnissen aller übrigen Arbeiten über diesen Gegenstand im offenen Widerspruch.

Ferner hat Gukassianz noch die Beobachtungen von Fresenius controlirt, nach denen sich Corallin bilden soll durch Einwirkung von Ameisensäure oder Blutlaugensalz und Schwefelsäure auf Phenol, konnte sie aber nicht bestätigen. — Ueber die Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Resorcin s. unter Condensationsproducte von Phenolen mit mehrbasischen organischen Säuren.

de Clermont und Frommel<sup>1)</sup> fanden, daß weder Kohlenoxyd noch fertig gebildete Kohlensäure für sich allein im Stande ist, das Phenol in Aurin überzuführen, auch nicht bei Anwendung eines hohen Druckes und einer Temperatur von 250°. Läßt man jedoch unter diesen beiden Bedingungen ein Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff auf das Phenol wirken, so bildet sich eine beträchtliche Menge von Aurin. Die genannten Chemiker schließen hieraus, daß in der That die nascirende Kohlensäure das Agens ist, welches das Phenol in Aurin überführt.

### Pittakall, Cupitton.

Mit dem Namen „Pittakall“ (von *πίττα*, Bsch, Theer und *καλός*, schön) bezeichnete Reichenbach eine Substanz, welche er im Jahre 1835 aus dem Buchenholztheer isolirte<sup>2)</sup>, welche aber seither nahezu in Vergessenheit gerathen ist. Die Ursache hiervon ist jedenfalls der Umstand, daß Reichenbach keine näheren Angaben über die Darstellung gemacht hat. Erst ganz kürzlich wurde Graezel<sup>3)</sup> bei der fabrikmäßigen Verarbeitung der Buchenholztheeröle wieder darauf aufmerksam. Liebermann<sup>4)</sup> hat dann den Körper genauer untersucht und seine Zusammensetzung festgestellt. Seine Constitution blieb zunächst noch dunkel, bis A. W. Hofmann<sup>5)</sup> bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Aether der Pyrogallussäure auf dieselbe Substanz geführt wurde. Uebrigens hatte schon Liebermann, gestützt auf seine Beobachtungen, die Vermuthung ausgesprochen, dieselbe möchte in Beziehung zur Pyrogallussäure stehen. — Hofmann's weitere Untersuchungen haben dann die Natur des Pittakalls näher ermittelt. Sie führten zu dem Ergebnisse, daß dasselbe in sehr naher Beziehung zu dem Aurin steht, weshalb es hier am besten seine Stelle finden wird.

Reichenbach beobachtete die Bildung des Pittakalls, als er eine, von ihm Picamar (*Pix amara*, Theerbitter) genannte Substanz mit Barytwasser vermischte, wodurch eine prachtvoll indigblaue Färbung entsteht, die nach einiger Zeit in Roth oder Schwarz übergeht. — Das Picamar stellte Reichenbach aus einer

<sup>1)</sup> Compt. rend. 1878, Bd. 85, 655; Dingler's polyt. Journ. 232, 487. —

<sup>2)</sup> Gmelin-Kraut, Lehrb. der organ. Chemie, IV. Aufl., IV, 610; Berzelius' Jahresber. 14, 358. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe 1876, 204. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 343; s. auch Graezel, Wagner's Jahresber. d. techn. Chemie 1877, 940; Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1104; Graezel, ibid. 1878, 2085. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1455; 1879, 1371, 2216.

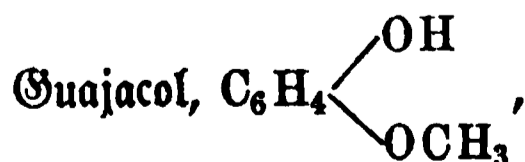
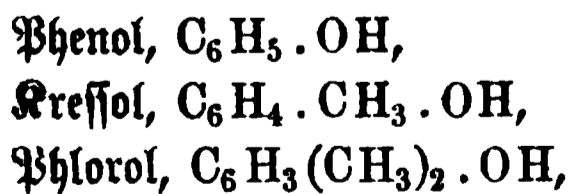
Fraction des schweren, hochsiedenden Buchenholztheeröls dar, deren specifisches Gewicht zwischen 1,08 und 1,059 liegt, indem er dieselbe mit 8 Thln. Kalilauge 1,16 specif. Gewichtes mischte. Nach einigen Tagen scheiden sich dann Krystalle von Bicamar-Kali aus, welche durch Umkrystallisiren aus kochender Kalilauge gereinigt werden. Durch eine Säure zersetzt, liefern sie das „Bicamar“ als ein Del, welches durch Rectificiren über verdünnter Phosphorsäure, und zuletzt für sich im Vacuum gereinigt wird. Dasselbe siedet bei 715 mm Druck bei 285°. Aus den weiter unten mitgetheilten Thatsachen ergiebt sich der Schluß, daß Reichenbach's Bicamar der Hauptsache nach aus den sauren Methylläthern der Pyrogallussäure und ihrer Homologen besteht.

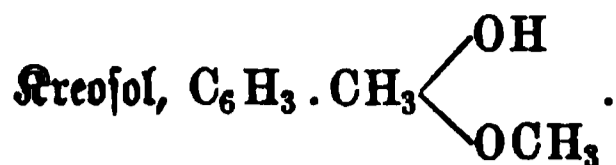
Auch das schwere Theeröl selbst giebt, wenn seine Säure durch Kali fast ganz neutralisirt ist, mit Barytwasser Bittakall.

Liebermann stellte das Bittakall aus einem, der Buchenholztheerdestillation entstammenden Producte dar, welches in der Fabrik von Gräzel erhalten worden war. Zu seiner Gewinnung fand er es am zweckmäßigsten, die braune Masse mit heißer, verdünnter Essigsäure zu digeriren; darauf wird filtrirt und aus dem braungelben Filtrate der Farbstoff durch Bleizuckerlösung als blauer Bleilack ausgefällt. Dieser wird gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Der größte Theil des Farbstoffes bleibt dann dem Schwefelblei beigemischt und wird ihm durch warmen Alkohol entzogen. Die vom Schwefelblei abfiltrirte dunkelbraune alkoholische Lösung scheidet beim Erkalten etwas Schwefel ab. Sie wird von Neuem filtrirt und auf dem Wasserbade verdunstet. Der dunkel gefärbte Rückstand wird fein gepulvert und mehrmals mit Alkohol abgespült. Der Haupttheil des Farbstoffes bleibt nun als rein orangerotes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver zurück, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure in Nadeln erhalten wird. Nur so gelingt es, den Farbstoff frei von Asche zu erhalten.

Die alkoholischen Waschflüssigkeiten vom Farbstoff und das wässerige Filtrat der Schwefelbleifällung enthalten noch beträchtliche Mengen Farbstoff. Dieser ist aber durch Schwefelsäure und Oxalsäure, welche als Bleisalze mit dem Bleilack gefällt und durch Schwefelwasserstoff wieder in Freiheit gesetzt worden sind, verunreinigt und dadurch in Wasser löslich geworden. Die Flüssigkeiten werden auf ein kleines Volumen eingedampft, mit etwas Kalkmilch versetzt, mit Essigsäure angesäuert und nach dem Aufkochen und Wiedererkalten filtrirt. Das Filtrat wird wieder mit Bleiessig gefällt und weiter wie oben behandelt.

Das Buchenholztheeröl, Kreosot enthält als Hauptbestandtheile verschiedene Phenole und deren Methylläther. Schon durch ältere Untersuchungen wurden darin nachgewiesen:

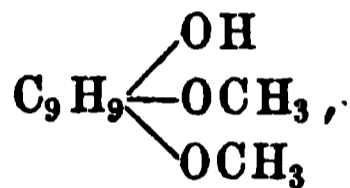




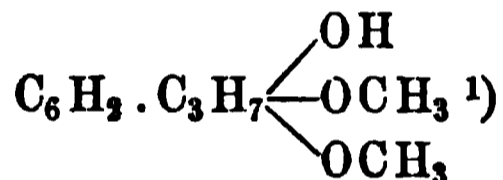
Den hier aufgeführten sauren Methylläthern zweiatomiger Phenole haben dann die Untersuchungen von A. W. Hofmann noch die sauren Methylläther dreiatomiger Phenole hinzugefügt. In den hochsiedenden Fractionen des Buchentheeröls fand er:



ferner höhere Homologe des Pyrogallussäuredimethyläthers, von denen bis jetzt näher untersucht wurde ein Körper von der Formel



wahrscheinlich der Dimethyläther einer Propylpyrogallussäure:



Der Dimethyläther der Pyrogallussäure hatte von vornherein ein bedeutendes Interesse erweckt, weil er sich als die Muttersubstanz des Cörusignons (s. d.) erwies; eine nähere Untersuchung desselben zeigte aber, daß er unter Mitwirkung des homologen Dimethyläthers der Methylpyrogallussäure auch zur Bildung des Pittakalls Veranlassung geben kann.

Pyrogallussäuredimethyläther,  $C_6H_3 \cdot OH(OCH_3)_2$  2). Seine Reindarstellung aus den Theerölen kann durch fortgesetztes Fractioniren nicht erreicht werden. Dasselbe wird bewirkt, indem man die mit Alkalien verbindbaren Antheile der Fraction 250 bis 270° mit Benzoylchlorid behandelt, wodurch die in dem Dimethyläther noch enthaltene Hydroxylgruppe benzoylirt wird. Man erhält ein krystallinisches Product, welches nach häufigem Umkrystallisiren bei 107° bis 110° schmilzt, aber gleichwohl kein reiner Körper ist. Verseift man es mit Alkali und zerlegt das erhaltene Alkalisalz durch Säuren, so resultirt ein zwischen 250 und 265° übergehendes Del. Dasselbe erstarrt aber bei einer sehr niederen Temperatur krystallinisch; die erhaltenen Krystalle werden abgesaugt, gepreßt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt; sie sind der reine Pyrogallussäuredimethyläther.

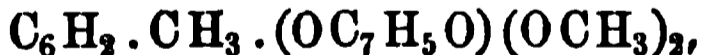
1) l. c. und Ber. d. d. Chem. Ges. 1875, 66. — 2) Ibid. 1878, 329.



Hofmann hat den Körper auch aus der Pyrogallussäure dargestellt, und zwar durch 4- bis 5 stündiges Erhitzen einer Mischung von 1 Mol. Pyrogallussäure, 2 Mol. Kaliumhydroxyd und 2 Mol. Jodmethyl, in absolutem Methylalkohol gelöst, auf 150 bis 160°. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade wird darauf der Methylalkohol verjagt und mit Aether geschüttelt, welcher ein braunes Del aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Aethers wird dieses in Natronlauge gelöst und die nahezu schwarze Lösung mehrmals zur Trockne verdampft. Aether nimmt darauf nach dem Ansäuern den Dimethyläther schon in ziemlich reiner Form auf. Derselbe hat genau den Geruch des aus dem Buchentheer gewonnenen. Obwohl er noch braun gefärbt ist, setzt er nach einiger Zeit farblose Krystalle der reinen Verbindung ab.

Der Pyrogallussäuredimethyläther bildet schöne, weiße, bei 51 bis 52° schmelzende, bei 253° constant siedende Prismen. Mit Kali oder Natronlauge bildet er schön krystallisirende Salze, welche sich an der Luft nicht schwärzen. Durch concentrirte Salzsäure wird er bei 100° in Pyrogallussäure und Chlormethyl zerlegt. Durch Oxydationsmittel wird er in Cedriret (s. u.) verwandelt.

Methylpyrogallussäuredimethyläther,  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot OH(OCH_3)_2$ , erhielt Hofmann neben dem vorigen und anderen Homologen desselben aus der Fraction 255 bis 270° der sauren Bestandtheile der Buchenholztheeröle, und zwar durch häufiges und systematisches Umkrystallisiren der Mischung von Benzoylverbindungen, welche durch Behandeln jener Fraction mit Benzoylchlorid entsteht. Es wird auf diese Weise eine bei 118 bis 119° schmelzende Benzoylverbindung erhalten. Durch Zerlegen mit alkoholischem Alkali wird aus derselben, neben Benzoësäure, ein Del abgeschieden, welches sich von jener durch Behandeln mit Natriumcarbonat trennen läßt. Dasselbe ist indessen keine reine Substanz, da es zwischen 260 und 270° siedet. Durch Fractioniren erhält man aber daraus eine Mittelfraction, welche allmählig krystallinisch erstarrt. Die Krystalle stellen nach dem Absaugen und Pressen den reinen Dimethyläther der Methylpyrogallussäure dar. Derselbe erinnert an den entsprechenden Pyrogallussäureäther, ist aber nicht so schön krystallisirbar wie dieser. Er schmilzt bei 36° und siedet constant bei 265°. Durch Salzsäure zerfällt er in Chlormethyl und Methylpyrogallussäure,  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot (OH)_3$ . Mit Benzoylchlorid giebt er den Benzoësäureäther,



welcher im reinen Zustande bei 118° schmilzt.

Durch Oxydationsmittel wird er in eine, dem Cedriret analoge Verbindung übergeführt.

Der Farbstoff des Pittakalls ist, wie wir sahen, eine orangefarbene, krystallinische Substanz; seine Salze aber zeigen die schön blaue Färbung, welche Reichenbach zur Entdeckung der Substanz geführt hat. Liebermann, welcher diesen Sachverhalt zuerst richtig erkannte, bezeichnete daher die im Theeröl enthaltene farbegebende Substanz mit dem Namen Eupitton oder Eupittonsäure, und Reichenbach's Pittakall sind demnach die eupittonsauren Salze.

Hofmann stellte das Eupitton zuerst dar durch Einwirkung von Aenderthhalb-Chlorkohlenstoff,  $C_2Cl_6$ , auf den rohen Pyrogallussäuredimethyläther. Später stellte

sich heraus, daß der völlig reine Aether kein Cupitton liefert, und daß die beobachtete Bildung des Farbstoffs der Anwesenheit des homologen Aethers der Methylpyrogallussäure in dem angewendeten Producte zuzuschreiben sei. In der That liefert denn auch eine Mischung der beiden Aether durch die Einwirkung eines Alkalis den Körper, ohne daß es nöthig wäre, eine andere, kohlenstoffhaltige Substanz in Reaction treten zu lassen.

2 Mol. Pyrogallussäuredimethyläther und 1 Mol. Methylpyrogallussäuredimethyläther werden, jedes für sich, in Alkohol gelöst, darauf die gerade zur Salzbildung erforderliche Menge Natriumhydroxyd zugefügt, gemischt, noch  $\frac{1}{4}$  der in der Mischung enthaltenen Menge Natriumhydroxyd dazu gegeben und im Delbade etwa eine halbe Stunde auf 200 bis 220° erhitzt, wobei sich die Masse dunkelblau färbt. Man beschleunigt die Blaubildung, indem man der erhitzten Masse von Zeit zu Zeit einen Tropfen Wasser zusetzt. Schließlich wird ein blauer Rückstand erhalten, welcher in Wasser mit derselben Farbe löslich ist. Auf Zusatz von Salzsäure wird die Flüssigkeit roth, indem sich gleichzeitig eine braunrothe, harzige Masse ohne Spur von Krystallisation ausscheidet. Dieselbe löst sich mit großer Leichtigkeit in Alkohol auf; durch Verdampfen des Alkohols wird sie schwerer löslich, indem sie sich allmählig in ein schwach krystallinisches, hellrothes Pulver verwandelt. Löst man dieses in siedendem Alkohol und versetzt die Lösung mit Aether, so scheiden sich aus der anfangs klar gebliebenen Lösung nach einiger Zeit schöne Krystalle von reiner Cupittonsäure aus.

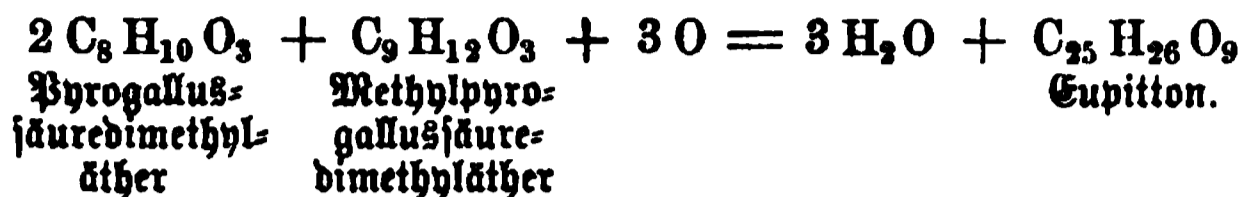
Die Ausbeute bei diesem Prozesse ist keine günstige: sie beträgt im besten Falle 10 Proc. der angewandten Mischung der beiden Aether. Die Bildung des Cupittons erfolgt nur unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft. Der Vorgang ist also ein Oxydationsproceß, welcher, wie wir sehen werden, Analogie mit der Rosanilinbildung zeigt, und wie hier, so bilden sich auch bei der Cupittonbildung zahlreiche Nebenproducte. Anwendung von Oxydationsmitteln verbessert die Ausbeute nicht; der Grund ist die Leichtigkeit, mit welcher der Pyrogallussäuredimethyläther durch solche in Cedriret übergeführt wird (s. u.).

Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, daß die von Hofmann aufgefundene Reaction die Bildung des Pittakalls in denjenigen Processen bewirkt, welche zur Auffindung dieses Körpers geführt haben.

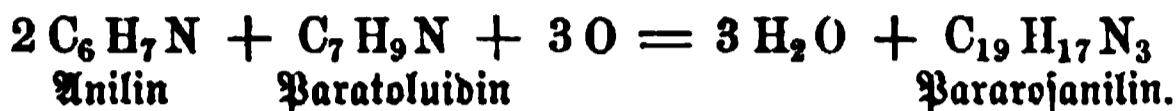
Die Zusammensetzung des Cupittons wird durch die Formel  $C_{25}H_{26}O_9$  ausgedrückt. Der Körper verändert sich bei 100° nicht; auf 200° erhitzt, zeigt er unter partieller Schmelzung beginnende Zersetzung, indem sich ein blaues Sublimat bildet. Es löst sich ziemlich leicht in Eisessig mit brauner Farbe; auf Zusatz von Alkohol scheidet sich ein Theil der Krystalle unverändert wieder aus. In Alkalien löst sich die Cupittonsäure mit schön blauer, leicht ins Violett spielender Farbe. Von überschüssigem Alkali werden die Salze der Cupittonsäure in blauen Flocken gefällt, während die Flüssigkeit sich entfärbt. Auf Zusatz von Wasser gehen sie wieder in Lösung. Versetzt man sie mit einem Ueberschuß von Mineralsäure, so löst sich die anfangs ausgeschiedene Cupittonsäure mit schön carmoisinrother Farbe auf. Auch in concentrirter Schwefelsäure ist dieselbe mit der gleichen Farbe löslich, diese geht aber durch Erwärmen in Blau über.

Das Cupitton färbt in saurer Lösung thierische Faser orange, in ammoniakalischer, namentlich bei Gegenwart von Zinnbeize, blauviolett.

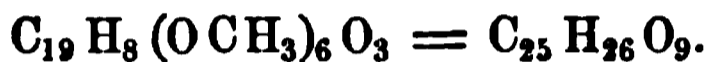
Die Bildung des Cupittons aus den gemischten Dimethyläthern der Pyrogallussäure und der Methylpyrogallussäure findet ihren Ausdruck in der folgenden Gleichung:



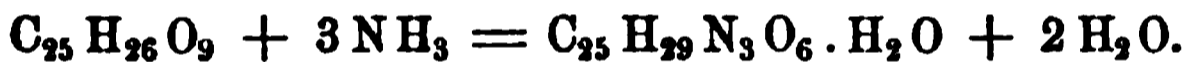
Dieser Vorgang erinnert lebhaft an die Bildung des Pararosanilins:



Es lag daher nahe, auch in der Constitution des Cupittons eine Anknüpfung an das Pararosanilin, resp. an das mit diesem so eng verbundene Aurin zu suchen, und diese fand Hofmann in der Annahme, das Cupitton sei ein sechsfach methoxylirtes Aurin:



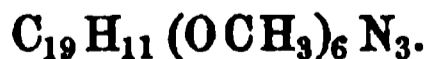
Diese Annahme fand sofort durch einen weiteren Versuch Hofmann's eine glänzende Bestätigung. Wie sich Aurin resp. Rosolsäure durch Einwirkung von Ammoniak in Pararosanilin und Rosanilin überführen lassen, so liefert Cupitton, mit alkoholischem Ammoniak einige Stunden auf 160 bis 170° erhitzt, ohne Nebenproducte vollkommen glatt ein schön krystallirtes Triamin von der Formel  $\text{C}_{25} \text{H}_{29} \text{N}_3 \text{O}_6 \cdot \text{H}_2 \text{O}$ :



Umgekehrt läßt sich die so erhaltene Farbbase durch Erhitzen mit Wasser auf 250° wieder in Cupitton zurückverwandeln, eine Umwandlung, welche bei dem Rosanilin nur unter Vermittelung der Diazoverbindung gelingt.

Das aus dem Cupitton entstehende Triamin hat vollkommen den Charakter eines Anilinfarbstoffes; seine Salze sind blau und färben thierische Fasern direct in dieser Farbe. Am schönsten ist das Acetat. Alkalien fällen die Base aus ihren Salzlösungen; sind die letzteren stark verdünnt, so bleibt, wenn sie siedend heiß mit Ammoniak versetzt werden, zunächst alles klar, beim Erkalten aber scheidet sich die Base in langen, haarförmigen Krystallen aus, welche nach dem Abfiltriren nahezu weiß sind, an der Luft aber schnell eine bläuliche Farbe annehmen. Sie lassen sich ohne Veränderung auf 100° erhitzen; bei 200° zersetzen sie sich unter Entwicklung stark ammoniakalischer Dämpfe.

Die Constitution der Base ergibt sich aus dem Vorstehenden von selbst: sie ist ein sechsfach methoxylirtes Pararosanilin:



Im freien Zustande stellt sie das Carbinol dieser Verbindung dar.

Die Ausbeute bei der Ueberführung des Cupittons in das Triamin ist eine fast theoretische. Uebrigens hat der Körper vortreffliche färbende Eigenschaften und giebt, wie es scheint, recht beständige Färbungen.

Seit Kurzem bringt A. Grägel einen neuen Farbstoff unter dem Namen „Deutsches Kaiserblumenblau“ in den Handel, der vielleicht mit dem hier beschriebenen identisch oder verwandt ist <sup>1)</sup>.

Von Salzen und anderen Derivaten der Eupittonsäure sind die folgenden näher untersucht worden:

**Natriumsalz**,  $C_{25}H_{24}Na_2O_9$ . Versetzt man eine alkoholische Eupittonlösung mit einer Lösung von Natriumhydroxyd, so geht die tief orangegelbe Lösung der Säure in ein tiefes Blau über, während gleichzeitig das Natriumsalz als amorpher blauer Niederschlag niederschlägt. Läßt man diesen 24 Stunden in der Flüssigkeit, so verwandelt er sich in ein Haufwerk kleiner, prismatischer, das Licht grün reflectirender Krystalle. Das Natriumsalz ist in Wasser löslich, in Alkohol und Aether nicht.

**Kaliumsalz**, dem vorigen ähnlich, zeigt aber geringere Neigung zum Krystallisiren.

**Ammoniumsalz**, feine verfilzte Nadeln, welche sich schon durch bloßes Kochen der Lösung in Ammoniak und Eupitton spalten.

**Bariumsalz**,  $C_{25}H_{24}BaO_9$ , erhalten durch Eintragen von krystallisirter Eupittonsäure in eine ammoniakalische Chlorbariumlösung. Schöne Nadeln.

Auch das Strontium-, Calcium-, Kupfer-, Nickel- und Cobaltsalz bilden hübsche, schwer lösliche, dunkelblaue Krystallnadeln. Sie entstehen wie das Bariumsalz, indem man die Lösungen der betreffenden Metallsalze mit Ammoniak versetzt und Eupittonkrystalle einträgt. — Das Bleisalz bildet helle, röthliche Nadeln, das Zinksalz ist ein schwach krystallinischer Niederschlag. Ein Silbersalz hat sich auf analoge Weise nicht erhalten lassen.

**Jodverbindung**,  $C_{25}H_{26}O_9J_4$ , scheidet sich in Form brauner, glänzender Prismen aus, wenn man eine Lösung von Eupitton in Eisessig in der Kälte mit concentrirter, alkoholischer Jodlösung versetzt. Entwickelt bei  $100^\circ$  Joddämpfe.

**Methyläther**,  $C_{25}H_{24}(CH_3)_2O_9$ , entsteht durch drei- bis vierstündiges Erhitzen von eupittonsaurem Natrium mit einem Ueberschuß von Jodmethyl auf  $100^\circ$ . Goldgelbe Nadeln. Schmelzpunkt  $242^\circ$ .

**Aethyläther**. Darstellung und Eigenschaften denen des vorigen ähnlich. Schmelzpunkt  $201$  bis  $202^\circ$ .

**Acetylverbindung**,  $C_{25}H_{24}(C_2H_3O)_2O_9$ , am besten erhalten durch Behandlung von eupittonsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid. Bildet, aus Alkohol krystallisirt, schöne, gelbe Nadeln, welche unter Zersetzung bei etwa  $265^\circ$  schmelzen, indem violette Dämpfe entwickelt werden. — Die alkoholische Lösung hat einen eigenthümlich bitteren Geschmack. — Durch Alkalien wird die Verbindung leicht unter Bildung von Pittakall zersetzt.

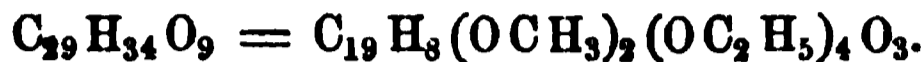
**Benzoylverbindung**,  $C_{25}H_{24}(C_7H_5O)_2O_9$ , erhalten durch Zusammenschmelzen von eupittonsaurem Natrium und Benzoesäureanhydrid. Gelbes, in

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. d. chem. Großgew. 1880, 162.

Alkohol fast unlösliches, in Chloroform leichter lösliches Pulver. Es wird aus der letzteren Lösung auf Zusatz von Alkohol in kleinen, goldgelben Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 232°.

Durch Einwirkung von Salzsäure wird das Cupitton total zerlegt, unter Bildung von Pyrogallussäure. — Mit Wasser auf 260 bis 270° erhitzt, liefert es neben einer in Nadeln krystallisirenden Substanz, Pyrogallussäuredimethyläther.

### Homologes Cupitton,



Dieser Körper entsteht in ganz analoger Weise wie das Cupitton, aus einer Mischung von Pyrogallussäurediäthyläther und Methylpyrogallussäuredimethyläther. Er bildet kleine, ziegelrothe Prismen. Wie das Cupitton giebt er mit alkoholischem Ammoniak auf 150 bis 160° erhitzt, ein Triamin, dessen Salze blaue Farbstoffe sind. Seine Zusammensetzung entspricht ohne Zweifel der Formel



### Cedret, Cörlignon.

An die hier besprochenen Verbindungen schließt sich ein Körper an, dessen chemische Constitution ihm zwar eine andere Stelle anweisen möchte, dessen Ursprung es aber berechtigt erscheinen läßt, ihn an dieser Stelle zu besprechen. Derselbe wurde, wie das Pittakall, von Reichenbach im Jahre 1836 bei seinen umfassenden Arbeiten über den Holztheer entdeckt und mit dem Namen Cedret belegt (von cedrium, Theerwasser und roth, Netz, weil er netzartig angeordnete Krystallaggregate bildet). — Lange Zeit nicht beachtet, wurde er um das Jahr 1870 von Lettenmeyer bei der Fabrication des Holzessigs von Neuem beobachtet und bald darauf durch C. Liebermann<sup>1)</sup> einer sehr eingehenden Untersuchung unterworfen, aus welcher die Constitution der Verbindung klar hervorging. Liebermann, welcher die Identität derselben mit Reichenbach's Cedret nicht sogleich erkannte, belegte sie mit dem Namen Cörlignon (derselbe soll seine blaue Farbe, seinen Ursprung aus den Destillationsproducten des Holzes und seinen Chinoncharakter (s. unten) zum Ausdruck bringen). — A. W. Hofmann<sup>2)</sup> endlich gelang es, die Bildungsweise des Körpers aufzuklären, indem er den von ihm im Buchenholztheer aufgefundenen Pyrogallussäuredimethyläther als die Muttersubstanz des Cedrets erkannte.

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 169, 221. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1874, 78; 1875, 66; 1878 329. S. ferner Liebermann Ber. d. d. Chem. Ges. 1875, 69.

Die Bildung des Gedrirets bei der Bereitung des Holzeffigs, wie sie in der Lettenmeyer'schen Fabrik beobachtet wurde, beschreibt Liebermann folgendermaßen:

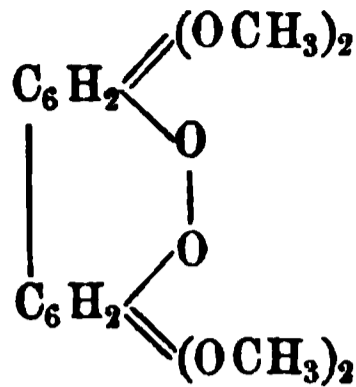
Die aus der Destillation von Buchen- oder Birkenholz erhaltene saure, wässerige Schicht wird zuerst von dem gleichzeitig entstehenden Theer durch Abheben getrennt und dann mit Kalk neutralisirt. Ein hierbei entstehender brauner Niederschlag, sowie der überschüssige feste Kalk wird abfiltrirt und aus dem Filtrat durch Destillation der Methylalkohol gewonnen, der dann für sich weiterer Reinigung unterliegt. Die rohe essigsäure Kalklösung wird, nachdem von Neuem ein brauner Absatz entfernt ist, zur Trockne gebracht und der Rückstand nach Zusatz einer äquivalenten Menge Salzsäure aus einer eisernen Retorte über freiem Feuer destillirt. Die übergehende „rohe Essigsäure“ wird, mit geringen Mengen einer Lösung von saurem chromsaurem Kali versetzt, in großen Rufen sich selbst überlassen, wobei sich zuerst an der Oberfläche, dann am Boden Cörolignon absetzt. — Die ersten drei Viertel des Destillates sind säurereicher und reiner, der Cörolignon bildende Körper ist hauptsächlich im letzten Viertel enthalten. Als nach den neuen Erfahrungen der Betrieb des Destillationsapparates mit Dampf versucht wurde, verminderte sich das Auftreten des Cörolignons bedeutend. Lettenmeyer schätzt die Menge des bei directer Feuerung gebildeten rohen Cörolignons auf etwa 1 Pfund für je 10 Centner Säure.

Zur Reindarstellung des Cörolignons, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist, wird das rohe Product kalt oder bei einer 30° nicht bedeutend überschreitenden Temperatur in Phenol gelöst. Die dickflüssige Lösung läßt sich durch ein gewöhnliches Faltenfilter filtriren. Auf Zusatz von Alkohol oder Aether scheidet das Filtrat dunkel stahlblaue, glänzende Krystallnadeln aus, welche zur Entfernung von Phenol wiederholt mit Alkohol ausgekocht werden und dann das reine Cörolignon darstellen.

Hofmann erhielt das Cörolignon zuerst aus einem sauren Oele, welches unter den letzten Producten der Destillation des Buchenholztheeröls aufgefunden worden war durch Oxydation mit chromsaurem Kalium. Später fand er in dem Dimethyläther der Pyrogallussäure diejenige Verbindung, welchem das Cörolignon in diesem Falle seinen Ursprung verdankt. Dieser Aether läßt sich durch die verschiedensten Oxydationsmittel, wie Kaliumchromat, Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure und Eisenchlorid, nicht aber durch den Sauerstoff der Luft, und selbst nicht durch Ozon in Cörolignon verwandeln. Am besten gelingt der Versuch durch Behandeln einer Lösung des Aethers in Eisessig mit Kaliumbichromat. Die Mischung erwärmt sich, und schon nach einigen Augenblicken erfüllt sich die Flüssigkeit mit schönen Nadeln von Cörolignon. Man kann auch den Dimethyläther in Natronlauge lösen, die Lösung mit einem Ueberschuß von Kaliumbichromat mischen, zum Sieden erhitzen und Salzsäure hinzusetzen. Die Flüssigkeit gesteht alsdann zu einer rothbraunen Masse verfilzter Nadeln.

Das Cörolignon bildet schöne Nadeln, welche im durchfallenden Lichte dunkel rothbraun erscheinen, das auffallende aber prachtvoll stahlblau reflectiren. Seine Zusammensetzung ist  $C_{16}H_{16}O_6$ . Es ist kein Farbstoff und färbt die Fasern weder

direct, noch unter Mitwirkung von Beizen. Es ist ein chinonartiges Derivat des Diphenyls, und seine Constitution wird durch die Formel



ausgedrückt. Wie bereits S. 568 ausgeführt wurde, leitet es sich vom Hexa-oxydiphenyl ab, indem 4 Hydroxylwasserstoffatome desselben methyliert werden, und zwei Hydroxylgruppen durch Oxydation unter Verlust ihrer Wasserstoffatome zu der Chinongruppe — O — O — zusammentreten. — Auch die Bildung des Cörolignons aus dem Dimethyläther der Pyragallussäure wurde bereits an der angegebenen Stelle formulirt.

Die am meisten charakteristische Reaction des Cörolignons ist die prachtvoll kobaltblumenblaue Lösung, welche es mit concentrirter Schwefelsäure bildet. Diese Färbung ist so intensiv, daß die kleinsten Stäubchen der Verbindung mittelst derselben erkannt werden können. Wasser fällt nicht die unveränderte Verbindung; vielmehr färbt sich bei größerem Zusätze, und in Folge davon eintretender Erwärmung die Flüssigkeit intensiv roth, und auf Zusatz von mehr Wasser wird ein brauner Niederschlag gefällt.

Alkalien zersetzen das Cörolignon ziemlich leicht; Reductionsmittel führen es in Hydrocörolignon über. Schwache Oxydationsmittel sind ohne Einwirkung, stärkere zerstören es.

Hydrocörolignon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$ , wird durch fast alle Reductionsmittel aus Cörolignon erhalten. Am besten, indem man Schwefelwasserstoff durch in kochendem Wasser suspendirtes Cörolignon leitet, oder durch Einwirkung einer kochenden Mischung von Salzsäure und Zinkstaub auf Cörolignon. In beiden Fällen entfärbt sich dieses, ohne sich aufzulösen, bald und vollständig, man braucht nur den Rückstand mit Wasser gut auszuwaschen, in kochendem Alkohol aufzunehmen und aus diesem die beim Erkalten ausfallenden Krystalle mehrmals umzukrystallisiren, um die Verbindung rein zu haben. — Auch durch Einwirkung von Alkali auf Cörolignon wird unter gewissen Umständen Hydrocörolignon gebildet.

Das Hydrocörolignon ist in kalten Lösungsmitteln wenig, in kochenden stärker löslich. Es schmilzt bei ca  $190^\circ$ . In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, beim Erwärmen geht diese, wie die des Cörolignons, in Fuchsinroth über.

Das Hydrocörolignon steht zum Cörolignon in derselben Beziehung wie Hydrochinon zum Chinon. Alle Oxydationsmittel führen es sofort in Cörolignon über. Fügt man z. B. zu einer alkoholischen Lösung von Hydrocörolignon einen Tropfen Eisenchloridlösung, so entsteht sofort eine intensiv rothbraune Färbung, ähnlich der des Eisensrhodanids. Gleich darauf schillert die Flüssigkeit violett und seidenartig durch Ausscheidung hübscher, mit bloßem Auge sichtbarer Nadeln von Cörolignon.

Das Hydrocörolignon fungirt als zweiatomiges Phenol:

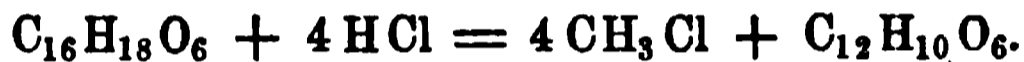
Natriumverbindung,  $C_{16}H_{16}Na_2O_6$ , wird durch Fällung einer heißen alkoholischen Hydrocörolignonlösung durch Natriumalkoholat in gelben Flocken gefällt. Sie wird durch Wasser sofort zersetzt.

Kaliumverbindung,  $C_{16}H_{16}K_2O_6$ , der vorigen ähnlich.

Acetylderivat,  $C_{16}H_{16}(C_2H_3O)_2O_6$ , durch mehrstündiges Erhitzen von Hydrocörolignon mit Essigsäureanhydrid auf  $170^\circ$  erhalten. Krystallisirt aus kochendem Alkohol oder Eisessig in kleinen, farblosen Säulen. Der Schmelzpunkt liegt zwischen  $217$  und  $225^\circ$ . Cörolignon giebt mit Essigsäureanhydrid dieselbe Verbindung, indem ein Theil des Körpers auf Kosten des anderen, welcher oxydirt wird, reducirt wird.

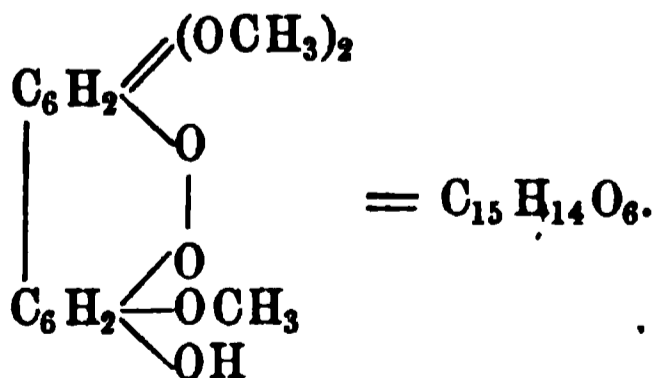
Benzoylverbindung,  $C_{16}H_{16}(C_7H_5O)_2O_6$ , am leichtesten durch Erhitzen des Hydrocörolignons mit Benzoësäureanhydrid auf  $150^\circ$ . Krystallisirt aus Eisessig in farblosen, stark glänzenden, der Benzoësäure ähnlichen, plattgedrückten Nadeln. Schmelzpunkt  $244^\circ$ .

Das Hydrocörolignon wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf  $180$  bis  $200^\circ$  in Chlormethyl und Hexaorydiphenyl gespalten:



Das Hexaorydiphenyl ist in dem Reactionsproducte als krystallinische Masse enthalten. Es wird von der Salzsäure rasch abfiltrirt, oberflächlich mit Wasser abgespritzt, schnell auf unglasirtem Porcellan abgetropft und aus möglichst wenig kochendem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten geseht die Flüssigkeit zu einer Masse wohl ausgebildeter, lebhaft silberglänzender Blätter von Hexaorydiphenyl, die oft rosettenartig gruppirt sind und beim Abfiltriren sich zu einer, der Silberfolie gleichenden Masse zusammenlegen. Die Eigenschaften der Verbindung wurden bereits S. 569 angegeben.

Behandelt man Cörolignon oder Hydrocörolignon mit concentrirter Schwefelsäure, so entstehen je nach den Umständen verschiedene Verbindungen, welche allem Anscheine nach als Zwischenstufen zwischen dem Cörolignon und dem Hexaorydiphenyl zu betrachten sind, indem die Methylgruppen theilweise durch Wasserstoff ersetzt sind. Dieselben sind sehr leicht veränderlich. Eine von ihnen entspricht der Formel:



E. Fischer <sup>1)</sup> stellte übrigens durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Cörolignon einen Körper  $C_{15}H_{16}O_6$  dar; nach der Formel könnte derselbe

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 158.

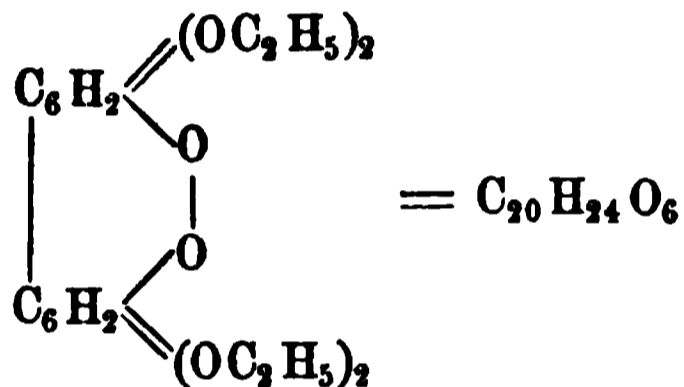


die Hydroverbindung des vorigen sein. Er besitzt saure Eigenschaften und bildet z. B. ein Kaliumsalz von der Formel  $C_{15}H_{14}K_2O_6 + 2H_2O$ .

Eine Anzahl von Substitutionsproducten des Hydrocöbrulignons stellte Gayducl<sup>1)</sup> dar. Es stellte sich heraus, daß dabei stets, wie bei den übrigen Diphenylderivaten, eine gerade Anzahl von Wasserstoffatomen substituiert wird, es entsteht z. B. Dichlorhydrocöbrulignon,  $C_{12}H_2Cl_2(OCH_3)_4(OH)_2$ .

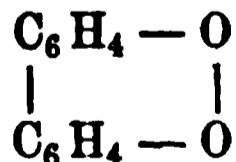
## Homologes Cediret.

Ganz analog der Darstellung des Cedirets aus dem Dimethyläther der Pyrogallussäure erhielt Hofmann<sup>2)</sup> eine homologe Verbindung, das Cediret der Aethylreihe durch Oxidation des Diäthyläthers der Pyrogallussäure mittelst Kaliumbichromat in eisessigsaurer Lösung. Der Körper, dessen Zusammensetzung und Constitution der Formel



entspricht, gleicht in seinen Eigenschaften vollkommen dem Cöbrulignon. Er löst sich, wie dieses in concentrirter Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe, und giebt mit Reductionsmitteln ein Hydrocöbrulignon  $C_{20}H_{26}O_6$ , welches durch Oxidation ebenso leicht wieder in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt wird.

In Beziehung zu dem Cöbrulignon stehen ferner Verbindungen, welche Magatti<sup>3)</sup> durch Oxidation der Substitutionsproducte des bei 270° schmelzenden Diphenols (S. 568) erhielt. Aus dem Tetrabromdiphenol,  $C_{12}H_6Br_4O_2$  und aus dem Tetrachlordiphenol,  $C_{12}H_6Cl_4O_2$  erhielt er die Verbindungen  $C_{12}H_4Br_4O_2$  und  $C_{12}H_4Cl_4O_2$ . Auch aus dem Diphenol selbst erhielt er eine dem Cediret ähnliche Verbindung, welche aber bisher nicht im reinen Zustande dargestellt wurde. Nach Magatti wäre diese „das einfachste Cediret“:



und die gebromte und gechlorte Verbindung dessen Substitutionsproducte:



<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 928. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 801. —

<sup>3)</sup> Ibid. 1879, 1860; 1880, 224.

Dies setzt allerdings für das Diphenol nicht die oben angenommene, sondern die symmetrische Constitution  $C_6H_4.OH - C_6H_4.OH$  voraus. — Analog den angeführten geschloren und gebromten Verbindungen scheint ein jodhaltiger Körper constituirt zu sein, welchen Lautemann<sup>1)</sup> als Zersetzungproduct der Trijodsalicylsäure und des Trijodphenols erhielt. Rämmerer und Benzinger<sup>2)</sup> stellten denselben kürzlich dar, indem sie Phenol durch Einwirkung von in Jod-

kalium gelöstem Jod in  $\begin{array}{c} C_6H_3J.OH \\ | \\ C_6H_3J.OH \end{array}$  überführten, und diesen farblosen Körper mit kohlensaurem Natrium und Jod erwärmten.

---

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 120, 137; s. auch Retulé, ibid. 131, 221. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 557.

---

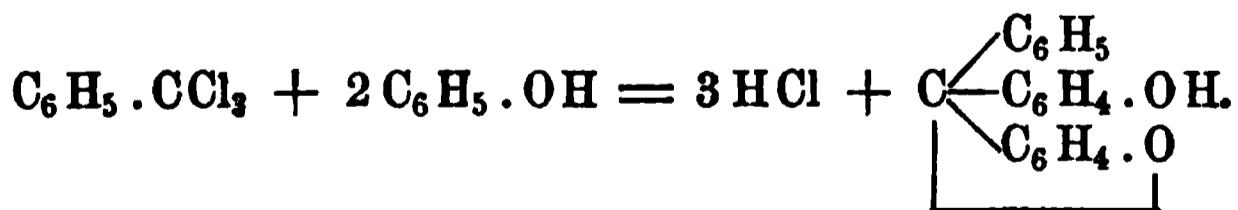
## Condensationsproducte aus Benzotrichlorid und Phenolen.

---

Wie wir sahen, besitzt das Benzotrichlorid die Fähigkeit, sich mit tertiären aromatischen Aminen zu verbinden. Die Producte der Condensation sind grüne Farbstoffe, unter denen das Malachitgrün den wichtigsten Platz einnimmt. Ganz ähnlich nun verhält sich Benzotrichlorid zu Phenolen, und es entstehen so Verbindungen, welche als die sauren oder phenolartigen Analogen des Malachitgrüns bezeichnet werden können. Auch sie haben den Charakter von Farbstoffen, aber sie sind nicht grün, sondern sie zeigen entschiedene Aehnlichkeit mit der Rosolsäure.

Die erste Beobachtung dieser Farbstoffe rührt von Döbner<sup>1)</sup> her, der sie fast gleichzeitig mit dem Malachitgrün entdeckte. Sie scheinen nicht ohne Bedeutung zu sein, da die Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation ihre Darstellung patentirt hat<sup>2)</sup>. Erst in neuester Zeit ist eine nähere Untersuchung eines dieser Farbstoffe durch Döbner<sup>3)</sup> mitgetheilt worden. Dieselbe bezieht sich auf das Reactionsproduct von Benzotrichlorid und gewöhnlichem Phenol, und sie hat die vollkommene Analogie der in Frage kommenden Farbstoffe mit dem Malachitgrün außer Zweifel gestellt.

Döbner nennt den aus Benzotrichlorid und Phenol entstehenden Körper Benzaurin, um zugleich seinen Ursprung und seine Aehnlichkeit mit dem Urin anzudeuten. Während das Malachitgrün sich von einem methylyrten Diamidotriphenylmethan ableitet, ist das Benzaurin das Carbinol eines Diorthotriphenylmethans, resp. dessen Anhydrid, und seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Alle Phenole lassen sich so durch directes Vermischen mit Benzotrichlorid und gelindes Erwärmen in Farbstoffe überführen. Die aus Naphthol entstandenen zeigen, ebenso wie die mit dem gewöhnlichen Phenol bereiteten, ein dem Urin sehr

---

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1236. — <sup>2)</sup> Chem. Industrie 1879, 166. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 1462.

ähnliches Verhalten, während die aus Resorcin dargestellten dem Fluorescein nahe stehen und mit Brom, ebenso wie die letzteren, orange oder roth gefärbte Substitutionsproducte liefern.

## Benzaurin.

Zur Darstellung dieses Farbstoffs wird 1 Mol. Benzotrichlorid mit 2 Mol. wasserfreiem Phenol in einer Schale vermischt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach wenigen Augenblicken beginnt unter Rothfärbung der Masse eine äußerst energische Salzsäureentwicklung. Die Reaction geht dann ohne Wärmezufuhr von selbst weiter und wird schließlich durch Erwärmen auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung zu Ende geführt.

Die Masse nimmt dabei eine stets dunklere Färbung und dickere Consistenz an und ist schließlich in ein tief dunkelrothes Harz von charakteristischem Cantharidenglanz verwandelt, welches beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. Es hat in diesem Zustande vollkommen das Aussehen der rohen Rosolsäure. Zur Reinigung wird zunächst das unveränderte Phenol durch Behandlung mit Wasserdampf entfernt (es destillirt mit diesem ab), sodann das Product wiederholt mit saurem schwefligsaurem Alkali in der Wärme behandelt. Es bleibt schließlich ein sehr blaß gefärbtes, fadenziehendes Harz zurück, während der gereinigte Farbstoff aus der Lösung durch Erhitzen mit Salzsäure in Form harter, metallglänzender rother Krusten abgeschieden wird. Derselbe ist wenig löslich in Wasser, unter welchem er in der Hitze schmilzt; er ist in Alkohol und Aether mit gelber Farbe leicht löslich, ebenso in Eisessig, schwieriger in Benzol. In Alkalien löst er sich mit violettrother Farbe, welche aber beim Stehen an der Luft verschwindet. Säuren fällen ihn in hellrothen Flocken wieder aus. Der Körper schmilzt wenig über 100° und zerfällt sich bei höherer Temperatur. — Im krystallisirten Zustande ist er nicht zu erhalten. — Er verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien und kann durch die Natriumbisulfitverbindung gereinigt werden.

Die Lösung des freien Farbstoffs färbt die Faser goldgelb; die violetten alkalischen Lösungen sind dagegen zum Färben nicht zu brauchen.



Wird die goldgelbe, alkoholische Lösung des Farbstoffs längere Zeit mit Zink und Salzsäure erwärmt, so wird sie schließlich ganz entfärbt. Das Reductionsproduct hinterbleibt nach dem Abdampfen des Alkohols als ein in Wasser unlöslicher, krystallinischer Körper, welcher durch Wasser von dem gebildeten Chlorzink getrennt wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus stark verdünntem Weingeist gereinigt, bildet derselbe prachtvoll glänzende, schwach gelb gefärbte Nadeln, welche in kaltem Wasser unlöslich, in heißem schwer, in Alkohol, Aether und Eisessig leichtlöslich sind. Schmelzpunkt 161°.

Die Leukoverbindung zeigt die Eigenschaften eines Phenols, indem sie sich in

Alkalien löst und durch Säuren unverändert wieder abgeschieden wird. Sie entsteht jedenfalls aus dem Farbstoff nach der Gleichung:



Erhitzt man sie über ihren Schmelzpunkt an der Luft, so färbt sie sich allmählig röthlich und löst sich dann mit der dem Benzaurin eigenthümlichen Farbe in Alkalien. Oxydationsmittel, wie Kaliumbichromat in essigsaurer Lösung, bewirken ebenfalls, aber sehr unvollkommen die Rückbildung des Farbstoffs. Ferrichromkalium giebt ein anderes Oxydationsproduct.

Das Leukobenzaurin wird sich voraussichtlich auch, analog der Leukobase des Malachitgrüns, durch Einwirkung von Benzaldehyd oder Benzalchlorid auf Phenol erhalten lassen.

Erwärmt man das Benzaurin mit Essigsäureanhydrid, so verschwindet bald die rothe Färbung, und nach Zerlegen des überschüssigen Essigsäureanhydrides durch Erhitzen mit Wasser scheidet sich ein farbloser, krystallinischer Körper ab. Derselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, und Benzol und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in großen, rhomboëdrischen Krystallen.

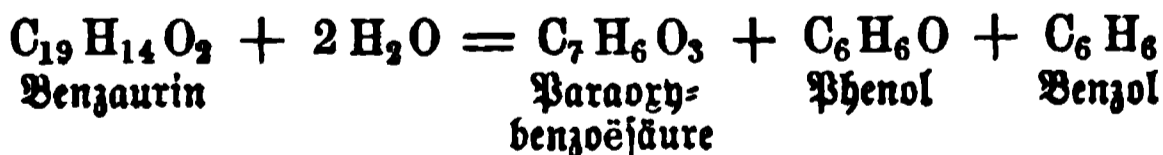
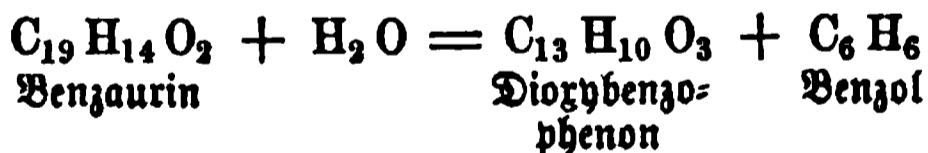
Der Körper ist ein Additionsproduct von Benzaurin und Essigsäureanhydrid:



Er schmilzt bei 119°. Kochendes Wasser verändert ihn nicht, auch Alkalien sind in der Kälte ohne Einwirkung. Durch längeres Erhitzen mit Alkalien wird die Verbindung in Essigsäure und Benzaurin gespalten; alkoholisches Kali bewirkt die Zersetzung leichter, concentrirte Schwefelsäure führt sie sofort herbei.

Aurin und Rosolsäure bilden mit Essigsäure ganz ähnliche Additionsproducte (S. 768). Die Constitution der hier beschriebenen ist jedenfalls der der entsprechenden Aurinverbindung analog.

Wird das Benzaurin mit Kali geschmolzen, so entsteht Benzol, Diorybenzophenon, Paraorybenzoësäure und Phenol. Diese Producte entsprechen zwei verschiedenen Spaltungsprocessen:



Das bei diesem Proceß gebildete Diorybenzophenon ist identisch mit demjenigen von Städ el und Gail, welches auch als Spaltungsproduct des Aurins (S. 769) und des Phenolphtaleins (S. 797) beobachtet worden ist. Seine Bildung ist mit der angenommenen Constitution des Benzaurins in bester Uebereinstimmung.

Hiernach ist es wohl kaum zweifelhaft, daß das Benzaurin mit demjenigen Körper identisch ist, welchen Gräbe und Caro aus Monoorybenzophenon durch Behandeln mit Phosphorchlorid und Einwirkung der gebildeten Chlorverbindung auf Phenol erhalten haben (s. S. 770).

## Verbindung aus Benzotrichlorid und Resorcin.

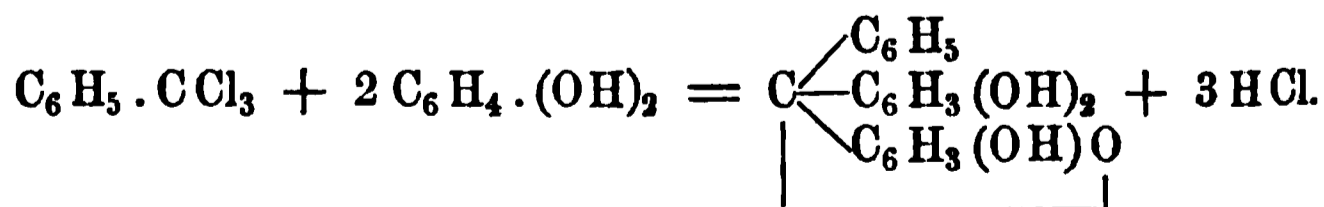
Nach der oben angezogenen Patentbeschreibung geschieht die Darstellung dieses Farbstoffes, indem man 6 Thle. Resorcin mit 5 Thln. Benzotrichlorid in emaillirten Gefäßen mehrere Stunden auf 100 bis 120° erhitzt. Die Schmelze wird zur Reinigung mit Wasser ausgekocht und bildet einen dem Fluorescein ähnlichen Körper, fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und verdünnten Alkalien. Die alkalische Lösung giebt beim Verdünnen mit Wasser eine schwach fluorescirende Flüssigkeit, welche Wolle und Seide direct gelb färbt. — Wird dieses Product in Eisessig vertheilt und mit einer Lösung von Brom in Eisessig versetzt, die stark essigsaure Lösung darauf in Wasser gegossen, das ausgeschiedene gebromte Product mit Wasser gewaschen, in Alkalien gelöst und dann in der bei der Fabrication des Cochin üblichen Weise gereinigt, so erhält man einen dem Cochin in jeder Weise ähnlichen Farbstoff.

Ganz kürzlich hat Döbner<sup>1)</sup> auch den aus Benzotrichlorid und Resorcin entstehenden Farbstoff näher untersucht. Er beschreibt seine Darstellung folgendermaßen:

1 Mol. Benzotrichlorid wird mit 2 Mol. Resorcin gemischt und gelinde erwärmt. Die hierdurch eingeleitete Salzsäureentwicklung schreitet ohne weitere Wärmezufuhr von selbst weiter. Durch mehrstündiges Erwärmen im Paraffinbade auf 180 bis 190° wird die Reaction zu Ende geführt. Die tief rothbraune, metallisch glänzende Masse erstarrt beim Erkalten. Sie wird zur Entfernung von unverändertem Resorcin mit Wasser aufgekocht, darauf mit verdünnter Natronlauge behandelt, worin sich alles, bis auf einen geringen Rückstand, mit gelbbrauner Farbe löst. Aus der alkalischen Lösung scheidet Essigsäure einen reichlichen gelben, krystallinischen Niederschlag ab, welcher mit Wasser ausgewaschen und sodann aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig wiederholt umkrystallisirt wird. Man erhält so große, regelmäßig ausgebildete Prismen, die im durchfallenden Lichte gelb, im reflectirten violettroth erscheinen. — Die Ausbeute bei diesem Proceß ist eine sehr gute.

Die im Vacuum oder bei 100° getrocknete Verbindung hat die Zusammensetzung  $C_{38}H_{30}O_9$ ; beim Erhitzen auf 130° verliert sie Wasser und verwandelt sich in  $C_{38}H_{26}O_7$ . — Bei 200° erleidet sie tiefer greifende Zersetzung.

Döbner bezeichnet den Farbstoff aus Benzotrichlorid und Resorcin mit dem Namen Resorcinbenzein. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Körpers entspricht der Formel  $2 C_{19}H_{14}O_4 + H_2O$ , und seine Bildung der Gleichung:



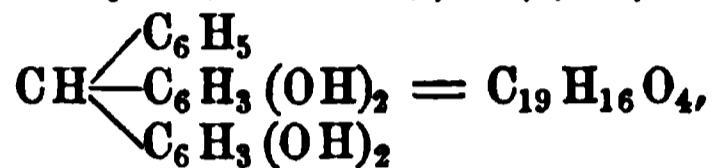
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 610.

Beim Erhitzen auf  $130^{\circ}$  würde dann unter Austritt von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol.  $C_{19}H_{14}O_4$  der Körper  $C_{38}H_{26}O_7$  gebildet:



Während die aus der alkalischen Lösung durch eine Säure gefällte Verbindung in Alkohol reichlich löslich ist, löst sich die krystallisirte Substanz darin sehr wenig, weit leichter dagegen bei Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure. Die Lösung besitzt eine gelbrothe Farbe, fluorescirt im verdünnten Zustande ähnlich wie Fluorescein und färbt die Faser gelb. Beim raschen Erkalten der alkoholischen sauren Lösung erhält man concentrisch gruppirte, gelbe Nadeln, bei langsamem Erkalten die bereits erwähnten Prismen. In Wasser, Aether, Benzol ist der Körper unlöslich.

Leukoresorcinbenzeïn, Tetraoxytriphenylmethan,



wird aus dem Resorcinbenzeïn genau wie die Leukoverbindung des Benzaurins aus diesem dargestellt. Auch durch Erhitzen der alkalischen Lösung des Resorcinbenzeïns mit Zinkstaub kann es erhalten werden. Es krystallisirt in zolllangen, farblosen Nadeln, wenn man seine alkoholische Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. — Die Bildung des Körpers erfolgt nach der Gleichung:



Das Leuko- oder Hydroresorcinbenzeïn schmilzt bei  $171^{\circ}$ . Es ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Eisessig leicht löslich. In Alkalien löst es sich farblos und wird durch Säuren wieder abgeschieden. Oxydationsmittel, auch der Sauerstoff der Luft, führen es wieder in den Farbstoff über.

Tetrabromresorcinbenzeïn,  $C_{19}H_{10}Br_4O_4$ , besitzt die täuschendste Aehnlichkeit mit dem Eosin (s. d.). Läßt man zu der alkoholischen Lösung des Resorcinbenzeïns Bromdampf treten, so scheidet sich alsbald ein feurig rothes Pulver ab. Das durch directen Zusatz von Brom zu der Lösung erhaltene Bromproduct ist kein einheitlicher Körper. Dagegen erhält man ein einheitliches Product, wenn man die der Formel entsprechende Menge Brom, in Eisessig gelöst, zu der Lösung des Resorcinbenzeïns in Alkohol und Eisessig zugiebt. Unter Wärmeentwicklung findet die Ausscheidung der rothen Bromverbindung statt; durch Wasserzusatz wird dieselbe vollendet.

Das Tetrabromresorcinbenzeïn ist in Wasser unlöslich und auch in den übrigen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Es läßt sich nicht in gut krystallisirter Form erhalten. Auch die Salze sind weniger charakteristisch als die des Eosins. Die Alkalisalze sind schwer löslich in Wasser, leicht löslich mit granatrother Farbe in Alkohol. Die Lösung zeigt schwächere Fluorescenz als die des Eosins. Wolle und Seide färbt es echt, dem letzteren Farbstoff ähnlich. Auch das Spectrum kommt dem des Eosins sehr nahe.

Eine Acetverbindung, entsprechend der des Benzaurins, scheint das Resorcinbenzeïn nicht zu bilden. Auch darin unterscheidet sich der Körper von dem letzteren, daß er mit Alkalibisulfiten sich nicht verbindet.

## Condensationsproducte von Phenolen mit mehrbasischen organischen Säuren.

---

Unter den von Baeyer entdeckten Verbindungen, welche aus der Vereinigung mehrbasischer Säuren mit Phenolen unter Austritt von Wasser hervorgehen (S. 450 ff.) sind verschiedene, welche hervorragende Eigenschaften als Farbstoffe besitzen. Weit aus die wichtigste dieser Verbindungen ist das Fluorescein. Seine Derivate erregten sogleich bei ihrer Entdeckung die Aufmerksamkeit der Farbentechniker und forderten zu Versuchen einer praktischen Verwerthung auf. Diese gaben alsbald ein günstiges Resultat. Die Schwierigkeiten, welche sich der Beschaffung der Rohmaterialien anfangs entgegenstellten, wurden überwunden und in Kurzem entstand ein neuer Industriezweig, dessen Producte sich bereits einen würdigen Platz unter den künstlichen Farbstoffen erworben haben.

Das Fluorescein gehört zu denjenigen Condensationsproducten der Phenole, welche durch Einwirkung der letzteren auf die Phtalsäure entstehen, und welche von Baeyer mit dem Namen Phtaleine belegt worden sind. Wegen der überwiegenden technischen Wichtigkeit dieser Körper gegenüber den entsprechenden Verbindungen anderer Säuren wollen wir dieselben zuerst besprechen.

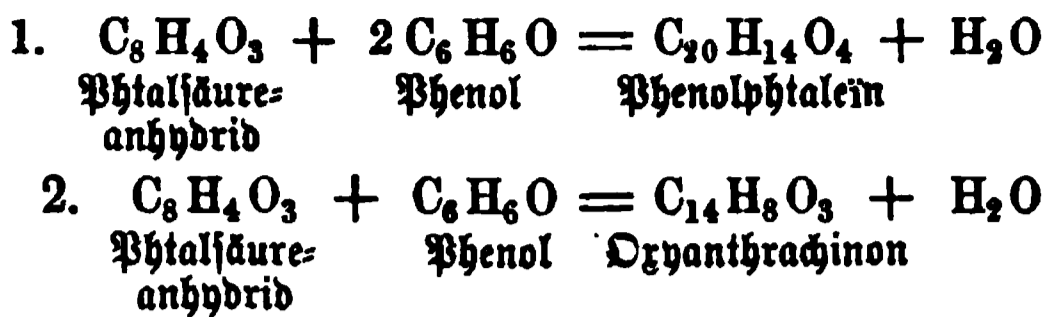
### Phtaleine<sup>1)</sup>.

Die Einwirkung der Phtalsäure auf die Phenole kann in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen. Im einen Falle tritt 1 Mol. der Säure, oder ihres Anhydrides mit 2 Mol. des Phenols zusammen, und es entsteht ein Phtalein; im anderen Falle erstreckt sich die Reaction auf 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 1 Mol. des Phenols: es wird ein Derivat des Anthrachinons gebildet. Diese beiden Vorgänge lassen sich beispielsweise durch folgende Gleichungen ausdrücken:

---

<sup>1)</sup> Allgemeines über Phtaleine: Baeyer, Ber. d. d. Chem. Ges. 1871, 457, 555, 658; Baeyer und Caro, Ibid. 1874, 968; Baeyer, Ibid. 1876, 1230; Baeyer, Liebig's Annalen, 202, 36.

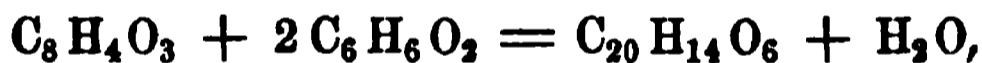




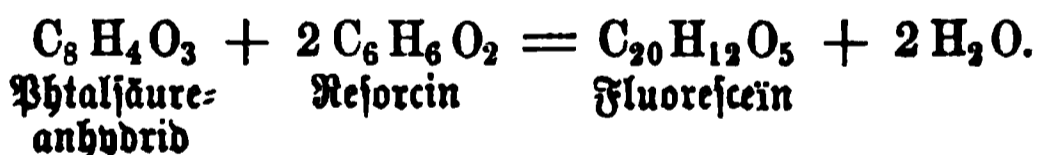
Die Bedingungen, unter denen diese Erscheinungen vor sich gehen, sind: höhere Temperatur mit oder ohne Anwendung wasserentziehender Mittel; bei mäßigem Gebrauche dieser Agentien entstehen Phtaleine, bei gesteigertem Anthrachinone. Die Phenole theilen sich indessen ihrem Verhalten nach in zwei Klassen: Resorcin und Pyrogallussäure geben schon ohne Anwendung von Schwefelsäure Phtaleine, es ist aber bisher nicht möglich gewesen, daraus Anthrachinon herzustellen; Phenol, Hydrochinon und Brenzkatechin dagegen wirken auf Phthalsäure erst nach Zusatz von Schwefelsäure ein, erzeugen aber dann je nach den Verhältnissen sowohl Phtaleine, als auch Anthrachinone.

Noch in anderer Hinsicht bieten die Reactionen zwischen der Phthalsäure und den Phenolen Verschiedenheiten dar. Bei der Bildung des Phenolphthaleins wird ein zweiter Körper,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , als Nebenproduct erhalten. Ein Vergleich seiner Formel mit der des Phenolphthaleins zeigt, daß er sich von diesem durch das Minus der Elemente des Wassers unterscheidet, und er kann daher als das Anhydrid des Phenolphthaleins betrachtet werden.

Bei der Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf die zweiatomigen Phenole werden, soweit sie bisher genau studirt sind, die eigentlichen Phtaleine gar nicht gebildet, sondern vielmehr die der obigen Phenolverbindung analogen Anhydride. So erfolgt die Bildung des Fluoresceins aus Phthalsäureanhydrid und Resorcin nicht analog der Bildung des Phenolphthaleins:



sondern im Sinne der folgenden Gleichung:



Das Fluorescein erscheint hiernach als partielles Anhydrid des Resorcinphthaleins.

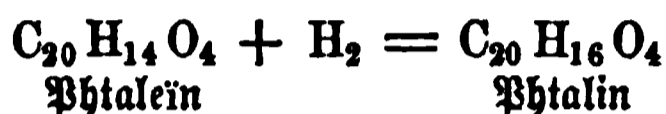
Ebenso verhält es sich mit den Phtaleinen des Hydrochinons und des Orcins. Dabei bildet das Fluorescein noch ein Hydrat, dessen empirische Zusammensetzung der angegebenen Formel eines wahren Resorcinphthaleins entspricht; die Eigenschaften dieses Körpers aber, in dem 1 Mol. Wasser nur ganz locker, ähnlich wie Krystallwasser gebunden ist, verhindern, ihn für das wirkliche Phthalein zu halten. (Uebrigens existirt auch dieses wahrscheinlich [s. u.], ist aber sehr unbeständig.)

Auch hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Farbstoffe zeigen die verschiedenen Körper dieser Gruppe bedeutende Unterschiede. Das Phthalein der Pyrogallussäure, welches den Namen Gallein erhalten hat, ist den färbenden Principien des Blau- und Rothholzes verwandt; die Derivate des Fluoresceins gelangten durch die Schönheit und Ausgiebigkeit ihrer Färbungen schnell zu industrieller Bedeutung; die Phtaleine des Phenols, des Hydrochinons und des Orcins dagegen sind farblose Körper; und doch ist Orcin dem Resorcin homolog, das Hydrochinon

sogar ihm isomer! Ob diese bedeutende Verschiedenheit allein auf Rechnung der verschiedenen Stellung geschrieben werden muß, welche die Hydroxylgruppen unter einander und in Beziehung auf die CO-Gruppen einnehmen, wird sich erst durch weitere Untersuchungen entscheiden lassen.

Unter den allgemeinen Reactionen der Phtaleine steht obenan ihre Fähigkeit, durch Aufnahme von Wasserstoff in ungefärbte Verbindungen überzugehen, welche durch Oxydation leicht wieder die ursprünglichen Verbindungen zurückbilden. Für die reducirten Körper hat Baeyer die Bezeichnung Phtaline eingeführt, welche andeutet, daß sie zu den Phtaleinen in derselben Beziehung stehen wie das gleichfalls farblose Brasilin zu seinem gefärbten Oxydationsproducte, dem Brasilein.

Dieser Reductionsproceß erfolgt z. B. beim Phenolphtalein im Sinne der folgenden Gleichung:



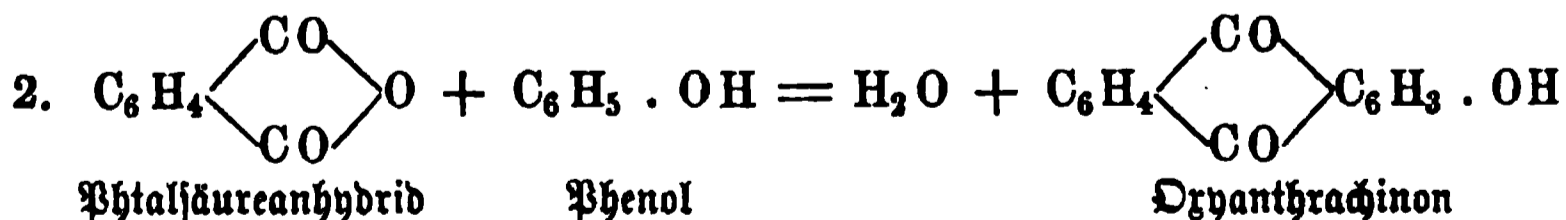
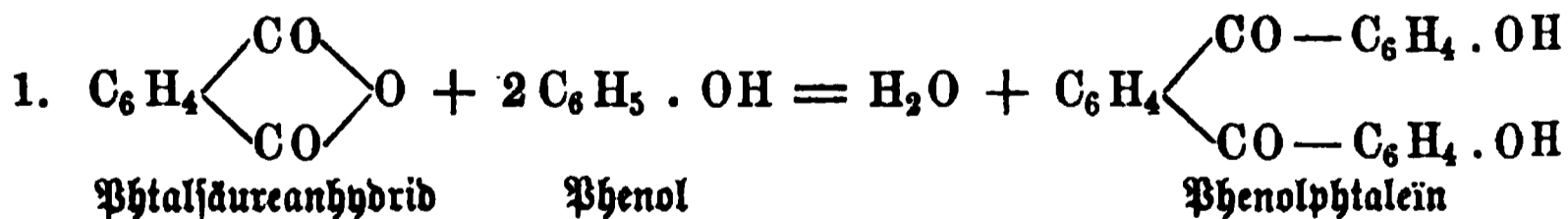
In gewissen Fällen verläuft derselbe nicht so einfach, wie weiter unten erörtert werden soll.

Ein anderes gemeinsames Merkmal der Gruppe besteht in der Neigung, besonders leicht vier Wasserstoffatome gegen substituierende Atome oder Atomgruppen auszutauschen.

Das gleiche Verhalten zeigen auch die Körper der Auringruppe, denen, wie unten gezeigt wird, die Phtaleine in ihrer Constitution nahe stehen. Uebrigens gleichen sich nicht alle Phtaleine in dieser Hinsicht (s. Orthoresolphtalein).

### Constitution der Phtaleine.

Die einfache Bildungsweise der Phtaleine und die Thatsache, daß die gleiche Reaction, welche ihre Entstehung veranlaßt, unter wenig abgeänderten Bedingungen statt ihrer Anthrachinonderivate hervorgehen läßt, führten Baeyer anfänglich zu einer Auffassung ihrer Constitution, welche ihren Ausdruck in den folgenden Bildungsgleichungen findet:

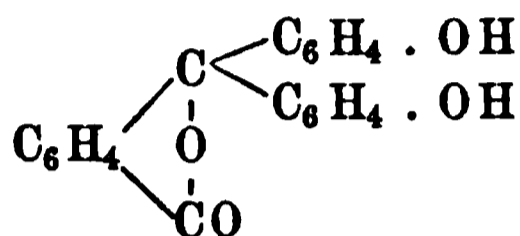


Der durch die zweite Gleichung dargestellte Vorgang dient der bereits früher vertretenen Ansicht als wichtige Stütze, welche das Anthrachinon als Doppelketon betrachtet. Die erste Gleichung läßt die Phtaleine als symmetrisch constituirte Verbindungen erscheinen, und beide zeigen denjenigen Grad von Ähnlichkeit, welcher durch die Ähnlichkeit der Vorgänge, die sie darstellen sollen, gerechtfertigt

erscheint. Nichtsdestoweniger nöthigten neuere Untersuchungen dazu, die zuerst angenommene Auffassung zu verlassen. Den ersten Zweifel an ihrer Richtigkeit erweckte das Verhalten des Phenolphtaleins beim Schmelzen mit Kali. Dabei zerfällt dasselbe in Benzoesäure und Dioxycbenzophenon:



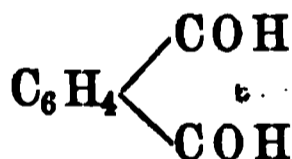
Die Bildung des letzteren Körpers war mit der symmetrischen Formel des Phenolphtaleins kaum in Einklang zu bringen. Sie schien vielmehr darauf hinzudeuten, daß in diesem Körper, und somit wohl auch in allen Phtaleinen, die beiden Phenolreste mit demselben Kohlenstoffatom in Verbindung stehen, wonach das Phenolphtalein die unsymmetrische Constitutionsformel



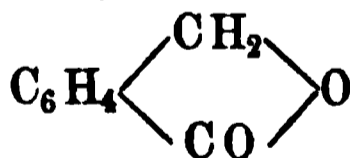
erhalten würde.

Diese Formel läßt allerdings die Analogie der Phtaleinbildung mit der Entstehung von Anthrachinonabkömmlingen weniger deutlich hervortreten als die symmetrische. Man glaubte sich anfangs um so weniger zu ihrer Annahme genöthigt, als man im Allgemeinen der Kalischmelze keine große Bedeutung für die Entscheidung von Constitutionsfragen beilegt, weil erfahrungsgemäß ihre hohe Temperatur nicht selten moleculare Umlagerungen veranlaßt. So konnte auch das aus dem Phenolphtalein gebildete Dioxycbenzophenon einer molecularen Umlagerung seine Entstehung verdanken.

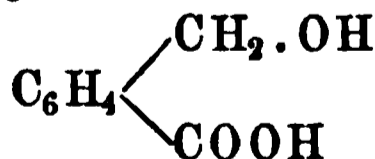
Anders gestaltete sich die Sache in Folge einer Untersuchung von Hessert<sup>1)</sup> über den sogenannten Aldehyd der Phtalsäure, dessen Constitution man bis dahin durch die Formel



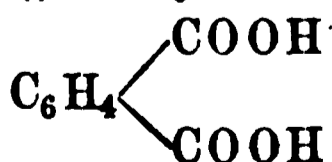
ausdrückte. Hessert zeigte, daß diese Formel unrichtig ist, und daß sie durch



zu ersetzen sei. Der fragliche Körper ist hiernach gar kein wirklicher Aldehyd, sondern vielmehr ein lactidartiges inneres Anhydrid der Säure

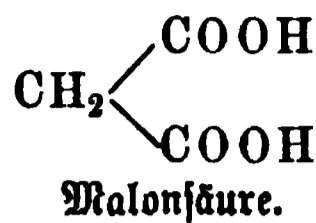
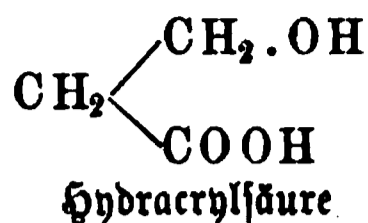


Diese letztere Verbindung steht offenbar zu der Phtalsäure



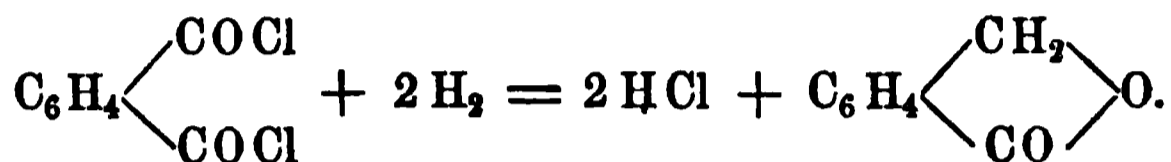
<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 1445; 1878, 237.

in einfachster Beziehung; es ist eine Oxyssäure, welche sich zur Phtalsäure verhält wie die Hydracrylsäure zur Malonsäure:



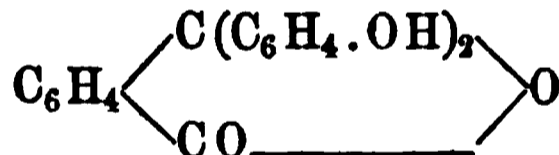
Der früher für Phtalsäurealdehyd gehaltene Körper giebt übrigens schon durch die Thatsache, daß er Silberlösungen nicht reducirt, zu erkennen, daß er in Wahrheit kein Aldehyd sei. Er erhielt, wegen seiner Beziehung zur Phtalsäure und wegen seiner lactidähnlichen Constitution den Namen Phtalid.

Das Phtalid bildet sich aus dem Chlorid der Phtalsäure durch Einwirkung von Reduktionsmitteln nach der Gleichung:

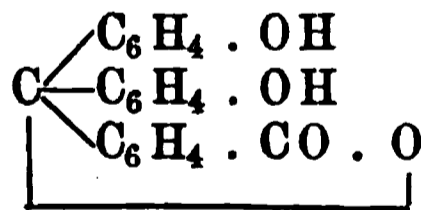


Dieser Vorgang zeigt, wie die Phtalsäure geneigt ist, bei sehr einfach verlaufenden Reactionen un symmetrisch constituirte Verbindungen zu bilden, wobei es übrigens unentschieden bleibt, ob die un symmetrische Structur etwa schon dem Phtalsäurechlorid zukommt, oder erst bei dem Uebergange des letzteren in Phtalid erzeugt wird <sup>1)</sup>.

Die geschilderten Verhältnisse legten den Gedanken nahe, daß der Vorgang der Phtaleinbildung in ähnlicher Richtung verlaufen könnte. Diese Annahme gewinnt um so mehr Wahrscheinlichkeit, als die oben angegebene un symmetrische Formel des Phenolphtaleins das letztere als ein Phtalid erscheinen läßt, in welchem die beiden Wasserstoffatome der Gruppe  $\text{CH}_2$  je durch eine Gruppe  $-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  ersetzt sind:

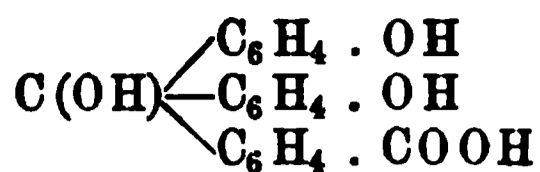


Eine genauere Betrachtung dieser Formel zeigt, daß nach derselben das Phenolphtalein als ein Triphenylmethanderivat erscheint:



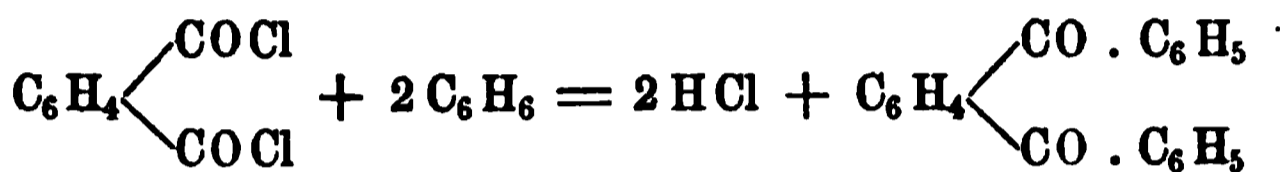
und zwar wäre es nichts anderes als das innere Anhydrid einer Dioxo-triphenylcarbinol-Carbonsäure:

<sup>1)</sup> Ganz kürzlich mitgetheilte Versuche von Gerichten machen es wahrscheinlich, daß in der That das Phtalylchlorid die un symmetrische Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CCl}_2 \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{O}$  besitzt. (Ber. d. d. Chem. Ges. 1880, 417.)

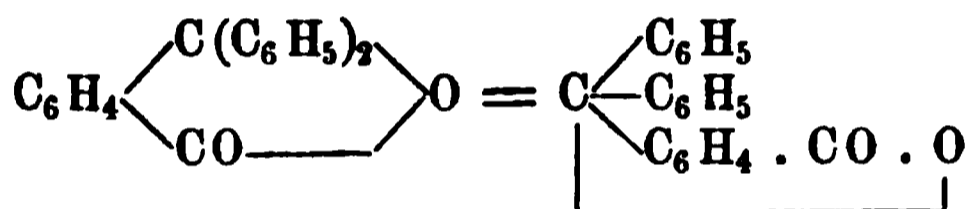


Verschiedene Versuche, die Richtigkeit dieser Auffassung direct zu prüfen, hatten nicht zum Ziele geführt; eine sichere Entscheidung aber wurde endlich auf einem indirecten Wege erzielt.

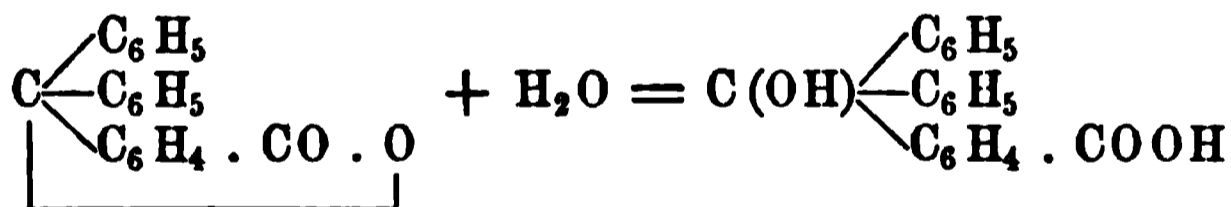
Durch Einwirkung von Benzol auf Phthalsäurechlorid bei Gegenwart von Chloraluminium hatten Friedel und Crafts<sup>1)</sup> eine Substanz erhalten, welche man als das Phtalein des Benzols betrachten kann und welche mit dem Namen Phthalophenon bezeichnet worden ist. Nach der damals allgemein angenommenen symmetrischen Structur der Phtaleine wurde eine solche auch dem Phthalophenon zugeschrieben und dessen Bildung durch die folgende Gleichung ausgedrückt:



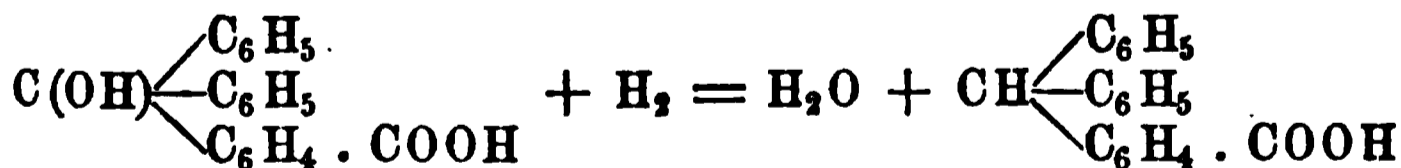
Betrachtet man aber auch das Phthalophenon als unsymmetrisch, so erscheint es als Diphenylphthalid, oder als das innere Anhydrid der Triphenylcarbinolcarbonsäure:



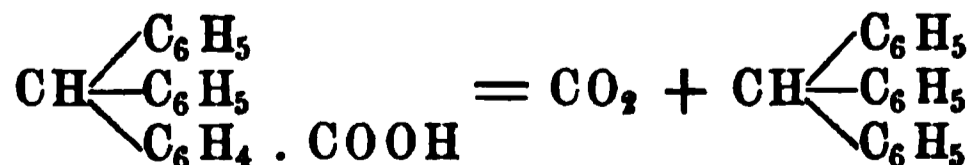
Es ließ sich nun der Nachweis führen, daß das Phthalophenon in Wirklichkeit ein Triphenylmethanderivat ist. Dasselbe nimmt nämlich durch Einwirkung von alkoholischem Kali Wasser auf und verwandelt sich in die entsprechende Carbinolcarbonsäure:



Kocht man die alkalische Lösung der letzteren mit Zinkstaub, so wird sie zu Triphenylmethancarbonsäure reducirt:

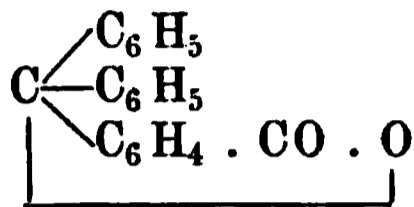


und diese zerfällt beim Erhitzen mit Barythydrat in Kohlensäure und Triphenylmethan:

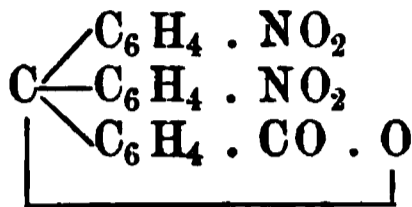


<sup>1)</sup> Compt. rend. 1877, 11. Juni.

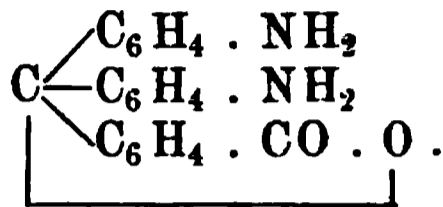
Damit ist die unsymmetrische Structur des Phtalophenons mit Sicherheit erwiesen. Dieselbe muß aber nicht nur aus Analogie auf das Phenolphtalein übertragen werden, denn es ist gelungen, letzteres durch glatte Reactionen aus dem Phtalophenon zu erhalten. Durch Einwirkung von Salpetersäure wird dieser Körper in Dinitrophthalophenon verwandelt, welches durch Reduction in die entsprechende Diamidoverbindung übergeht, und aus dieser entsteht dann durch Einwirkung von salpetriger Säure die entsprechende Dioryverbindung. Letztere aber erwies sich als identisch mit dem Phenolphtalein:



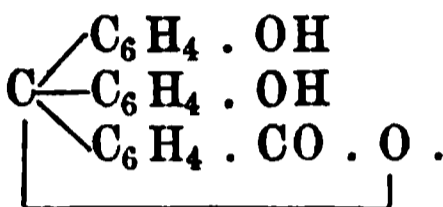
Phtalophenon,  
Diphenylphtalid



Dinitrophthalophenon

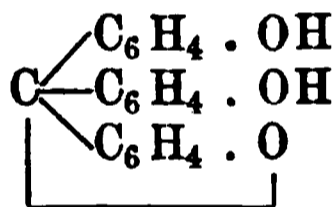


Diamidophthalophenon



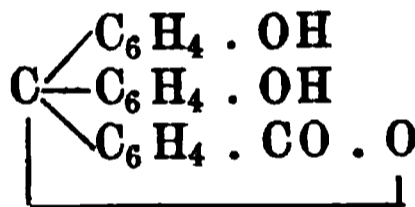
Dioryphtalophenon, Phenolphtalein.

Hiermit ist die Constitution auch des Phenolphtaleins, und damit wohl die der Phtaleine überhaupt, entschieden. Die Formeln zeigen eine außerordentliche Analogie mit den Verbindungen der Rosolsäuregruppe; insbesondere unterscheidet sich die Formel des Phenolphtaleins von der des Urins nur durch das Plus der Gruppe CO:



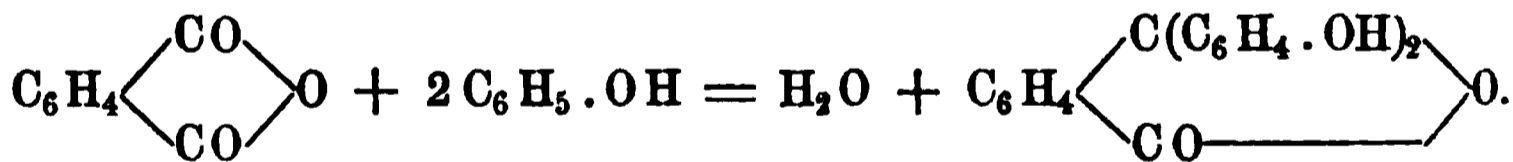
Urin

und

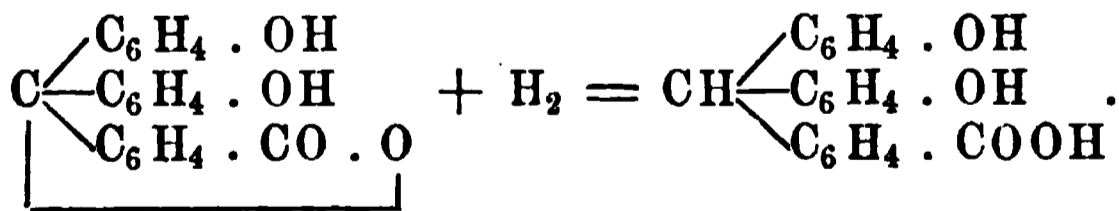


Phenolphtalein.

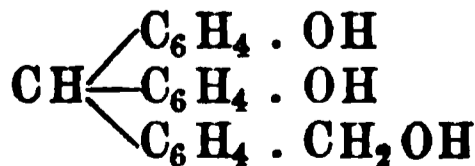
Die Bildung des Phenolphtaleins stellt sich nun in folgender Weise dar:



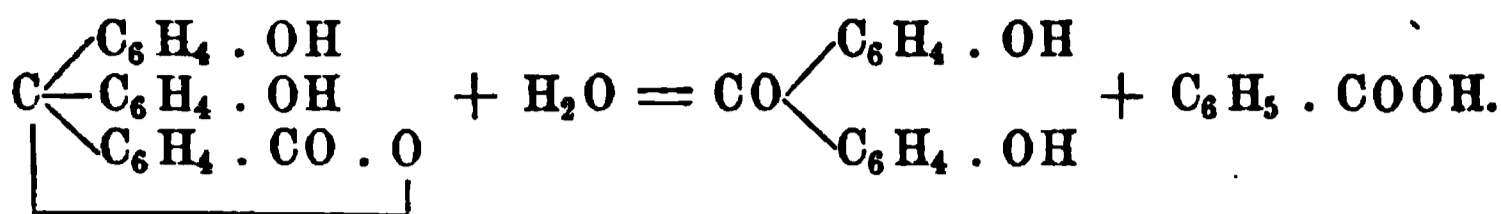
Der Uebergang aus Phtalein in Phtalin:



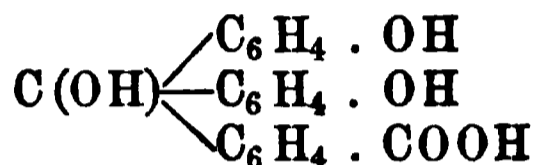
Das Phenolphthalin ist also nichts anderes als Diorytriphénylmethancarbonsäure, ganz analog dem Neufaurin. Es läßt sich übrigens noch weiter reduciren, indem die Carboxylgruppe in die Alkoholgruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  übergeht. Es entsteht so das Phtalol:



Die Spaltung des Phenolphtaleins durch schmelzendes Kali in Benzoesäure und Dioxynbenzophenon zeigt die Gleichung:

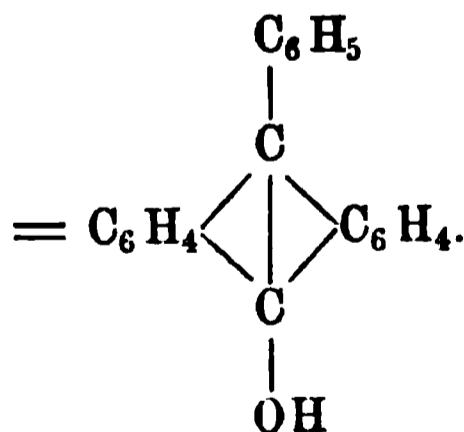
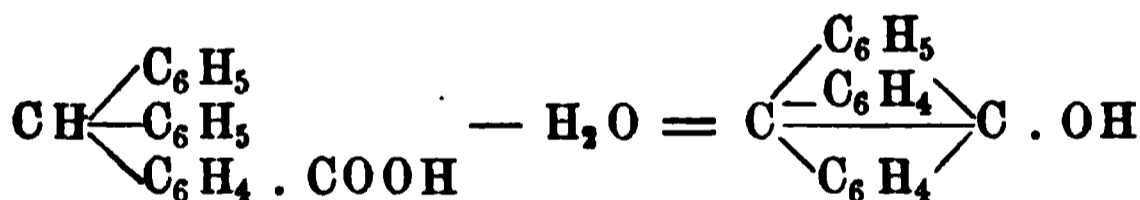


Die Salze des Phenolphtaleins sind violett gefärbt. Diese Färbung verschwindet aber, wenn man eine verdünnte Lösung mit concentrirter Natronlauge versetzt, und erscheint wieder beim Verdünnen. Baeyer erklärt diese Beobachtung durch die Annahme, daß bei der Einwirkung der Natronlauge die Anhydridbindung gesprengt wird, und also in der farblosen Lösung sich Dioxyntriphenylcarbinolcarbonensäure:

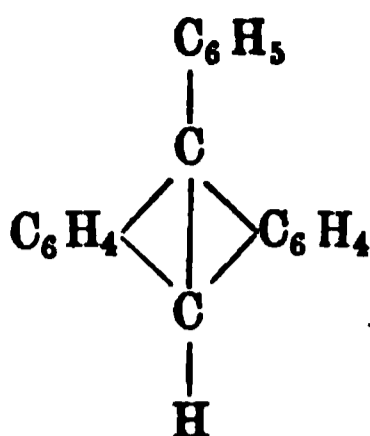


befindet, welche der freien Rosamilinbase entsprechen würde.

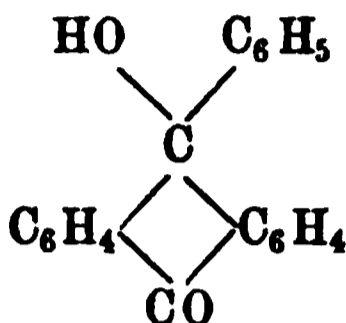
Sehr merkwürdig ist das Verhalten der Phtaline gegen concentrirte Schwefelsäure. Dabei findet Abspaltung von Wasser statt, unter Bildung von Derivaten des Phenylanthracens. Baeyer beobachtete diesen Vorgang zuerst am Phenolphtalein, welches dadurch in Phtalidin übergeht; das Phtalidin aber oxydirt sich schon durch den Sauerstoff der Luft und bildet dadurch das dem Phenolphtalein isomere Phenolphthalidein. Der Proceß der Phtalidinbildung ist übrigens unabhängig von der Gegenwart von Phenolhydroxylen, er findet schon bei dem Reductionsproducte des Phtalophenons, der Triphenylmethancarbonsäure statt. Diese geht durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in Phenylanthranol über:



Das Phenylanthranol geht beim Erhitzen mit Zinkstaub in Phenylanthracen:

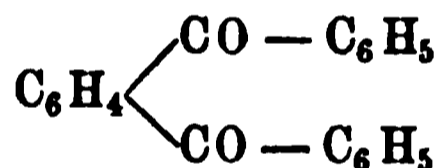


über. Dieses sowohl wie das Phenylanthranol liefern durch Oxydation Phenyl-oxanthranol:



Dem Phenylanthranol entspricht in der Reihe des Phenolphthaleins das Phthalidin; dem Phenylloxanthranol das Phthalidein.

Schließlich sei kurz erwähnt, daß ganz neuerdings Ador<sup>1)</sup> das dem Phthalophenon isomere Isophthalophenon dargestellt hat durch Einwirkung von Benzol auf das Chlorid der Isophthalsäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Er schließt aber aus seinen Versuchen, daß dasselbe nicht die unsymmetrische Constitution des Phthalophenons theilt, sondern daß ihm die symmetrische Formel



zukommt.

Phthalophenon, Diphenylphthalid,  $\text{C} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \end{array}$ . Das Di-

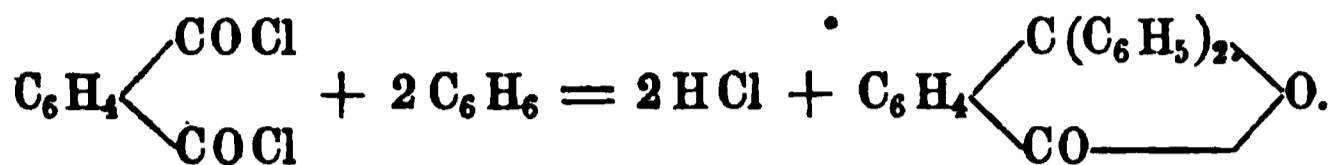
phenylphthalid<sup>2)</sup> ist zwar weder ein Farbstoff, noch ein Phenolderivat. Aber als Muttersubstanz der Phthaleine — es kann als Benzolphthalein bezeichnet werden — verdient es doch eine kurze Charakteristik an dieser Stelle. Zu seiner Darstellung bringt man in ein Gemisch von 80 g Phthalylchlorid und 320 g mit Schwefelsäure gereinigtem und umkrystallisiertem Benzol, welches genau auf 40° erhalten wird, unter Umschütteln Aluminiumchlorid in kleinen Portionen bis zur Beendigung der Reaction. Die Operation dauert ungefähr zwei Stunden und erfordert etwa 60 bis 70 g unzersetztes Aluminiumchlorid. Nach ihrer Beendigung wird der größte Theil des überschüssigen Benzols abdestillirt und die zurückbleibende Masse wiederholt mit Wasser und verdünnter Natronlauge ausgelocht, bis sie fest und bröckelig wird. Zur Reinigung wird sie in heißem Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt. Beim Erkalten scheidet sich das Diphenylphthalid

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1880, 320. — <sup>2)</sup> Friedel und Crafts, Compt rend. 11. Juni 1877; Baeyer, Liebig's Annalen 202, 50.



in farblosen kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 112° aus. Die Ausbeute beträgt 80 bis 90 Proc. des angewandten Phthalychlorids. — Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüngelber Farbe, welche beim Erhitzen violett wird, indem sich, wie es scheint, die Sulfosäure des Phenylanthranols bildet.

Die Bildung des Diphenylphthalids erfolgt nach der Gleichung:

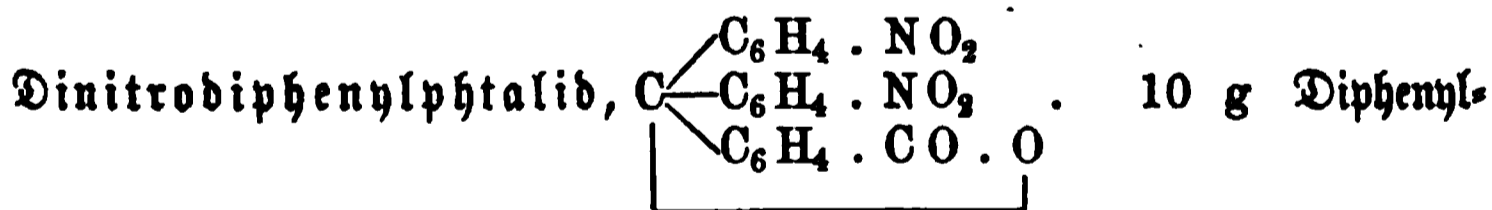


**Triphenylcarbinolcarbonsäure.** Kocht man Diphenylphthalid mit einem großen Ueberschuß alkoholischer Kali- oder Natronlösung, so löst es sich auf, indem es dabei unter Wasseraufnahme in Triphenylcarbinolcarbonsäure übergeht. Die letztere kann aber nicht isolirt werden, da sie beim Ansäuern ihrer Lösung wieder Wasser abspaltet und Diphenylphthalid regenerirt.

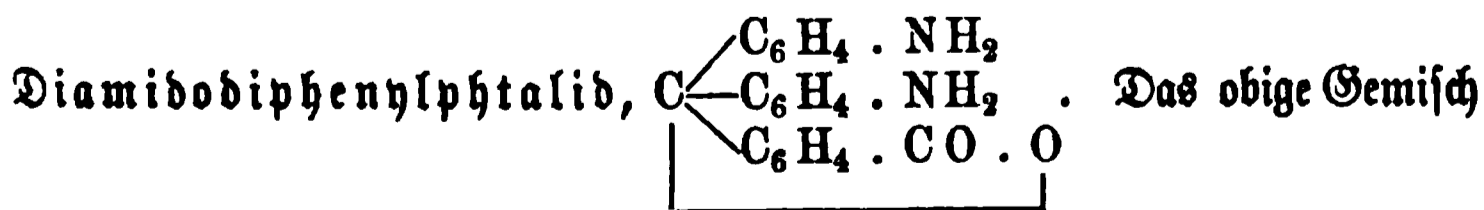
**Triphenylmethancarbonsäure** wird erhalten, indem man Diphenylphthalid mit concentrirter alkoholischer Natronlauge kocht, bis die Flüssigkeit nach Wasserzusatz und Weglochen des Alkohols klar bleibt, d. h. bis zur vollständigen Umwandlung in Triphenylcarbinolcarbonsäure. Darauf kocht man einige Zeit mit Zinnstaub. Aus der verdünnten und abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich auf Säurezusatz farblose, zu Flocken vereinigte Nadelchen ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt, bei 155 bis 157° schmelzen. Die Triphenylmethancarbonsäure ist in Wasser unlöslich, in Aether und Eisessig leicht löslich. Sie ist eine starke Säure, welche Carbonate zerlegt. — Die Bildung der Triphenylmethancarbonsäure ist bereits oben formulirt worden.

Durch Chromsäure, und langsam schon durch den Sauerstoff der Luft, wird die Säure wieder zu Diphenylphthalid oxydirt. — Mit Barythydrat erhitzt liefert sie Triphenylmethan.

Die Umwandlung der Triphenylmethancarbonsäure in Phenylanthranol durch Einwirkung der Schwefelsäure wurde bereits besprochen.



phthalid werden nach und nach bei gewöhnlicher Temperatur in 100 g Salpetersäure vom specif. Gew. 1,5 eingetragen. Wasser fällt daraus nach kurzem Stehen amorphe, farblose Flocken, welche nach dem Waschen und Trocknen in heißem Holzgeist gelöst werden, aus dem sich die Substanz beim Erkalten in allmählig erstarrenden Deltropfen abscheidet. Dieselbe ist ein Gemisch zweier isomerer Nitroverbindungen, dessen Schmelzpunkt zwischen 75 und 95° schwankt.



der beiden Dinitrodiphenylphthalide wird durch Zinn und Salzsäure reducirt und die gebildeten Basen nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff ver-

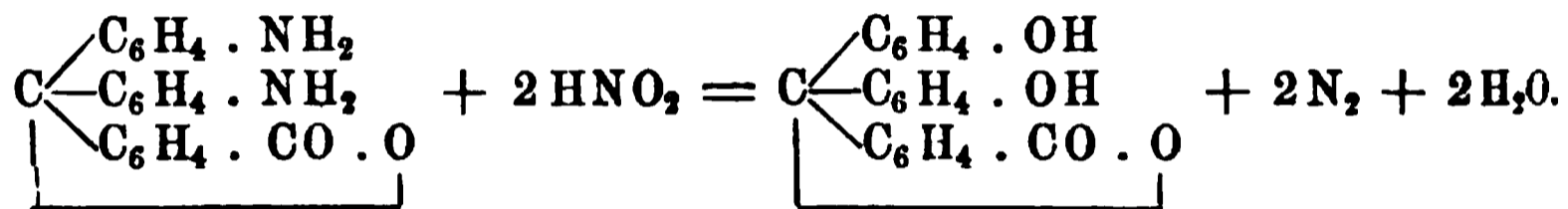
mittelfst Natriumcarbonat gefällt. Beim Erkalten einer, mit dem getrockneten Niederschlage heiß gesättigten alkoholischen Lösung scheidet sich die in vorwiegender Menge vorhandene Base in diamantglänzenden, dicken Krystallplatten aus. Sie ist im amorphen Zustande in Alkohol und Aether ziemlich leicht, im krystallisirten dagegen ziemlich schwer löslich; in Benzol und Wasser schwer, in Ligroin nicht löslich. — Schmelzpunkt 179 bis 180°.

Aus der Mutterlauge dieser Verbindung wird noch ein isomeres Diamidodiphenylphtalid erhalten, welches bei 205° schmelzende Krystallkrusten bildet.

Die bei 180° schmelzende Base löst sich in Salzsäure farblos, in Essigsäure mit rothvioletter Farbe. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie beim Erhitzen Anthrachinon.

Mit Holzgeist und wenig Salzsäure auf 180° erhitzt liefert sie einen grünen Farbstoff, nach seiner Bildungsweise wahrscheinlich ein Tetramethyldiamidodiphenylphtalid. (S. Condensationsproducte tertiärer Amine, Phtalein des Dimethylanilins, S. 703.)

Mit salpetriger Säure in saurer Lösung erwärmt giebt das Diamidodiphenylphtalid, wie bereits ausgeführt, Phenolphtalein = Dioxydiphenylphtalid:



### Phtaleine einwerthiger Phenole.

#### Phenolphtalein, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ <sup>1)</sup>.

Wie bereits bemerkt, findet beim Erhitzen von Phenol mit Phtalsäureanhydrid keine Einwirkung statt. Erst auf Zusatz eines wasserentziehenden Mittels färbt sich die Masse gelbroth unter Bildung des Phtaleins. Am vortheilhaftesten ist die Anwendung von Zinnchlorid. 1,5 Thle. Phtalsäureanhydrid, 2 g Phenol und 2,5 g Zinnchlorid werden 5 Stunden lang auf 115 bis 120° erhitzt. Längeres Erhitzen vermindert die Ausbeute und Qualität des Productes. Die braunrothe Schmelze wird mit etwas Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Die dabei ungelöst bleibende gelbe körnige Masse wird mit Wasser gewaschen, in kohlensaurem Natron gelöst, die Lösung vom Zinnniederschlage abfiltrirt und durch Salzsäure gefällt. Man erhält das Phtalein auf diese Weise in beinahe reinem Zustande als gelbes Krystallpulver.

Wegen des hohen Preises des Zinnchlorids ist die Anwendung von Schwefelsäure aber ökonomischer, obgleich die Ausbeute geringer ist. Es wird dabei außer dem Phtalein auch das Anhydrid desselben gebildet. Man verfährt wie folgt: Zu einer heiß bereiteten und auf 115° abgekühlten Lösung von 250 g Phtalsäureanhydrid in 200 g concentrirter Schwefelsäure setzt man 500 g geschmolzenes

<sup>1)</sup> Baeyer, Liebig's Annalen 202, 36.

Phenol hinzu und erwärmt 10 bis 12 Stunden auf 115 bis 120° (auch nicht vorübergehend über 120°). Die noch heiße Schmelze wird darauf in kochendes Wasser gegossen und unter öfterem Erneuern des Wassers so lange ausgelocht, 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 Phthalein umgewandelten Phthalsäure auskrystallisiren. Der nach dem Auskochen erhaltene gelbe körnige Rückstand wird mit warmer, sehr verdünnter Natronlauge ausgezogen, welche das Phthalein mit tief violetter Farbe löst, während die als Nebenproduct gebildeten Phthaleinanhydride zurückbleiben. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Essigsäure gefällt, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Das Phthalein setzt sich als sandiges, gelblich weißes Pulver ab, rein genug für die meisten Anwendungen. Zur vollständigen Reinigung werden 10 Thle. des Rohproductes mit 60 Thln. absolutem Alkohol und 5 Thln. trockner Thierkohle 1½ Stunden am Rückflußkühler gekocht, die Masse heiß filtrirt, die Thierkohle noch mit 20 Thln. siedendem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat durch Abdestilliren auf  $\frac{2}{3}$  des Volums eingeengt. Auf Zusatz von Wasser wird diese alkoholische Lösung milchig getrübt und setzt nach einigem Stehen mit Harztröpfchen verunreinigte Phthaleinkrystalle ab. Um dieses Harz zu entfernen, verfährt man zweckmäßig so, daß man die alkoholische Lösung in Portionen von etwa 40 g mit 320 g kalten Wassers vermischt, einmal kräftig durchschüttelt, einige Secunden stehen läßt und dann schnell von einigen ausgeschiedenen Harztröpfchen 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. Es ist indessen gut, den Alkohol nicht ganz abzudestilliren, weil dadurch das zuerst abgeschiedene ganz reine Product wieder verunreinigt wird. Man erwärmt den offenen Kolben mit der Flüssigkeit 1 bis 1½ Stunden auf dem Wasserbade, gießt die Flüssigkeit ab, und erhitzt weiter bis die Abscheidung von Krystallen aufhört. Die Ausbeute an reinem Phthalein beträgt circa 75 Proc. des Phthalsäureanhydrids.

Das Phenolphthalein wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren in Form von farblosen, harzigen Tröpfchen gefällt, welche die Flüssigkeit milchig erscheinen lassen und nach einiger Zeit in ein körniges, farbloses oder gelbliches Krystallpulver übergehen. Aus der Mutterlauge scheiden sich nach längerem Stehen größere Krystalle ab, welche auch durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure auf 150 bis 200° erhalten werden können. Diese Krystalle sind entweder farblos, oder durch eine schwer zu entfernende Verunreinigung etwas bräunlich gefärbt und von starkem Glasglanz.

Uebrigens entsteht das Phenolphthalein auch, wenn man Phenol mit Phthalsäurechlorid erhitzt und dann Kali hinzufügt; dabei scheint sich zugleich der dem Phthalein isomere Phthalsäurephenyläther zu bilden <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Baeyer, Ber. d. d. Chem. Ges. 1871, 659.

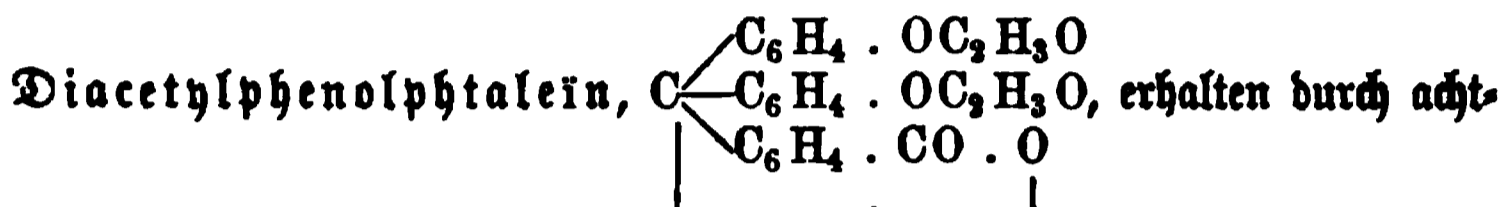
Das Phthalein ist in heißem Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus einige Zeit nach dem Erkalten in Krusten. Auf Zusatz von Wasser wird die alkoholische Lösung milchig und scheidet beim Erwärmen sofort, in der Kälte nach 24 Stunden die Substanz in Form eines farblosen, krystallinischen Pulvers ab. Gegen Holzgeist und Eisessig verhält sich das Phthalein ähnlich, nur krystallisirt es daraus leichter in kleinen, glänzenden, zu Krusten vereinigten Krystallen. Aether löst das amorphe Phthalein leicht, das krystallisirte schwer. In Wasser ist das Phthalein beim Erhitzen ein wenig löslich, beim Erkalten wird es schwach milchig und setzt nach einiger Zeit Krystalle ab. In frisch gefälltem amorphen Zustande schmilzt das Phthalein unter Wasser bei  $100^{\circ}$  C. zu einer harzähnlichen Masse; das krystallinische schmilzt unter diesen Umständen nicht. Für sich erhitzt schmilzt die Substanz bei 250 bis  $253^{\circ}$  C. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei  $217$  bis  $210^{\circ}$  zu einer firnißartigen, von Sprüngen durchsetzten, glasigen Masse erstarrt; stärker erhitzt zersetzt sich die Substanz unter Bräunung und es entwickeln sich Dämpfe, die nach Phenol riechen und zum Husten reizen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte leicht mit gelbrother Farbe, Wasser fällt es daraus in Harztropfen, die bald krystallinisch werden. Erwärmt man die Schwefelsäurelösung auf  $100^{\circ}$ , so entsteht ohne Farbenveränderung eine Sulfosäure, welche Wasser nicht fällt, stärker erhitzt entfärbt sich die Flüssigkeit und wird schließlich, bei etwa  $200^{\circ}$ , unter Bildung von Oxanthrachinon dunkelgelbroth. Salpetersäure liefert bei mäßiger Einwirkung Nitroproducte, bei stärkerer tritt Zersetzung ein unter Bildung von Nitrophenolen. Ein Dinitroproduct läßt sich nicht erhalten, da selbst bei der gelindesten Einwirkung und bei der niedrigsten Temperatur höher nitrirte Producte entstehen.

Das Phenolphthalein ist eine sehr schwache Säure und giebt nicht gut charakterisirte Salze. Die ätzenden und kohlenfauren Alkalien lösen das Phenolphthalein sehr leicht. Die Lösung ist in concentrirtem Zustande in dicken Schichten roth, in dünnen violett durchsichtig, sehr stark verdünnt zeigt sie einen dunklen Absorptionsstreifen im Grün an der Grenze des Gelb. Ueberschuß an Kali- oder Natronlauge entfärbt die Lösung beim Stehen, Zusatz von Säure oder Erwärmen stellt die Farbe wieder her. Wahrscheinlich beruht diese Erscheinung auf einer Wasseraddition unter Bildung einer Diorthriphenylcarbinolcarbonsäure. Von starken Säuren wird die alkalische Lösung sofort unter vollständiger Entfärbung zersetzt, weshalb man das Phthalein als Indicator beim Titriren benutzen kann<sup>1)</sup>. Leitet man Kohlensäure in eine mit Phthalein gesättigte alkalische Lösung, so färbt sich die Flüssigkeit erst 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 Phthalein mit derselben Farbe wie Kali- oder Natronlauge, beim Kochen entweicht es vollständig, indem unter Verschwinden der violetten Farbe sich krystallinisches Phthalein abscheidet. Durch Salmiak wird das Phthalein im freien Zustande aus der alkalischen Flüssigkeit gefällt; Kalk und Barytwasser lösen es gleichfalls mit violetter Farbe. Die Verbindungen mit anderen Metallen sind ebenfalls außerordentlich locker. So

<sup>1)</sup> Bud, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1877, 332.

Allen Alau und Kupfersalze unveränderte Substanz aus der alkalischen Lösung, und Bleiacetat giebt einen röthlichen Niederschlag. Am beständigsten ist das Silber Salz, welches durch Silbernitrat als violetter amorpher Niederschlag gefällt wird, der beim Erhitzen unter beginnender Zersetzung krystallinisch wird.

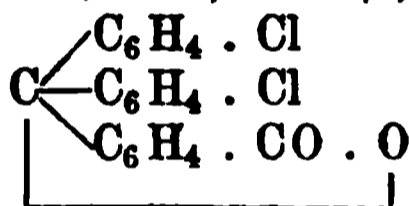
Die Constitution des Phenolphthaleins wurde bereits angegeben. Was die Stellung der Hydroxylgruppen zum Methantohlenstoff betrifft, so ist es wahrscheinlich, daß dieselbe die Parastellung ist. Das Phenolphthalein zerfällt beim Schmelzen mit Kali ganz glatt in Benzoesäure und Diorthenzophenon,  $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$ . Bei diesem aber ist es wenigstens wahrscheinlich, daß die Hydroxylgruppen und das CO die Parastellung zu einander einnehmen.



zehnstündiges Erhitzen von 1 Thl. Phthalein mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid auf 150 bis 160°. Krystallisirt am leichtesten aus Holzgeist in tafelförmigen Krystallen. Schmelzpunkt 143°. Wird durch Lösen in Schwefelsäure sogleich, durch kochendes Kali allmählig in Phenolphthalein und Essigsäure gespalten.

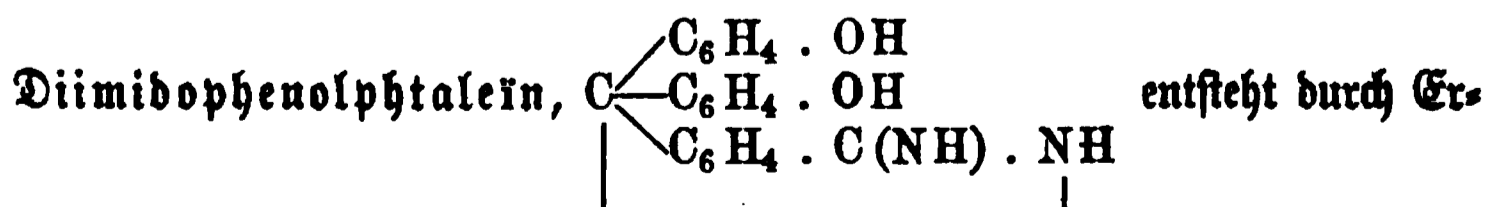
Methyläther. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Kali geht das Phthalein in einen krystallinischen, nicht näher untersuchten Methyläther über.

Phenolphthaleinchlorid, Dichlordiphennylphthalid,



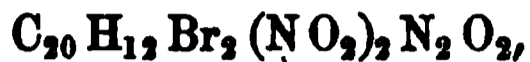
10 g Phthalein und 18 g Phosphorpentachlorid werden innig gemischt und im Delbade auf 120 bis 125° erwärmt; nach eingetretener Reaction nimmt man das Kölbchen aus dem Bade um zu starke Temperaturerhöhung zu vermeiden, und erhitzt nach Beendigung derselben noch 2 bis 3 Stunden auf 120 bis 125°, bis keine Salzsäureentwicklung mehr stattfindet. Das Chlorid wird dann mit Wasser gewaschen, mit verdünnter Natronlauge ausgekocht; darauf aus Aether, und schließlich noch aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. — Prachtvoll seidenglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 155 bis 156°. Sublimirt unverändert und ist überhaupt sehr beständig.

Das Phenolphthaleinchlorid ist ein zweifach gechlortes Diphenylphthalid. Dem entsprechend verhält, es sich gegen Alkalien diesem ganz analog. Alkoholisches Kali verwandelt es in Dichlortriphenylcarbinolcarbonsäure, welche aber bei der Abscheidung aus ihren Salzen wieder in Wasser und Dichlordiphennylphthalid zerfällt.



hitzen des Phthaleins mit der zehnfachen Menge wässerigem Ammoniak auf 160 bis 170°. Kleine spitze Nadeln, welche sich bei 260° roth färben und bei 265

bis 266° schmelzen. In kochendem Wasser etwas löslich, in kaltem weniger, in Alkohol leicht löslich. Es verhält sich gegen Alkalien wie eine schwache Säure. — Tetrabromphenolphthalein giebt bei entsprechender Behandlung ein Tetrabromdiimidophenolphthalein,  $C_{20}H_{12}Br_4N_2O_2$ . Dasselbe schmilzt über 280°, ist in Alkalien farblos löslich und wird durch Säuren wieder gefällt. Durch salpetrige Säure wird es in Dinitrodibromdiimidophenolphthalein,

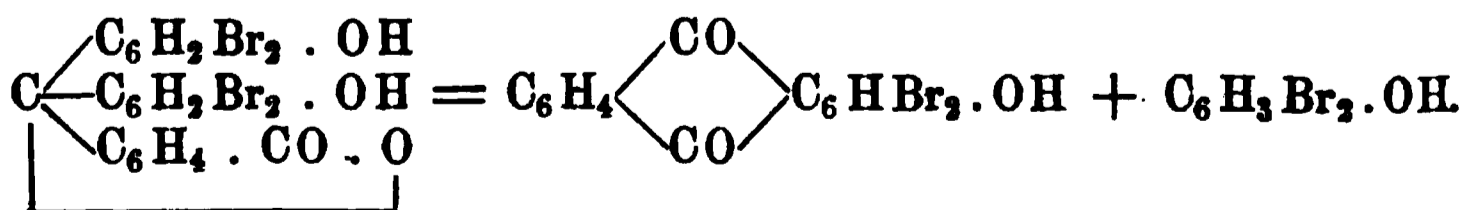


verwandelt. — Das Tetrabromdiimidophenolphthalein giebt ein Tetraacetylderivat, welches bei 241° schmilzt.

Phenolphthaleinsulfosäure. Phthalein löst sich mit schön gelbrother Farbe ohne Veränderung in concentrirter Schwefelsäure; beim Erhitzen der Lösung im Wasserbade bis dieselbe auf Zusatz von Wasser nicht mehr getrübt wird, entsteht die Sulfosäure. Nach Entfernung der Schwefelsäure mit Baryt wird sie als nicht krystallisirender Syrup erhalten, welcher mit Alkalien dieselben Farbenerscheinungen giebt wie das Phthalein. Die Salze scheinen nicht zu krystallisiren. Beim stärkeren Erhitzen der Lösung des Phthaleins in concentrirter Schwefelsäure findet Spaltung in Phthalsäureanhydrid und Phenolsulfosäure statt; gegen 200° vereinigen sich diese von Neuem zu Dry- und Erythrooxyanthrachinon (s. Anthracenderivate).

Tetrabromphenolphthalein,  $C_{20}H_{10}Br_4O_4$ , wird am besten erhalten, indem man 10 Thle. Brom mit 10 Thln. Eisessig mischt und diese Flüssigkeit langsam in eine siedende Lösung von 5 Thln. Phthalein in 20 Thln. Alkohol einträgt. Beim Erkalten krystallisiren ca. 7,5 Thle. reines Tetrabromphenolphthalein aus; der in der Mutterlauge gelöst bleibende Theil kann durch Abdampfen gewonnen werden. — In Alkohol und Eisessig ist der Körper sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in farblosen kurzen Nadeln. Er schmilzt ungefähr bei 220 bis 230° unter Zersetzung.

Gegen Alkalien verhält sich das Tetrabromphenolphthalein wie eine etwas stärkere Säure als das ungebromte Phthalein. In nicht überschüssiger Natron- oder Kalilauge löst es sich mit einer violetten Farbe, welche blauer ist als die der Phthaleinlösung. Auf Zusatz von überschüssigem Alkali entfärbt sich die Lösung sofort, sehr viel schneller als es bei dem Phthalein der Fall ist. Kohlensaures Natron löst es mit derselben blavioletten Farbe; ein Ueberschuß des Lösungsmittels bewirkt keine Entfärbung. Das Absorptionsspectrum der alkalischen Lösung gleicht dem des Phthaleins. — Säuren fällen die Verbindung aus der alkalischen Lösung in weißen Flocken; Aether nimmt sie in diesem Zustande leicht auf. — Wie das Phenolphthalein beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Dryanthrachinon giebt, so entsteht aus dem Tetrabromphenolphthalein neben Dibromphenol Dibromoxyanthrachinon:



Ueber das Verhalten des Tetrabromphenolphthaleins in schwefelsaurer Lösung zu Oxydationsmitteln s. u.

Diacetyltetrabromphenolphthalein,  $C_{20}H_8Br_4O_4(C_2H_3O)_2$ , schmilzt bei  $134^\circ$  und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersezt. Beim Kochen mit Kali zerfällt es in die Componenten.

Phenolphthalin, Dioxotriphenylmethancarbonsäure,



Kocht man Phenolphthalein mit Natronlauge und Zinkstaub, so entfärbt sich die violette Lösung sehr schnell, wenn die Lauge hinreichend concentrirt ist. Nach halbstündigem Kochen wird die Masse mit Wasser verdünnt und sofort ohne Filtration in überschüssige verdünnte Salzsäure gegossen. Die so erhaltene bläuliche Flüssigkeit wird so lange gelinde erwärmt, bis das anfangs flockig ausgeschiedene Phthalin krystallinisch geworden ist, dann mit Wasser ausgewaschen und noch feucht mit heißem Alkohol erschöpft. Zu der abfiltrirten alkoholischen Lösung wird Wasser bis zur bleibenden Trübung hinzugefügt. Die Flüssigkeit erfüllt sich darauf nach kurzer Zeit mit weißen, aus kleinen concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden Krystallen von Phthalin. In heißem Wasser ist das Phthalin etwas leichter löslich als das Phthalein und scheidet sich daraus beim schnellen Erkalten in amorphen Häutchen, beim langsamen in sehr kleinen, büschelförmig vereinigten Nadeln aus, welche bei  $225^\circ$  schmelzen.

Das Phthalin wird bei weiterer Einwirkung von Reductionsmitteln im Allgemeinen nicht angegriffen; nur Natriumamalgam verwandelt es in saurer Lösung in das Phthalol des Phenols.

Das Phthalin ist, wie die Triphenylmethancarbonsäure, eine starke Säure, welche Carbonate leicht zersezt. In Alkalien löst es sich farblos; die Lösung wird aber an der Luft langsam, durch rothes Blutlaugensalz oder Permanganat sofort unter Rückbildung von Phthalein roth gefärbt. Eisenchlorid und Chromsäure üben dieselbe Wirkung beim Kochen. — Das Phthalin kann in den geringsten Mengen durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure erkannt werden. Es löst sich darin zu einer röthlichgelben Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser grüngelbe Flocken von Phenol-Phthalidin gefällt werden. Bringt man zu der Schwefelsäurelösung ein Körnchen Braunstein, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün. Auf Zusatz von Wasser und Ausschütteln mit Aether erhält man Phthalidin, welches in den minimalsten Mengen durch das Absorptionsspectrum seiner intensiv violett gefärbten Lösung in Schwefelsäure erkannt werden kann.

Diacetylphenolphthalin,  $C_{20}H_{14}O_4(C_2H_3O)_2$ , krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln. Schmelzpunkt  $146^\circ$ . Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersezt. Ein Triacetylderivat scheint nicht zu existiren.

Phenolphthalinchlorid, Dichlotriphenylmethancarbonsäure,

$$CH \begin{cases} C_6H_4Cl \\ C_6H_4Cl \\ C_6H_4 \cdot COOH \end{cases},$$

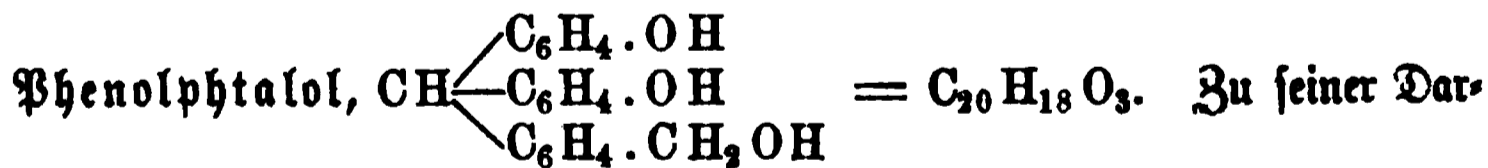
wird erhalten durch Reduction des Phenolphthaleinchlorides, am besten, indem man, wie bei der Ueberführung des Diphenylphthalids in Tri-

phenylmethancarbonsäure, das Phenolphthaleinchlorid — das Anhydrid der Dichlortriphénylmethancarbonsäure — zuerst durch alkoholische Natronlauge in das Natriumsalz dieser Säure verwandelt, und dieses dann durch Zinkstaub reducirt. Das Verfahren gleicht völlig dem der Darstellung der Triphenylmethancarbonsäure (S. 803). Die Substanz wird zur Reinigung in heißem Alkohol gelöst und mit Wasser ausgespült. Sie scheidet sich dann beim Erkalten in farrenkrautähnlichen, verzweigten Nadelchen aus, welche bei 205 bis 206° schmelzen. Die Säure löst sich mit größter Leichtigkeit in Alkohol, Aether, Aceton, aus absolutem Alkohol krystallisirt sie in sechsseitigen Tafelchen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie bei mäßigem Erwärmen mit gelber Farbe auf, welche durch Grün und Blau in Violett übergeht, in Folge Bildung von Dichlorphenylloxanthrol. Kaliumdichromat bewirkt bei mäßigem Erwärmen diese Umwandlung sofort.

Ammoniak wirkt auf Phenolphthalin selbst bei 200° nicht ein.

Tetrabromphenolphthalin,  $C_{20}H_{12}Br_4O_4$ , kann erhalten werden durch Reduction des Tetrabromphenolphthaleins oder durch Bromiren des Phthalins. Für die Erzielung eines reinen Productes ist der letztere Weg der bessere. 5 Thle. Phthalin werden in 50 Thln. heißem Eisessig gelöst und dazu ein Gemisch von 10 Thln. Brom in 10 Thln. Eisessig allmählig hinzugesetzt. Die noch heiße Lösung läßt man einige Minuten stehen und gießt sie dann in dünnen Schichten auf flache Schalen aus, welche einem lebhaften Luftzuge ausgesetzt sind. In Verlauf einer Stunde ist der Eisessig fast vollständig verdunstet, die Mutterlauge wird von den Krystallen abgesaugt, und dieselben nach dem Ausbreiten über Papier bei 100° getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ. Das Tetrabromphthalin, welches nach diesem Verfahren in derben Nadeln erhalten wird, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Aceton, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Aether; in Benzol in der Wärme ziemlich, in der Kälte schwer löslich; in Chloroform sehr schwer löslich. In Kali ist es ohne Farbe löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich langsam mit rothgelber Farbe auf, welche allmählig unter Bildung von Tetrabromphthalidin in Grün übergeht.

Diacetyltetrabromphenolphthalin,  $C_{20}H_{10}Br_4O_4(C_2H_3O)_2$ . Sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 165 bis 166°.



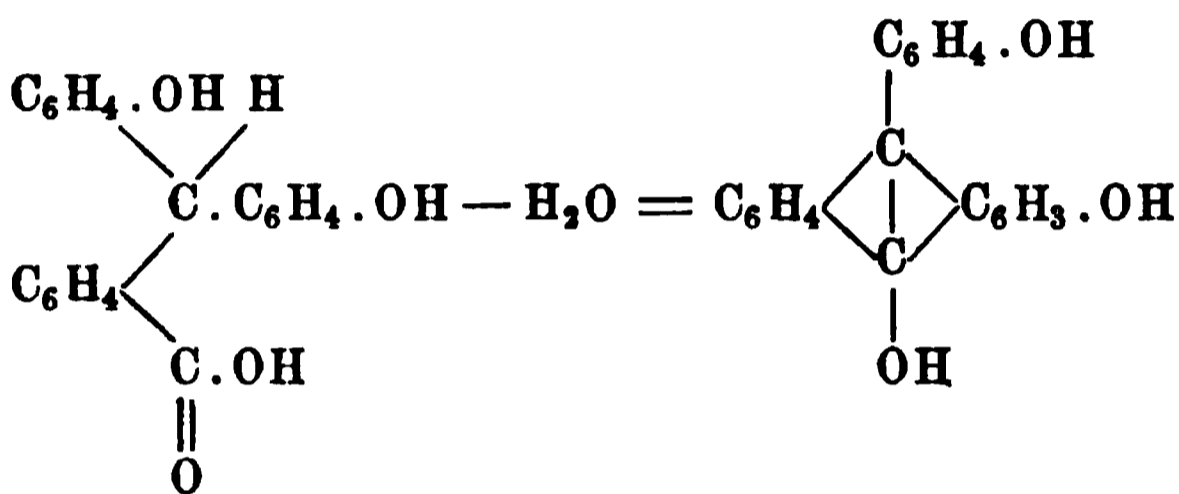
stellung wird eine Lösung von Phthalin in gewöhnlicher Essigsäure mehrere Stunden lang kochend mit Natriumamalgam behandelt, indem von Zeit zu Zeit soviel Essigsäure zugefügt wird, daß die Reaction immer sauer bleibt. Wenn eine Probe mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, darauf mit Wasser verdünnt und mit Aether geschüttelt, letzterem keine grüngelbe Fluorescenz mehr ertheilt, verdünnt man die Flüssigkeit heiß mit Wasser bis zur bleibenden milchigen Trübung. Nach dem Erkalten scheidet sich das Phthalol in farblosen Tafelchen aus, während das nicht reducirte Phthalin in Lösung bleibt. Das Phthalol krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in ziemlich großen, prismatischen Krystallen, welche bei 190° schmelzen.



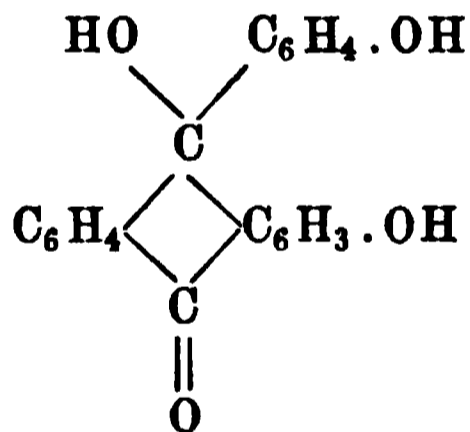
Das Phthalol ist in heißem Wasser schwer löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in spießigen Krystallen aus; in Alkohol ist es leicht löslich und wird daraus durch Wasser in Öltröpfchen gefällt, welche nach einiger Zeit krystallisiren. In kleinen Mengen destillirt es unzersezt. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich roth. — Durch Natriumamalgam wird es nicht weiter reducirt; mit Jodwasserstoff giebt es Phenol und eine harzige Substanz. Ferricyanurium in alkalischer Lösung oxydirt es zu Phthalin. In Kali löst sich das Phthalol farblos auf; die Lösung wird durch Stehen an der Luft nicht verändert.

Triacetylphenolphthalol,  $C_{20}H_{15}O_3$  ( $C_2H_3O$ )<sub>3</sub>, bildet eine glasige, bei  $40^\circ$  schmelzende, unzersezt flüchtige Masse.

Durch Behandeln mit Schwefelsäure geht, wie bereits angeführt, das Phthalin in Phthalidin über:

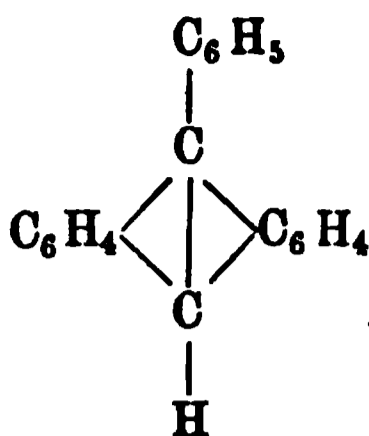


Letzteres wird durch Oxydation in Phthalidein verwandelt:

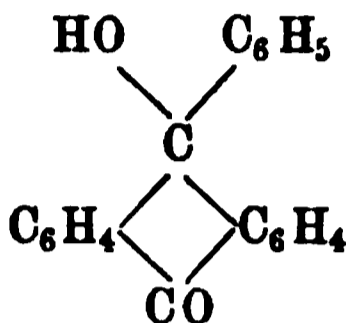


Das Phthalidin ist ein Derivat des Anthracens; das Phthalidein, ein Isomeres des Phenolphthaleins, ein Derivat des Anthrachinons; sie sind also an anderer Stelle zu besprechen.

Das Tetrabromphthalein des Phenols wird in Schwefelsäurelösung durch Salpetersäure oder Chromsäure in eigenthümlicher Weise zersezt, indem ein chinonartiger Körper entsteht, das Bromroschinon,  $C_{12}H_4Br_4O_2$ , welches aller Wahrscheinlichkeit nach ein Chinon des Tetrabromdiphenyls ist. Zugleich entsteht Phthalsäure, so daß der Vorgang durch folgende Gleichung dargestellt werden kann:

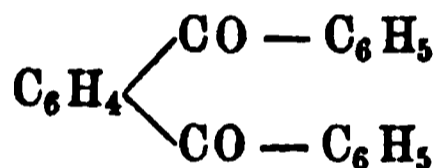


über. Dieses sowohl wie das Phenylanthranol liefern durch Oxydation Phenyl-oxanthranol:



Dem Phenylanthranol entspricht in der Reihe des Phenolphtaleins das Phthalidin; dem Phenylloxanthranol das Phthalidein.

Schließlich sei kurz erwähnt, daß ganz neuerdings Ador<sup>1)</sup> das dem Phthalophenon isomere Isophthalophenon dargestellt hat durch Einwirkung von Benzol auf das Chlorid der Isophthalsäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Er schließt aber aus seinen Versuchen, daß dasselbe nicht die unsymmetrische Constitution des Phthalophenons theilt, sondern daß ihm die symmetrische Formel



zukommt.

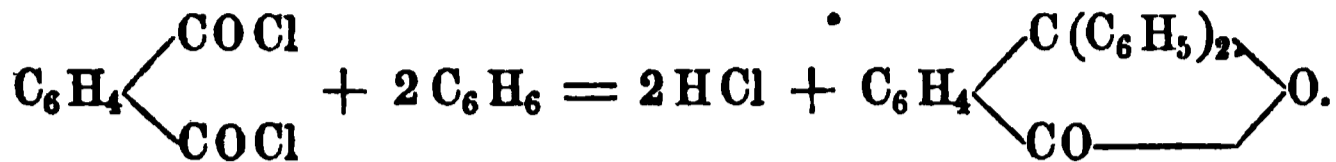
Phthalophenon, Diphenylphthalid,  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \end{array}$ . Das Di-

phenylphthalid<sup>2)</sup> ist zwar weder ein Farbstoff, noch ein Phenolderivat. Aber als Muttersubstanz der Phtaleine — es kann als Benzolphtalein bezeichnet werden — verdient es doch eine kurze Charakteristik an dieser Stelle. Zu seiner Darstellung bringt man in ein Gemisch von 80 g Phthalylchlorid und 320 g mit Schwefelsäure gereinigtem und umkrystallisiertem Benzol, welches genau auf 40° erhalten wird, unter Umschlütteln Aluminiumchlorid in kleinen Portionen bis zur Beendigung der Reaction. Die Operation dauert ungefähr zwei Stunden und erfordert etwa 60 bis 70 g unzersetztes Aluminiumchlorid. Nach ihrer Beendigung wird der größte Theil des überschüssigen Benzols abdestillirt und die zurückbleibende Masse wiederholt mit Wasser und verdünnter Natronlauge ausgekocht, bis sie fest und bröckelig wird. Zur Reinigung wird sie in heißem Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt. Beim Erkalten scheidet sich das Diphenylphthalid

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1880, 320. — <sup>2)</sup> Friedel und Crafts, Compt rend. 11. Juni 1877; Baeyer, Liebig's Annalen 202, 50.

in farblosen kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 112° aus. Die Ausbeute beträgt 80 bis 90 Proc. des angewandten Phtalylchlorids. — Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüngelber Farbe, welche beim Erhitzen violett wird, indem sich, wie es scheint, die Sulfosäure des Phenylanthranols bildet.

Die Bildung des Diphenylphtalids erfolgt nach der Gleichung:

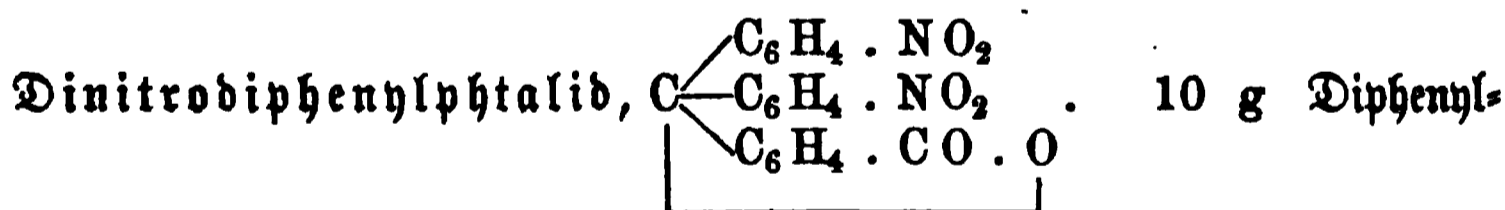


**Triphenylcarbinolcarbonsäure.** Kocht man Diphenylphtalid mit einem großen Ueberschuß alkoholischer Kali- oder Natronlösung, so löst es sich auf, indem es dabei unter Wasseraufnahme in Triphenylcarbinolcarbonsäure übergeht. Die letztere kann aber nicht isolirt werden, da sie beim Ansäuern ihrer Lösung wieder Wasser abspaltet und Diphenylphtalid regenerirt.

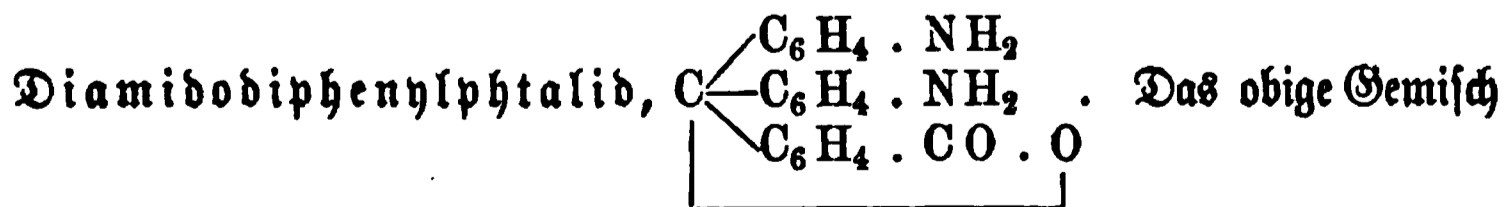
**Triphenylmethancarbonsäure** wird erhalten, indem man Diphenylphtalid mit concentrirter alkoholischer Natronlauge kocht, bis die Flüssigkeit nach Wasserzusatz und Weglochen des Alkohols klar bleibt, d. h. bis zur vollständigen Umwandlung in Triphenylcarbinolcarbonsäure. Darauf kocht man einige Zeit mit Zinkstaub. Aus der verdünnten und abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich auf Säurezusatz farblose, zu Flocken vereinigte Nadelchen ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt, bei 155 bis 157° schmelzen. Die Triphenylmethancarbonsäure ist in Wasser unlöslich, in Aether und Eisessig leicht löslich. Sie ist eine starke Säure, welche Carbonate zerlegt. — Die Bildung der Triphenylmethancarbonsäure ist bereits oben formulirt worden.

Durch Chromsäure, und langsam schon durch den Sauerstoff der Luft, wird die Säure wieder zu Diphenylphtalid oxydirt. — Mit Barythydrat erhitzt liefert sie Triphenylmethan.

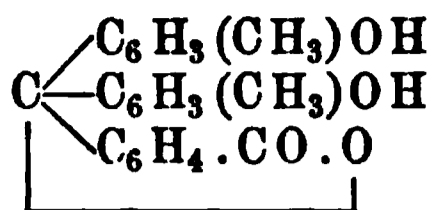
Die Umwandlung der Triphenylmethancarbonsäure in Phenylanthranol durch Einwirkung der Schwefelsäure wurde bereits besprochen.



phtalid werden nach und nach bei gewöhnlicher Temperatur in 100 g Salpetersäure vom specif. Gew. 1,5 eingetragen. Wasser fällt daraus nach kurzem Stehen amorphe, farblose Flocken, welche nach dem Waschen und Trocknen in heißem Holzgeist gelöst werden, aus dem sich die Substanz beim Erkalten in allmählig erstarrenden Deltropfen abscheidet. Dieselbe ist ein Gemisch zweier isomerer Nitroverbindungen, dessen Schmelzpunkt zwischen 75 und 95° schwankt.



der beiden Dinitrodiphenylphtalide wird durch Zinn und Salzsäure reducirt und die gebildeten Basen nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff ver-

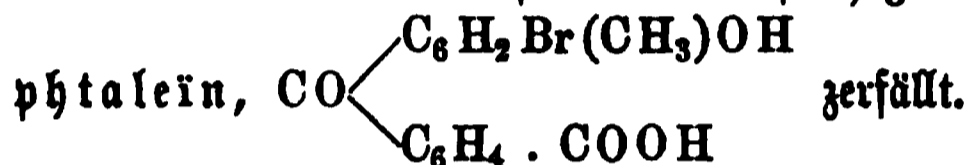


Das zur Darstellung des Phtaleins erforderliche Kresol wird aus reinem Orthotoluidin (S. 574) durch Einwirkung von salpetriger Säure bereitet.

Diacetylorthokresolphtalein,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ , bildet eine weiße, amorphe, in Weingeist, Aether und Aceton leicht lösliche Masse. Schmelzpunkt 73 bis 75°.

Dibenzoylorthokresolphtalein,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$ , bildet, aus Benzol umkrystallisirt, glänzende kleine Prismen, welche an der Luft unter Verlust von Benzol verwittern. Schmelzpunkt 195 bis 196°.

Die Einwirkung des Broms auf das Kresolphtalein verläuft wesentlich anders als beim Phenolphtalein. Während dieses besonders leicht vier Wasserstoffatome gegen Brom austauscht, bildet jenes bei Anwendung geringer Mengen von Brom: Dibromkresolphtalein, während es durch einen Ueberschuß von Brom in Bromkresol und einfach gebromtes Monoorthokresolphtalein, zerfällt.



Dieses Verhalten macht es wahrscheinlich, daß die Methylgruppe im Molecül der Verbindung denselben Platz in den der Substitution zugänglichen Ringen einnimmt, wie eins der Bromatome im Tetrabromphenolphtalein. — Auch die Nitrirung liefert nur ein Di-, kein Tetranitroderivat.

Dibromorthokresolphtalein,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_4$ . Man löst Phtalein in 10 Thln. Alkohol und tröpfelt allmählig 1 Mol. Brom hinzu. Der sich ausscheidende Krystallbrei wird von Brom und etwas gebildetem Bromkresol durch Wasserdampf befreit und durch häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es löst sich in verdünnten, ägenden und kohlen sauren Alkalien mit blauer Farbe. Schmelzpunkt 255°. — Beim Erwärmen mit überschüssiger Schwefelsäure auf 150° wird es in Monobrommethyloxanthraquinon verwandelt.

Dinitroorthokresolphtalein,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}(\text{NO}_2)_2\text{O}_4$ , erhalten, indem man zu einer Auflösung des Phtalins in der 80- bis 100fachen Menge concentrirter Schwefelsäure tropfenweise Salpetersäure hinzufügt. Dabei geht die dunkelorange-rothe Farbe plötzlich in Gelb über. — Man gießt in Wasser und krystallisirt aus Alkohol um. Der Körper entsteht auch mit der größten Leichtigkeit, wenn man in die ätherische Lösung des Phtaleins salpetrige Säure leitet. — Schmelzpunkt 240°. — Durch Kochen mit Natriumsulfhydrat wird das Nitrophtalein reducirt.

Orthokresolphthalin,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , wird erhalten durch Kochen einer alkalischen Phtaleinlösung mit Zinkstaub. Man gießt nach dem Erkalten in verdünnte Salzsäure, filtrirt und löst das ausgeschiedene Phtalin in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird in viel Wasser gegossen und das sich allmählig flockig ausscheidende Phtalin aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Schmelzpunkt 214 bis 215°.

Dibromorthokresolphthalin,  $C_{22}H_{18}Br_2O_4$ , wird durch Kochen einer alkalischen Lösung des Dibromkresolphtaleins mit Zinnstaub, oder durch directe Bromirung des Phthalins in alkoholischer Lösung erhalten. — Schmelzpunkt  $236^\circ$ .

Diacetylorthokresolphthalin,  $C_{22}H_{18}O_4(C_2H_3O)_2$ , ist ein krystallinisches weißes Pulver. — Schmelzpunkt 138 bis  $140^\circ$ .

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Phtalein geht dieses in Orthokresolphthalidin über; dieses wird durch Oxydation in das Phtalidein verwandelt.

Erhitzt man Orthokresol und Phthalsäureanhydrid, statt mit Zinnchlorid, mit Schwefelsäure, so wird statt des Phtaleins Methyloxanthrachinon gebildet.

### Naphtholphtalein.

S. Volley, S. 453. Der dort beschriebene Körper ist das Anhydrid des  $\alpha$ -Naphtholphtaleins. Das wahre Naphtholphtalein,  $C_{28}H_{18}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ , erhielt Grabowski<sup>1)</sup> beim Erhitzen von Phthalsäurechlorid mit Naphthol auf dem Wasserbade als eine grüne Masse, die sich zum Theil in verdünnter, kalter Kalilauge auflöst. Die gelöste Substanz kann durch wiederholte fractionirte Fällung mit Salzsäure gereinigt, und aus Benzol umkrystallisirt werden. Die so erhaltenen kleinen braunen Krystalle lösen sich mit schön blauer Farbe in Kali.

### Phtaleine zweierwerthiger Phenole.

Brenzkatechinphtalein, s. Volley S. 454.

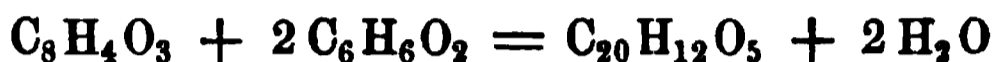
Resorcicinphtalein, Fluorescein,  $C_{20}H_{12}O_5$ <sup>2)</sup>.

Von allen Phtaleinen hat bisher keines eine auch nur annähernd mit dem Fluorescein vergleichbare technische Bedeutung gewonnen. Es wurde 1871 von Baeyer entdeckt und beschrieben (s. Volley, S. 453). Im Sommer 1874 wurde das erste (Tetrabrom-) Derivat desselben unter dem Namen „Eosin“ von der badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebracht, und bald darauf sprach D. Meister<sup>3)</sup> die Vermuthung aus, dasselbe sei mit den Baeyer'schen Phthalsäurefarbstoffen verwandt. Im Januar 1875 zog dann A. W. Hofmann<sup>4)</sup> den Schleier von dem fast ein Jahr lang bewahrten Geheimniß, und in kurzer Zeit verbreitete sich die Industrie der Fluoresceinfarbstoffe auf fast alle bedeu-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1871, 725. — <sup>2)</sup> Baeyer, Liebig's Annalen 183, 1. Ber. d. d. Chem. Ges. 1875, 146; 1879, 642. — <sup>3)</sup> Ibid. 1874, 1743. — <sup>4)</sup> Ibid. 1875, 62.

tenderen Theerfarbenfabriken besonders in Deutschland und der Schweiz. Zu dem einen Tetrabromfluoresceïn traten andere Substitutionsproducte, besonders Bromnitrofluoresceïne und jodirte Fluoresceïne; ferner ätherartige Verbindungen, welche die verschiedensten Farbenskizzen darbieten. Eine gründliche Untersuchung des Fluoresceïns selbst und seiner wichtigsten Derivate ist erst kürzlich von Baeyer in Gemeinschaft mit einigen seiner Schüler veröffentlicht worden.

Zur Darstellung des Fluoresceïns erhitzt man ein Gemenge von 5 Thln. Phthalsäureanhydrid und 7 Thln. Resorcin im Oelbade auf 195 bis 200°. Nach einiger Zeit fängt die Masse an durch Entweichen von Wasserdämpfen aufzuschäumen und schließlich wird sie fest, was bei kleineren Mengen nach 2 bis 3, bei größeren nach 6 bis 8 Stunden eintritt. Wenn das angewendete Resorcin rein ist, findet die Reaction ganz glatt nach der Gleichung



statt und es können beliebig große Mengen in Arbeit genommen werden, während unreines Resorcin oft große Mengen harziger Nebenproducte liefert. Die Reaction ist beendet, wenn die Masse trocken geworden ist, man zerkleinert sie nun und kocht sie mit Wasser aus.

Das so gewonnene rohe Fluoresceïn wird darauf mit Alkohol gewaschen, welcher harzige, von den Verunreinigungen des Resorcins herrührende Nebenproducte, aber auch einen Theil des Fluoresceïns auflöst, während der größte Theil des letzteren als rothes Pulver zurückbleibt. Das in Alkohol leicht lösliche Fluoresceïn ist, wie es scheint, von dem schwerlöslichen verschieden, möglicherweise damit isomer, indessen fehlt noch die genauere Untersuchung. Zum Umkrystallisiren des Fluoresceïns löst man es in verdünnter Natronlauge, fällt mit verdünnter Schwefelsäure und extrahirt mit Aether, welcher das hydratische Fluoresceïn mit größter Leichtigkeit aufnimmt. Die ätherische Lösung wird mit etwas absolutem Alkohol versetzt und der Aether abdestillirt, worauf sich das Fluoresceïn in dunkelrothen Krystallkörnern und Krusten abscheidet.

Eine andere Methode der Reinigung besteht darin, daß man Fluoresceïn mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge verdünnter Natronlauge kocht, wobei die Verunreinigungen durch das Fluoresceïn größtentheils ausgefällt werden. Ist das Fluoresceïn sehr verunreinigt, so kann man auch die Lösung in Natronlauge mit Chlorcalcium versetzen, den entstandenen dunkelbraunen Niederschlag abfiltriren, darauf den Kalk durch phosphorsaures Natron fällen, nochmals von dem braungefärbten phosphorsauren Kalk abfiltriren, und endlich das Fluoresceïn aus der Flüssigkeit mittelst einer Säure abscheiden.

Das Fluoresceïn wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren als gelber, aus amorphen Flocken bestehender Niederschlag gefällt, der beim Erwärmen, beim Trocknen, oder auch schon beim Stehen unter der Flüssigkeit in ein gelbrothes, fein krystallinisches Pulver verwandelt wird. In dieser Form besitzt es die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ ; aus Alkohol umkrystallisirt, ist es wasserfrei.

Das gefällte Fluoresceïn bildet im trocknen Zustande ein gelbrothes, das aus Alkohol umkrystallisirt ein dunkelrothes Pulver. Es ist weder flüchtig noch ohne Zersetzung schmelzbar; beim Erhitzen bleibt es bis etwa 280° unverändert,

fängt über  $290^{\circ}$  an sich stark zu bräunen und zerfällt schließlich vollständig unter Entweichen von Wasser und einer geringen Menge brauner, aromatisch riechender Dämpfe, während der größte Theil als glänzende Kohle zurückbleibt. In kaltem Wasser ist es so gut wie nicht löslich, in heißem sehr wenig und zwar mit gelber Farbe, beim Abkühlen scheidet es sich in gelben Flocken wieder ab; Zusatz von Säuren erhöht die Löslichkeit beträchtlich. Das frisch gefällte Fluorescein ist in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, das krystallisirte dagegen schwer und wird von diesen nur nach längerem Kochen in größerer Menge aufgenommen. Aus den heißen concentrirten Lösungen in Alkohol, Holzgeist und Aceton scheidet es sich in dunkelrothen Krystallkörnern aus, während beim langsamen Verdunsten einer Lösung in Holzgeist hellgelbe, prismatische Krystalle erhalten werden, die vermuthlich Holzgeist enthalten. Eisessig löst es in der Wärme ziemlich leicht, Benzol, Toluol, Chloroform dagegen kaum. Die Farbe der Lösung in Aether ist hellgelb, ohne Fluorescenz, bei starker Verdünnung verschwindet die Färbung ganz. In Alkohol löst es sich mit gelbrother Farbe und zeigt dabei grüne Fluorescenz. Das Fluorescein färbt Seide und Wolle echt gelb mit einem Stich ins Röthliche; in Berührung mit Bromdämpfen geht die Farbe in Roth über, indem sich Eosin (Tetrabromfluorescein, s. u.) bildet. Zu den Beizen hat es keine Verwandtschaft.

Ch. Kopp<sup>1)</sup> hat das Spectrum der Lösungen des Fluoresceins sowie verschiedener Substitutionsproducte und anderer Derivate desselben untersucht.

Das Fluorescein ist eine sehr schwache Säure und giebt nicht gut charakterisirte Salze, keines konnte krystallisirt erhalten werden.

Die ätzenden und kohlenfauren Alkalien lösen das Fluorescein mit Leichtigkeit. Die Lösung ist im concentrirten Zustande dunkelroth ohne Fluorescenz, beim Verdünnen wird sie im durchfallenden Licht gelbroth und zuletzt gelb und zeigt dabei eine prachtvolle gelbgrüne Fluorescenz, welche sehr viel Aehnlichkeit mit der Fluorescenzfarbe des Uranglases hat. Es gewährt einen herrlichen Anblick, wenn man die Lösung in ein großes, mit Wasser gefülltes Gefäß tropfenweis eingießt und dabei von oben hineinsieht. Die Fluorescenz erhält sich übrigens noch bei sehr starker Verdünnung, wenn die Flüssigkeit im durchfallenden Licht schon längst farblos geworden ist, und ertheilt dem Wasser einen grünlichen Schimmer, der an die Färbung einiger Alpenseen erinnert. Die concentrirte Lösung läßt nur rothes und gelbes Licht hindurch, die verdünnte zeigt im Absorptionsspectrum des durchfallenden Lichtes einen starken breiten Streifen im Grün. Auf Zusatz einer Säure wird die hinreichend stark verdünnte, aber noch röthlich-gelbe Lösung rein gelb, ohne einen Niederschlag zu geben, zeigt nur noch sehr schwache gelbgrüne Fluorescenz und keine besondere Erscheinung im Absorptionsspectrum. Das plötzliche Verschwinden der Fluorescenz beim Ansäuern einer alkalischen Fluoresceinlösung erlaubt nach Krüger<sup>2)</sup>, die Substanz als Indicator bei der Alkali- und Acidimetrie zu verwenden. Die Uebergänge sind scharf, freie Kohlensäure ist ohne

<sup>1)</sup> Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse 1879, 199. Dingler's polyt. Journ. 233, 431. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1876, 1572.

Einfluß und der Indicator ist selbst in farbigen Lösungen anwendbar; unanwendbar dagegen bei Gegenwart freier Essigsäure, sowie feiner weißer Niederschläge.

Eine interessante Anwendung wurde im October 1877 von A. Knop auf Veranlassung der Fabrikanten L. Durand und Huguenin in Basel von der unvergleichlich starken Fluorescenz des Resorcinnphthaleins gemacht. Man benutzte dieselbe, um den auch auf andere Weise erkannten unterirdischen Zusammenhang zwischen der Donau und den Quellen der Aach, eines in den Bodensee mündenden Zuflusses des Rheins, nachzuweisen. Eine alkalische Lösung von 10 kg Fluorescein wurde zwischen Möhringen und Immendingen in die Donau versenkt; nach etwa 60 Stunden erschien die Fluorescenz in der Aach und hielt etwa 36 Stunden an. Durand und Huguenin berechnen die durch die angewandten 10 kg Fluorescein gefärbte Wassermasse zu 20 000 000 l.

Alkoholisches Ammonial fällt aus der ätherischen Lösung des Fluoresceins ein Ammoniumsalz in rothgelben Flocken, welches aber so unbeständig ist, daß das Ammonial schon an der Luft und beim Kochen mit Wasser entweicht. — In Alkohol sind die Alkalisalze des Fluoresceins mit ähnlichen Erscheinungen wie in Wasser löslich.

Das Fluorescein zerlegt, wie Schreder gefunden hat, die Carbonate des Bariums und Calciums, und liefert Verbindungen, in welchen beide Hydroxylwasserstoffe durch Metall ersetzt sind.

Fluoresceinbarium,  $C_{20}H_{10}BaO_5 + 9H_2O$ , wird aus der rothen, wässerigen Lösung durch Alkohol als carmoisinrothes Pulver erhalten, das nach dem Umkrystallisiren aus Wasser schöne, drusenförmig vereinigte, blättrige Krystalle bildet.

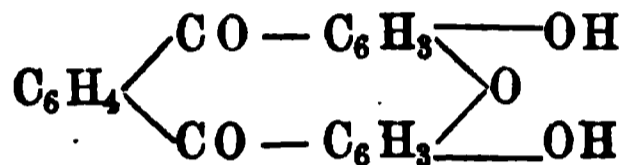
Fluoresceincalcium,  $C_{20}H_{10}CaO_5 + 4H_2O$ . Fluorescein längere Zeit mit fein geschlämmtem kohlensaurem Calcium gekocht, löst sich mit rother Farbe. Die filtrirte und eingedampfte Lösung scheidet das Salz in feinen Nadelchen aus, welche, einmal herausgefallen, ziemlich schwer löslich sind. Sie sind von rothgelber Farbe mit grünem Reflex.

Magnesiumsalze fällen die alkalischen Lösungen des Fluoresceins nicht. Bemerkenswerth ist die äußerst geringe Verwandtschaft zur Thonerde. Bringt man eine mit Fluorescein gesättigte alkalische Lösung zu Alaunlösung, so bildet sich ein rothgelber Niederschlag, der auf Zusatz von mehr Alaunlösung rein gelb wird und aus unverbundenem Fluorescein besteht, wie man leicht durch Ausschütteln mit Aether zeigen kann. Die wahrscheinlich zuerst gebildete Verbindung mit Thonerde wird also schon durch Alaun wieder zerlegt. Die Salze der schweren Metalle geben mit einer alkalischen Fluoresceinlösung gelbrothe Niederschläge, die zum Theil sich ähnlich wie die Thonerdeverbindung verhalten, zum Theil beständiger sind. Zu den letzteren gehört das Bleisalz, ein gelbrother Niederschlag, der aber auch schon durch Essigsäure zerlegt wird. Ganz ähnlich, nur ein wenig mehr roth, sieht das Silbersalz aus. Das Fluorescein verhält sich also in Bezug auf Salzbildung wie ein Phenol. Die Farbenercheinungen, welche die alkalische Lösung des Fluoresceins zeigt, gestatten die geringsten Spuren von Resorcin auch bei Gegenwart anderer Phenole mit Sicherheit nachzuweisen. Zu diesem Zweck erhitzt man die Probe mit einem Ueberschuß von Phthalsäureanhydrid in einem

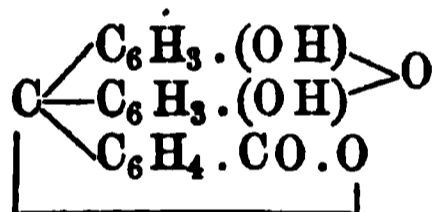


Reagenrohr einige Minuten bis nahe zum Kochen des Phthalsäureanhydrids. Von den Phenolen, die sich vom Benzol und seinen Homologen ableiten, geben unter diesen Umständen nur Resorcin, Pyrogallussäure und Phloroglucin Veranlassung zur Entstehung von gefärbten Verbindungen; bleibt die Masse daher nahezu farblos, so sind diese drei Substanzen ausgeschlossen, färbt sie sich gelbroth, so können sie zugegen sein. Löst man nun die Schmelze in verdünnter Natronlauge, so zeigt sich bei der geringsten Spur von Resorcin eine grüne Fluorescenz, während Pyrogallussäure eine blaue und Phloroglucin eine rothe Lösung ohne die geringste Fluorescenzerscheinung geben. Sollte bei Gegenwart von viel Pyrogallussäure die dunkle Farbe der Lösung störend sein, so kann man diesem Uebelstande durch vorsichtigen Zusatz von Chamäleonlösung abhelfen, welche Gallen sofort, Fluorescein aber nur sehr langsam zerstört.

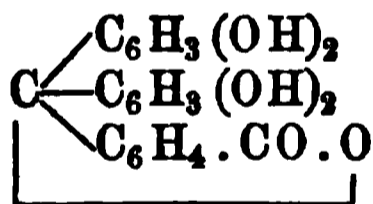
Die Constitution des Fluoresceins ergibt sich leicht aus den früheren allgemeinen Bemerkungen: es ist ein inneres partielles Anhydrid des Resorcinnphthaleins. Die erste symmetrische Formel, welche dafür aufgestellt wurde, war:



Nach den neueren Untersuchungen über das Phenolphthalein ist auch für das Fluorescein die unsymmetrische Structur anzunehmen, wonach seine Formel zu schreiben ist:



Es ist also ein partielles Anhydrid des Tetraoxydiphenylphthalid:



Da in jedem der aus dem Resorcin stammenden Benzolkern nur ein Hydroxyl enthalten ist und außerdem zwei Wasserstoffatome durch beständige Gruppen ersetzt sind, so ist erklärlich, daß es von Oxydationsmitteln nicht leicht angegriffen wird. Andererseits werden die Wasserstoffatome der Resorcinreste aber leicht substituiert, und zwar besonders leicht durch je zwei negative Gruppen; das Fluorescein bildet daher vorzugsweise Tetrasubstitutionsproducte.

Diacetylfluorescein,  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ , entsteht durch Erhitzen von Fluorescein mit dem drei- bis vierfachen Gewicht Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler auf  $140^\circ$ , so daß die Flüssigkeit im gelinden Sieden bleibt. Das Product ist in Eisessig sehr leicht löslich und wird daraus durch Alkohol sofort krystallinisch ausgeschieden. Es bildet farblose Nadeln, welche bei  $200^\circ$  schmelzen und bei höherer Temperatur verkohlen. In Alkalien ist es unlöslich, da es kein Phenolhydroxyl mehr enthält. Beim Kochen mit Alkalien wird es in Essigsäure und Fluorescein zerlegt. Dieselbe Zersetzung erleidet es durch concentrirte Schwefelsäure

in der Kälte und concentrirte Salzsäure in der Wärme. In rauchender Salpetersäure ist es in der Kälte ohne Zersetzung löslich; beim Erwärmen entsteht Tetranitrofluoresceïn.

Dibenzoylfluoresceïn,  $C_{20}H_{10}O_5 (C_7H_5O)_2$ , wird erhalten beim Erhitzen von Fluoresceïn mit dem vierfachen Gewicht von Benzoylchlorid auf  $140^\circ$ . Farblose, bei  $215^\circ$  schmelzende, bei höherer Temperatur verkohlende Krystalle; in Alkohol, Holzgeist, Aether schwer, leicht löslich in heißem Aceton. Wird von Alkalien und concentrirter Schwefelsäure wie die Acetylverbindung zersetzt.

Monoäthylfluoresceïn,  $C_{20}H_{10}O_3$   $\begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$ , erhielt Baeyer, indem

er Fluoresceïn mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Kalilauge zusammenbrachte, die abfiltrirte Flüssigkeit zur Trodne verdampfte und das so erhaltene Fluoresceïnalkali mit etwas mehr als zwei Molekülen Bromäthyl und der zehnfachen Menge Alkohol zwei bis drei Stunden auf  $120^\circ$  erhitzte. Nach dem Erkalten scheiden sich schmutziggelbe Krystalle von Bromkalium aus, dagegen giebt die davon abfiltrirte braune Flüssigkeit auch bei starker Concentration keine Krystalle. Um den gebildeten Aether von dem unzersetzten Fluoresceïn zu trennen, wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Natron versetzt, worin das Fluoresceïn sich löst, und darauf mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine gelbe krystallinische, etwas klebrige Masse zurück. Man löst dieselbe in wenig Alkohol, verdampft bis zur Syrupconsistenz und mischt mit Aether unter Erwärmen; beim Verdunsten des Aethers krystallisirt die Verbindung in reinem Zustande aus, während die Verunreinigungen in der Mutterlauge bleiben.

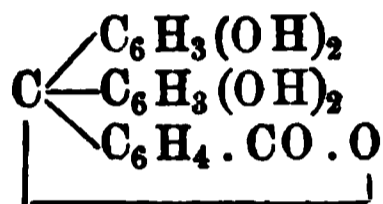
Das Monoäthylfluoresceïn bildet hellgelbe Nadeln, welche bei  $155$  bis  $156^\circ$  schmelzen. Es ist in Alkohol, Holzgeist, Benzol, Chloroform äußerst leicht löslich und krystallisirt aus diesen Mitteln nicht, sondern hinterbleibt beim Verdunsten als Syrup. In diesem Zustande läßt sich die Substanz mit Aether mischen und krystallisirt beim Verdunsten desselben in Nadeln aus, welche in Aether schwer löslich sind. Die heiße alkoholische Lösung mit Wasser versetzt wird beim Erkalten milchig und scheidet bei längerem Stehen trübe gelbe Krystalle aus. In kohlensaurem Natron und verdünnter Natronlauge ist die Substanz unlöslich, beim Erhitzen mit verdünnter Lauge wird sie unter Bildung von Fluoresceïn gelöst.

Diäthylfluoresceïn,  $C_{20}H_{10}O_3 (OC_2H_5)_2$ , kann nur durch Einwirkung von Bromäthyl auf Fluoresceïn Silber in geringer Menge erhalten werden. Es ist schwer löslich in Aether und Alkohol; die gelbe alkoholische Lösung zeigt eine sehr lebhaft gelbe Fluorescenz. Von verdünnter Natronlauge wird es auch beim Kochen nicht angegriffen; concentrirte Lauge und concentrirte Schwefelsäure zersetzen es.

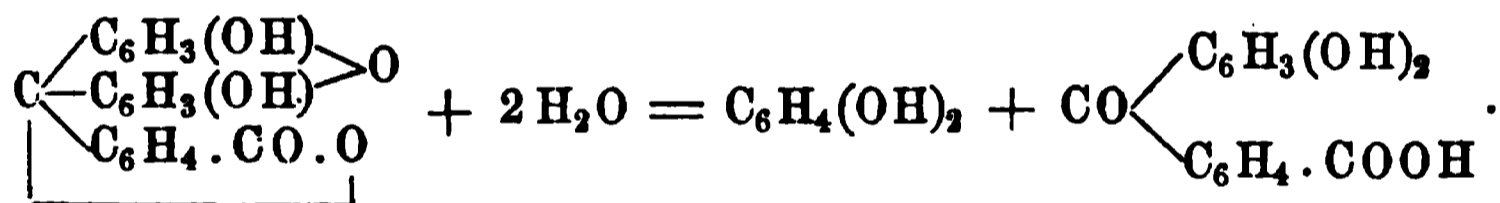
Fluoresceïnchlorid,  $C_{20}H_{10}O_3Cl_2$ . Die Ersetzung der Hydroxylgruppen im Fluoresceïn durch Chlor mittelst  $PCl_5$  geht bei weitem leichter von Statten als beim Phenol. Man läßt 2 Mol.  $PCl_5$  bei  $70^\circ$ , zuletzt bei  $100^\circ$  auf 1 Mol. Fluoresceïn einwirken und erhält nach passender Reinigung das Chlorid in kleinen,

meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen. Diese sind in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol, Aceton, Essigsäure schwer löslich. Die besten Lösungsmittel sind heißes Benzol, Toluol und Chloroform. — Das Chlorid schmilzt bei 252° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bei weiterem Erhitzen zerfällt es sich unter Verkohlung. Das Chlor ist sehr fest gebunden, nicht aber so sehr, wie im Chlorbenzol und Chlorphenol. Durch wässriges, alkoholisches und schmelzendes Kali läßt es sich nicht eliminiren, wohl aber durch Kalkmilch unter Druck: mit überschüssigem Kalk und wenig Wasser mehrere Stunden auf 230° erhitzt, wird es glatt in Fluorescein verwandelt. — Mit einem Ueberschusse rauchender Jodwasserstoffsäure 5 bis 6 Stunden auf 150° erhitzt, liefert das Chlorid ein bei 229 bis 230° schmelzendes Reductionsproduct von der Formel  $C_{20}H_{12}O_3Cl_2$ . Aus der Löslichkeit dieses Körpers in verdünnten wässrigen Alkalien schließt Baeyer, daß es Hydroxylgruppen enthalte.

Mit Natronlauge eingedampft, nimmt das Fluorescein 1 Mol. Wasser auf und verwandelt sich in das wahre Resorcinnphtalein,

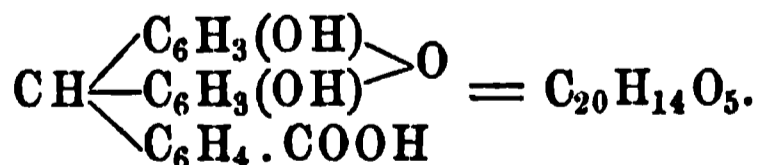


welches aber sehr unbeständig ist, und mit der größten Leichtigkeit unter Wasserabspaltung Fluorescein regenerirt. — Mit Natron geschmolzen, zerfällt es in Resorcinn und Monoresorcinnphtalein:



Das letztere ist eine bei etwa 200° schmelzende Verbindung, welche beim Zusammenschmelzen mit Resorcinn ein Molecül des letzteren aufnimmt, unter Rückbildung von Fluorescein. Für sich erhitzt, zerfällt das Monoresorcinnphtalein in Fluorescein, Phtalsäureanhydrid und Wasser. — Treibt man die Wirkung des schmelzenden Alkalis auf Fluorescein weiter, so wird auch das zweite Resorcinnmolecül abgespalten, und zugleich die Phtalsäure in Benzoësäure übergeführt.

Fluorescein, vermuthlich:



Erwärmt man Fluorescein mit Natronlauge und Zinkstaub, so wird es unter Entfärbung zu Fluorescein reducirt, welches durch Aether aufgenommen wird und beim schnellen Verdunsten des letzteren als farbloser, firnißartiger, auch in Alkalien farblos löslicher Rückstand hinterbleibt. Beim Stehen an der Luft in alkalischer Lösung geht das Fluorescein allmählig, durch Oxydationsmittel sofort in Fluorescein über.

Im Allgemeinen trägt das Fluorescein den Charakter eines sehr beständigen Körpers. Von nicht zu starken Oxydationsmitteln, verdünnter Salpetersäure,

Ferrichalkalium u. s. w. wird es selbst in der Wärme nicht angegriffen; auch concentrirte Salpetersäure bleibt in der Kälte ohne Wirkung. Rauchende Salpetersäure erzeugt schon in der Kälte Nitrosubstitutionsproducte. Chlor wirkt auf in Eisessig vertheiltes Fluorescein zerstörend ein, Brom liefert dagegen unter verschiedenen Bedingungen Substitutionsproducte, ebenso Jod. Rauchende Jodwasserstoffsäure wirkt selbst bei 250° nicht darauf ein, ebensowenig  $\text{PCl}_3$  bei Siedetemperatur.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Fluorescein langsam schon in der Kälte, rascher beim gelinden Erwärmen mit dunkelrother Farbe. Durch Zusatz von Wasser werden gelbe Flocken ausgeschieden von anscheinend unverändertem Fluorescein; dieselben sind jedoch theilweise eine Verbindung von Fluorescein mit Schwefelsäure.

Dieser Körper wurde auch durch Erhitzen von 2 Mol. Resorcin und 1 Mol. Phthalsäureanhydrid mit einem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf 100° erhalten.

Aus Holzgeist läßt er sich in prismatischen, meist sternförmig verwachsenen Krystallen von gelbrother Farbe erhalten. Diese sind ziemlich unbeständig und besitzen die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5 + \text{SO}_3$ , zeigen aber nicht das Verhalten einer Sulfosäure des Fluoresceins, da sie z. B. durch Alkalien augenblicklich zersetzt werden. — Durch längere Einwirkung siedender Schwefelsäure wird das Fluorescein in eine Verbindung übergeführt, welche als das Eürulein des Resorcins (s. u.) zu bezeichnen ist, aber noch nicht näher untersucht wurde. Sie löst sich in Alkalien mit schön grünblauer Farbe und wird durch Säuren wieder gefällt. In Wasser ist sie ziemlich leicht löslich mit rother Farbe, die beim Verdünnen prachtwoll rothviolett wird. In alkalischer Lösung wird sie von Zinkstaub außerordentlich leicht schon in der Kälte reducirt, wobei die Lösung roth wird; an der Luft färbt diese sich wieder blau. Säuren fällen aus der reducirten Lösung gelbe Flocken.

Die Substitutionsproducte des Fluoresceins zeigen im Allgemeinen die Eigenschaften des Fluoresceins; der Eintritt von negativen Atomen oder Atomgruppen erhöht indessen seine sauren Eigenschaften. Besonders bemerkenswerth durch ihre schöne Färbung und ihre Eigenschaften als Farbstoffe sind die Brom-, Jod- und Bromnitroverbindungen.

Dinitrofluorescein bildet sich, wenn man 5 g Fluorescein in 100 g concentrirte Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen löst, die dunkelbraune Lösung auf 0° abkühlt und mit ungefähr 10 g kalter rauchender Salpetersäure versetzt. Die Flüssigkeit wird dabei etwas heller und giebt, in Wasser gegossen, einen gelben Niederschlag von unreinem Dinitrofluorescein. Reiner konnte der Körper noch nicht erhalten werden. Mit Essigsäureanhydrid giebt er Diacetyldinitrofluorescein,  $\text{C}_{20}\text{H}_8(\text{NO}_2)_2\text{O}_3(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ , welches aus Alkohol oder Essigäther in schwach gelblichen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol, Holzgeist, Essigäther schwer, in warmem Eisessig leicht löslichen Nadeln krystallisirt. — Mit Kali- oder Natronlauge geht das Dinitrofluorescein, sowie dessen Acetylderivat mit großer Leichtigkeit in das Hydrat des Dinitrofluoresceins über, welches rothe, stark glänzende Krystalle bildet, und die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}(\text{NO}_2)_2\text{O}_6$  besitzt.

Tetranitrofluorescein,  $C_{20}H_8(NO_2)_4O_5$ , erhält man immer, wenn man Fluorescein mit rauchender Salpetersäure in der Wärme behandelt. Man gießt das Reactionproduct in viel Wasser, wäscht den röthlichweißen Niederschlag erst mit Wasser, dann zur Entfernung von etwas Dinitrofluorescein mit wenig Alkohol, und löst endlich den getrockneten Niederschlag durch längeres Kochen mit der fünfzigfachen Menge Eisessig auf. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in farblosen, zu Warzen vereinigten Krystallen aus.

Das Tetranitrofluorescein löst sich in der fünfzigfachen Menge Eisessig mit gelber Farbe, in Alkohol ist es noch schwerer löslich mit gelbrother Farbe und schwach gelbgrüner Fluorescenz. Mineralsäuren in geringer Menge zugesetzt, ändern diese Farbe in Hellrothviolett um, und entfärben bei weiterem Zusatz die Flüssigkeit gänzlich. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heißem etwas löslich mit rother Farbe; es färbt Wolle intensiv und echt rothgelb, in Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe ohne Fluorescenz, auf Zusatz von Säuren scheidet es sich als gelblichweißer Niederschlag ab, Essigsäure fällt die Lösung nicht. Der Schmelzpunkt läßt sich nicht bestimmen, bis  $200^\circ$  bleibt die Substanz unverändert, weiterhin färbt sie sich roth, schmilzt unter Zersetzung und verpufft schließlich sehr heftig.

Mit Essigsäureanhydrid giebt es ein nicht näher untersuchtes Acetylderivat. — Durch Zinn und Salzsäure wird das Di- und Tetranitrofluorescein zu gleichfalls noch nicht eingehend untersuchten Amidokörpern reducirt.

Nitrosofluorescein soll sich nach Girard und Babst<sup>1)</sup> bilden durch Einwirkung von Bleikammerkrystallen auf eine Lösung von Fluorescein in Schwefelsäure. Die Reaction erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur im Verlauf einiger Tage. Man kann dann den Nitrosokörper durch Wasser abscheiden. Er gleicht im Aeußeren vollkommen dem Methylfluorescein, und seine Chlor- und Bromderivate sind ebenso intensive Farbstoffe wie das Eosin.

Monobromfluorescein bildet sich höchst wahrscheinlich, wenn man trocknes Fluorescein in der vierfachen Menge Eisessig suspendirt und dazu auf einmal eine zwanzigprocentige Lösung von Brom in Eisessig gießt, welche die einem Molekül entsprechende Menge Brom enthält. Es ist eine gelbrothe, amorphe Substanz, welche sich in verdünnten Alkalien mit röthlicher Farbe und matter grüner Fluorescenz löst; in reinem Zustande konnte es nicht erhalten werden.

Dibromfluorescein wird in ganz gleicher Weise durch Mischen von 1 Mol. Fluorescein und 2 Mol. Brom dargestellt. Es bildet sich eine klare braune Lösung, welche nach wenigen Minuten erstarrt. Die gelbrothe körnige Masse wird mit Essigsäure gewaschen und getrocknet, in etwas Alkohol gelöst, die filtrirte Lösung mit Eisessig versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Es scheiden sich dabei rothbraune, derbe Nadeln mit tief dunkelgrünem Glanz ab, welche von der Mutterlauge getrennt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet werden.

Das Dibromfluorescein ist in krystallisirtem Zustand schwer löslich in Eis-

<sup>1)</sup> Chem. Industrie 1879, 49.

essig, Alkohol und Essigäther; in Alkalien löst es sich leicht mit rothgelber Farbe und schwach gelbgrüner Fluorescenz; beim Kochen färbt sich die Flüssigkeit erst violett, dann blau, während die Fluorescenz dunkelgrün wird. Die Substanz schmilzt bei 260 bis 270°. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich ähnlich wie Tetrabromfluoresceïn.

Diacetyldibromfluoresceïn,  $C_{20}H_8Br_2O_3(OC_2H_3O)_2$ , entsteht sehr leicht beim Kochen des Dibromfluoresceïns mit Essigsäureanhydrid und wird auf Zusatz von Alkohol in farblosen Nadeln abgeschieden. Es färbt sich gegen 180° roth und schmilzt bei 208 bis 210°.

Tetrabromfluoresceïn (Eosin),  $C_{20}H_8Br_4O_5$ .

Die Bromirung des Fluoresceïns kann in Alkohol oder Eisessig vorgenommen werden; bei Anwendung des letzteren verfährt man nach der oben beschriebenen Methode. 1 Mol. Fluoresceïn wird mit der vierfachen Menge Eisessig gemischt und eine zwanzigprocentige Lösung von Brom in Eisessig hinzugefügt. Nach einigem Stehen krystallisirt das Tetrabromfluoresceïn in gelbrothen Krystallen heraus. Wählt man Alkohol als Lösungsmittel, so trägt man die berechnete Menge Brom unter Vermeidung zu starker Erhitzung in das Gemenge von Alkohol und Fluoresceïn ein. Verfährt man dabei zu langsam, so krystallisirt Dibromfluoresceïn aus, welches sich dadurch der weiteren Einwirkung des Broms entzieht. Gereinigt wird das Tetrabromfluoresceïn am besten durch Vermittelung des Kalisalzes. Aus der wässerigen Lösung des umkrystallisirten Salzes fällen Mineralsäuren das reine Tetrabromfluoresceïn als rothgelben amorphen Niederschlag; dieser wird getrocknet, zerrieben und durch längeres Kochen mit der sechszigfachen Menge absoluten Alkohols gelöst; man destillirt den Alkohol ab, bis reichlich Krystalle sich ausscheiden, und läßt erkalten, wobei noch weitere Ausscheidung stattfindet; oder man schüttelt die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung des Tetrabromfluoresceïnkaliums mit Aether, welcher die frisch gefällte Substanz leicht aufnimmt, destillirt einen Theil des Aethers ab und läßt verdunsten.

Das auf die eine oder andere Weise in krystallisirtem Zustand erhaltene Tetrabromfluoresceïn ist in Alkohol bedeutend schwerer löslich, als das amorphe. Die Lösung ist rothgelb und fluorescirt nicht; die geringste Spur von Alkali ruft aber eine gelbgrüne Fluorescenz hervor. In siedendem Eisessig ist es mit derselben Farbe sehr wenig löslich, in Chloroform und Benzol fast unlöslich; in Wasser ist sowohl das krystallisirte wie amorphe fast gar nicht löslich.

Die eben beschriebenen, aus Alkohol erhaltenen Krystalle bestehen aus einer Verbindung des Tetrabromfluoresceïns mit Alkohol von der Formel  $C_{20}H_8Br_4O_5 + C_2H_6O$ . Der Alkohol geht bei 100° fort. Alkoholfreie Krystalle erhält man in folgender Weise: man versetzt eine siedende alkoholische Lösung mit so viel Wasser, daß eine bleibende Trübung entsteht, fügt etwas Salzsäure hinzu und erhitzt von Neuem bis zum Sieden, die Flüssigkeit klärt sich auf und es beginnt eine reichliche Ausscheidung von matt fleischfarbenen Krystallen, welche aus reinem Tetrabromfluoresceïn bestehen.

Das Tetrabromfluoresceïn ist eine ziemlich starke zweibasische Säure; die Salze werden zwar durch Mineralsäuren zersetzt, durch Essigsäure aber nur un-

vollkommen. Es entspricht dies ganz der oben aufgestellten Formel für das Fluorescein, indem die beiden darin angenommenen Hydroxylgruppen, welche einen phenolartigen Charakter haben, durch den Eintritt von vier Bromatomen stark saure Eigenschaften annehmen. Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die der Erden schwer, und die der schweren Metalle fast unlöslich.

Tetrabromfluoresceinkalium,  $C_{20}H_6Br_4O_5K_2 + 6H_2O$ , erhält man durch Zusammenbringen von überschüssigem Tetrabromfluorescein mit Kalilauge; nach dem Abfiltriren wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade stark concentrirt und zur Krystallisation gestellt. Die Kaliumverbindung scheidet sich dabei in zusammengewachsenen, undeutlich ausgebildeten, meist prismatischen, undurchsichtigen Krystallen aus, welche eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe besitzen. Sie bilden das unter dem Namen „wasserlösliches Eosin“ bekannte Handelsproduct. Das Krystallwasser entweicht bei  $120^\circ$ .

Löst man 100 Thle. des Salzes in 50 Thln. Wasser unter gelindem Erwärmen, versetzt mit 100 Thln. Alkohol und filtrirt, so scheidet sich nach längerem Stehen das Salz in prachtvollen, großen, zusammengewachsenen Blättern aus, welche in durchfallendem Lichte roth sind und eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe besitzen; das Pulver ist roth. Die Krystalle enthalten 5 Mol. Krystallwasser.

Aus der Lösung des Salzes in heißem absolutem Alkohol scheiden sich beim Erkalten kleine, rothbraune, zu Büscheln vereinigte Krystalle aus, welche eine grüngelbe Oberflächenfarbe besitzen, und vermuthlich 1 Mol. Krystallalkohol enthalten.

Beim schnellen Eintrocknen der wässerigen Lösung bleibt das Tetrabromfluoresceinkalium als amorpher Firniß zurück, mit sehr lebhaftem gelbgrünem Metallglanz.

Das Salz ist in 2 Thln. Wasser löslich, von absolutem Alkohol wird es schwer aufgenommen. Die concentrirte wässerige Lösung ist dunkelgelbroth, in dünnen Schichten rosa, ohne Fluorescenz; in verdünnterem Zustande ist sie rothgelb mit stark grüngelber Fluorescenz, bei sehr starker Verdünnung zeigt sich auch bei dicken Schichten im durchfallenden Lichte die Rosafärbung mit verhältnißmäßig sehr starker Fluorescenz. Das Absorptionsspectrum der äußerst verdünnten Lösung zeigt einen breiten schwarzen Streifen im Grün.

Die alkoholische Lösung zeigt ähnliche Farbenerscheinungen, nur viel stärkere gelbgrüne Fluorescenz. Setzt man zu einer verdünnten wässerigen oder alkoholischen Lösung eine Mineralsäure, so verschwindet das Spectrum des Kalisalzes; bei Anwendung von Essigsäure bleibt es aber bestehen. Ebenso fällt Essigsäure aus einer concentrirten wässerigen Lösung das Tetrabromfluorescein nur sehr unvollständig. Eine sehr verdünnte wässerige Lösung, welche 1 Thl. wasserhaltiges Salz auf 150 Thle. Wasser enthält, verhält sich folgendermaßen gegen Lösungen von Metallsalzen:

## Rein Niederschlag:



## Krystallinische Ausscheidung:

$\text{CaCl}_2$ , beim schnellen Einkochen Krystalle.

$\text{BaCl}_2$ , desgleichen.

$\text{CdSO}_4$ , nach 12 Stunden schön ausgebildete Krystalle.

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , nach Wochen Krystalle.

$\text{HgCl}_2$ , sogleich krystallinischer Niederschlag, nach längerem Stehen deutliche Krystalle, Gemisch von rothen und gelben.

## Amorphe Niederschläge:

Roß:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

Roßbraun:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ .

Roßgelb: Alaun,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ .

Ammoniumsalz,  $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}_5(\text{NH}_4)_2$ . — Beim Concentriren einer Lösung von Tetrabromfluorescein in alkoholischem Ammoniak erstarrt der Rückstand zu einem Krystallbrei aus feinen rothen Nadeln, welche beim Trocknen ihre Zusammensetzung ändern und daher nicht genau analysirt werden konnten.

Bariumsalz,  $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}_5\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ . — Lösungen von 2 Thln. Kaliumsalz und 1 Thl. Chlorbarium, welche im Ganzen 60 Thle. Wasser enthalten, werden gemischt und zum Sieden erhitzt, bis reichliche Ausscheidung von Krystallen stattgefunden. Nach dem Erkalten filtrirt man die Mutterlauge ab, dampft diese weiter ein und wäscht die erhaltenen Krystalle mit Wasser. Die Lösung ist gelbroth, grün fluorescirend. Die Krystalle erscheinen unter der Loupe als rhombische Tafeln (unter gewissen Umständen finden sich neben diesen auch vereinzelt prismatische, sternförmig gruppirte Krystalle), in durchfallendem Lichte gelbroth, in reflectirtem glänzend grün. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Calciumsalz,  $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}_5\text{Ca} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Beim Vermischen einer Lösung von Chlorcalcium und dem Kaliumsalz scheidet sich nichts ab; beim Verdunsten im Vacuum krystallisirt das Salz in kleinen, gelbrothen Nadeln mit schwach grünem Glanz. Das Krystallwasser entweicht bei  $120^\circ$ ; das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Das Cadmiumsalz scheidet sich als gelbrother, amorpher Niederschlag aus, wenn man concentrirte Lösungen von Kaliumsalz und schwefelsaurem Cadmium vermischt; bei genügender Verdünnung bleibt die Flüssigkeit klar und setzt nach mehrtägigem Stehen sehr schön ausgebildete, prächtig glänzende Krystalle ab. Unter der Loupe erscheinen sie in Form sechsseitiger Tafeln, sind in durchfallendem Lichte gelbbraun, und zeigen auffallenden, starken, grünlichgelben Metallglanz; beim Erhitzen auf  $100^\circ$  wird es rein grün und verliert Krystallwasser.

Silbersalz,  $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}_5\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . — Vermischt man eine Lösung des Kaliumsalzes in der fünfzigfachen Menge Wasser mit einer Lösung von



Silbernitrat, so fällt das Silber Salz als dunkelrother amorpher Niederschlag, der sich beim Auswaschen mit Wasser nach dem Verdrängen der Salzlösung mit mattrother Farbe allmählig löst. Nach dem Trocknen im Vacuum bildet der Niederschlag eine lebhaft grünlänzende Masse, welche beim Zerreiben ein braunrothes Pulver giebt und nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol löslich ist. Mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erwärmt, löst es sich beträchtlich und krystallisirt in mikroskopisch kleinen, undeutlich ausgebildeten prismatischen Krystallen von fast schwarzer Farbe, in dünnen Schichten roth durchscheinend. Es findet hierbei aber eine theilweise Zersetzung statt.

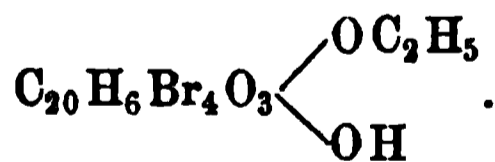
Bei 120° verliert der im Vacuum getrocknete Niederschlag das Krystallwasser.

Bleisalz. Neutrales, essigsaures Blei giebt mit der Lösung des Kaliumsalzes einen rothen, amorphen Niederschlag, welcher beim Eintrocknen eine stark grün glänzende Oberfläche erhält und in Wasser und Alkohol etwas löslich ist. Derselbe ist ein basisches Salz und besitzt, bei 120° getrocknet, die Zusammensetzung  $C_{20}H_6Br_4O_5(PbOH)_2$ . Bei Anwendung von Bleinitrat erhält man einen Niederschlag von gleichem Aussehen, welcher nahezu die Zusammensetzung des neutralen Salzes,  $C_{20}H_6Br_4O_5Pb$ , besitzt.

Turpin<sup>1)</sup> benutzt die Eosinsalze der schweren Metalle — Eosinlacke — zur Herstellung giftfreier Anstrichfarben, welche in vielen Fällen — z. B. zur Färbung von Spielwaaren — mit Vortheil die Bleifarben ersetzen können. Die Farbe der Zinkverbindung ist rosa bis dunkelroth; der Thonerdelack hat die Farbe des Zinnobers, widersteht der Hitze und schwefelhaltigen Dämpfen und kann daher zur Färbung des Kautschuks benutzt werden. Das Fluorescein giebt mit dem Zink einen gelben Lack, der auch in Mischung mit dem Eosinlack angewandt werden kann. Farblacke von Gelb bis zum lebhaften Roth erhält man, indem man Zinkchromat mit einer alkalischen Eosinlösung behandelt, Alaunlösung hinzufügt und zur Trockne verdampft. Diese können als Malerfarben die verschiedenen Bleichromate ersetzen.

Das Tetrabromfluorescein giebt saure und neutrale Aether, und zwar merkwürdigerweise zwei isomere saure Aether, einen rothen und einen farblosen.

Rothes Monoäthyltetrabromfluorescein (Erythrin),



Erhitzt man Tetrabromfluoresceinkalium mit der fünfzehnfachen Menge Alkohol und der für die Bildung des neutralen Aethers berechneten Menge von ätherschwefelsaurem Kalium vier bis fünf Stunden auf 140 bis 150°, so ist nach dem Erkalten der Inhalt des Rohrs vollständig zu einer Gallerte erstarrt, in welcher große, stark grünlänzende Krystalle eingelagert sind. Beim Zusatz von Wasser löst sich Alles bis auf diese Krystalle, welche das Kaliumsalz des Erythrins sind; die von ihnen abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Säuren einen rothgelben

<sup>1)</sup> Compt. rend. 85, 1144; Wagner's Jahresber. d. techn. Chem. 1878, 1086.

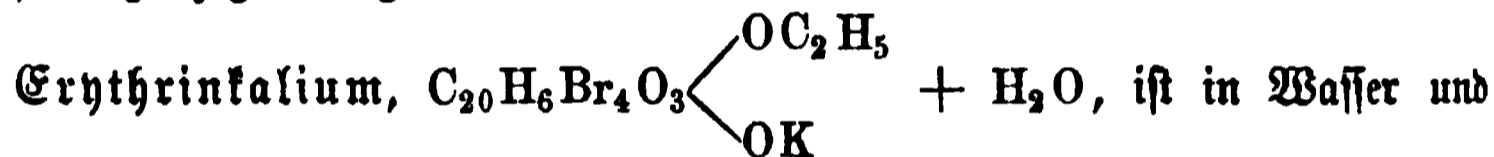
Niederschlag von Tetrabromfluorescein. Die Ausbeute beträgt 60 Proc. des angewendeten Tetrabromfluoresceinkaliums; der Rest wird in unverändertem Zustande wieder gewonnen.

Zur Abscheidung des Erythrins löst man das Kaliumsalz in 50 procentigem Alkohol und versetzt mit Essigsäure. Bei Anwendung einer concentrirten Lösung scheidet es sich als rothgelber amorpher Niederschlag ab; eine verdünnte z. B. 1 procentige Lösung bleibt klar und liefert beim Verdunsten große büschelförmig vereinigte Nadeln von rother Farbe und lebhaft grünem Metallglanz.

Das Erythrin bildet sich auch bei Einwirkung von Bromäthyl auf Tetrabromfluoresceinkalium in alkoholischer Lösung, indessen ist die Reaction weniger glatt. Das Kaliumsalz wird mit 2 Mol. Bromäthyl und dem zehnfachen Gewicht Alkohol drei bis vier Stunden auf 120° erhitzt; das Erythrin scheidet sich dann reichlich in rothen Krystallen ab, neben einer anderen Substanz (vielleicht unreiner Diäthyläther), von welcher es durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt werden kann.

Das Erythrin löst sich in Alkohol bei längerem Sieden reichlich mit rothgelber Farbe, die auch beim Verdünnen gelb bleibt<sup>1)</sup>, es krystallisirt beim Erkalten in rothen, warzigen Krystallen aus; in Chloroform ist es bedeutend löslicher und scheidet sich daraus in derselben Form ab; in warmem Eisessig ist es leicht löslich; löst man es in einem Gemisch von Eisessig und Alkohol, setzt Wasser bis zur Trübung hinzu und erhitzt, so scheiden sich sehr schöne rothe Krystalle ab.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 150° wird Tetrabromfluorescein ganz glatt regenerirt.



absolutem Alkohol sehr schwer löslich, dagegen in 50 procentigem Alkohol beim Erwärmen leicht. Die concentrirte Lösung ist gelblichroth, beim Verdünnen wird sie erst rothgelb, dann rosa mit schön gelbgrüner Fluorescenz, welche in der alkoholischen Lösung besonders stark ist, ein Verhalten, welches dem des Tetrabromfluoresceinkaliums ganz ähnlich ist; auch die Absorptionsspectra stimmen im Wesentlichen überein. Der Hauptunterschied in optischer Beziehung ist das reichlichere Auftreten von violetten Tönen in der verdünnten Lösung; dem entsprechend färbt auch Erythrin Wolle und Seide mehr violett als Eosin.

Das Salz krystallisirt in schön ausgebildeten Formen, die anscheinend Rhomboëder sind, von sehr starkem grünem Metallglanz, das Pulver ist dunkelrosa und nimmt beim Reiben sehr leicht grünen Metallglanz an. Bei 120° entweicht das Krystallwasser.

In einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Alkali und verdünnter Kalilauge ist das Erythrin sehr wenig löslich; beim Kochen mit letzterer tritt allmählig Lösung ein, zu gleicher Zeit beginnen aber auch die Farbenveränderungen, welche

<sup>1)</sup> Um die optischen Eigenschaften (des freien Erythrins und ähnlicher Substanzen in Lösung zu erkennen, muß man immer eine Spur einer Mineralsäure hinzufügen, da die geringste Menge von Alkali hinreicht, Farbenveränderungen zu bewirken.

das Tetrabromfluorescein unter denselben Umständen zeigt. (Diese sind von Baeyer nicht näher angegeben worden.)

**Erythrin Silber.** — Die Lösung des Erythrin Kaliums in verdünntem Alkohol giebt mit Silbernitrat einen amorphen Niederschlag, der im auffallenden Licht roth, im durchfallenden prächtig violett ist; beim Erwärmen oder beim Stehen in der Flüssigkeit wird er krystallinisch und zeigt im trockenen Zustande grünen Metallglanz, im durchfallenden Lichte eine intensiv blaue Färbung; die Strichfarbe ist rothviolett.

**Erythrin Blei.** Bleiacetat erzeugt in einer Lösung des Erythrin Kaliums einen amorphen Niederschlag, der, wie das Silber Salz, im auffallenden Lichte roth, im durchfallenden violett ist.

Farbloses Monoäthyltetrabromfluorescein,  $C_{20}H_6Br_4O_3$   $\begin{matrix} \diagup O C_2 H_5 \\ \diagdown O H \end{matrix}$ .

Bei der Einwirkung von Bromäthyl oder Jodäthyl auf Tetrabromfluorescein Silber wird neben dem Diäthyläther nicht Erythrin, sondern der isomere Monoäthyläther gebildet. Erhitzt man das Silber Salz mit einem Ueberschuß von Jodäthyl und der zwanzigfachen Menge Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf  $100^\circ$ , so ist nach drei bis vier Stunden die Umsetzung beendet. Nach dem Erkalten scheiden sich an den Wänden der Röhre reichlich Krystalle aus. Zur Trennung der beiden Aetherarten kocht man mehrmals mit Alkohol aus, die ersten Auszüge geben hauptsächlich den Monoäthyläther in gelben haarfeinen Nadeln, die folgenden rothe Krystalle des Diäthyläthers; der Rückstand wird auf den Diäthyläther verarbeitet. Die gelben Nadeln werden mit 50 procentigem Alkohol, der eine genügende Menge von Kali enthält, gekocht. Dabei löst sich hauptsächlich der Monoäthyläther auf, während der Diäthyläther zum größten Theile zurückbleibt; auf Zusatz von Essigsäure zu der soweit mit verdünntem Alkohol versetzten Lösung, daß dieselbe beim Kochen nicht gefällt wird, scheiden sich aus der warm gehaltenen Flüssigkeit feine, gelbe Nadeln aus, die bei Wiederholung der Operation farblos erhalten werden können. Die Substanz ist in kochendem Alkohol sehr schwer, in Eisessig etwas leichter löslich; Alkalien färben die ganz schwach gelbliche Lösung hellgelb. Essigsaures Blei und salpetersaures Silber geben damit gelblich weiße Niederschläge. In wässrigem kohlensauren Natron löst sich die Substanz in sehr geringer Menge mit gelber Farbe; Säuren fällen sie daraus in amorphen Flocken. Wässrige Kalilauge verhält sich ebenso. — In concentrirter Schwefelsäure ist die Substanz ohne Zersetzung löslich, in der Wärme wird Tetrabromfluorescein gebildet. Beim längeren Kochen mit verdünnter wässriger oder alkoholischer Kalilauge treten die Farbenerscheinungen ein, welche das Tetrabromfluorescein unter diesen Umständen zeigt (diese sind von Baeyer nicht näher angegeben worden).

Die Existenz von zwei isomeren Monoäthyläthern beweist, daß die beiden Hydroxylgruppen nicht dieselbe Stellung haben; ob diese Verschiedenheit auf dem unsymmetrischen Eintritt der vier Bromatome, oder auf einer unsymmetrischen Stellung der Hydroxylgruppen im Fluorescein selbst beruht, muß dahingestellt bleiben. Wenn das letztere der Fall sein sollte, so müßte die Phtalsäure in

verschiedener Weise in die beiden Resorcinmoleküle eingreifen, und es würde dadurch auch die Entstehung eines isomeren Fluoresceins, welches den in Alkohol leicht löslichen Theil des Kohlfuoresceins ausmacht, seine Erklärung finden (s. o.).

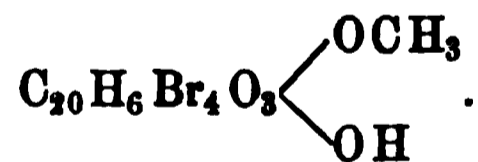
Diäthyltetrabromfluorescein,  $C_{20}H_6Br_4O_3(O C_2H_5)_2$ . Der Diäthyläther bildet sich sowohl direct aus dem Tetrabromfluorescein bei Behandlung des Silberfalzes mit Jodäthyl, als auch aus dem rothen und vermuthlich ebenso aus dem weißen Monäthyläther unter denselben Umständen.

Der bei der Darstellung des farblosen Monäthyläthers erhaltene, aus einem Gemenge von Brom- oder Jodsilber mit dem Diäthyläther bestehende Rückstand wird mit Chloroform ausgezogen; die daraus erhaltenen Krystalle werden mehrmals mit einer Lösung von Kali in 50procentigem Alkohol ausgekocht und aus Chloroform umkrystallisirt.

Der Diäthyläther krystallisirt in kleinen, sehr deutlich ausgebildeten Krystallen, welche scheinbar Rhomboëder sind, und eine rothe Farbe besitzen. Er ist in Alkohol und Aether sehr schwer mit gelblicher Farbe, in Chloroform und Eisessig leicht mit rothgelber Farbe löslich, und kann daraus in Krystallen erhalten werden. Von einer wässerigen Lösung kohlensaurer oder ätzender Alkalien wird er selbst bei anhaltendem Kochen nicht angegriffen; alkoholische Lauge löst ihn beim Erhitzen langsam und zerlegt ihn dann wie die anderen Aether. Concentrirte Schwefelsäure giebt beim Erhitzen Tetrabromfluorescein.

Erythrin Silber mit Bromäthyl und der zehnfachen Menge Alkohol auf  $120^\circ$  erhitzt, giebt nach dem Erkalten eine reichliche Ausscheidung von Krystallen, welche größtentheils aus demselben Diäthyläther bestehen, welcher soeben beschrieben worden ist; nebenbei wird eine sehr geringe Menge des farblosen Monäthyläthers erhalten; ob dieser letztere durch Umlagerung entstanden, oder ob er schon in dem angewandten Erythrin vorhanden gewesen, kann nicht mit Bestimmtheit angegeben werden.

Monomethyltetrabromfluorescein (Methylerythrin),



Dieser Aether gleicht in seinem Verhalten durchaus der entsprechenden Methylverbindung; in Alkohol ist er schwer löslich, in Chloroform ziemlich leicht und krystallisirt daraus in feinen Nadeln oder gut ausgebildeten, kleinen rothen Krystallen mit grüner Oberflächenfarbe.

Acetyltetrabromfluorescein wird leicht erhalten durch Erhitzen des Tetrabromfluoresceins mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid auf  $140^\circ$ . Es scheidet sich zum Theil sogleich in farblosen Nadeln ab, theils wird es aus der Mutterlauge auf Zusatz von Alkohol erhalten. In Alkohol, Aceton, Holzgeist und Essigäther schwer löslich, bedeutend leichter löslich in siedendem Benzol und Chloroform, aus denen man es leicht umkrystallisiren kann. Es schmilzt bei  $278^\circ$ ,

wird aber gegen  $180^{\circ}$  schon roth. Durch wässrige Lauge wird der Körper sehr schwer zerlegt, alkoholische spaltet ihn dagegen leicht.

Tetrabromfluoresceinchlorid,  $C_{20}H_8Br_4O_3Cl_2$ , erhalten durch Erhitzen von Tetrabromfluorescein mit dem gleichen Gewicht  $PCl_5$  auf  $100^{\circ}$ . Wird aus siedender alkoholischer Lösung in farblosen, weißen Nadeln erhalten, wenn man unter fortwährendem Kochen soviel Wasser hinzusetzt, bis die Krystallisation beginnt. In gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, nur von concentrirter Schwefelsäure wird es ziemlich leicht aufgenommen, Wasser fällt es daraus in amorphen Flocken. Beim Erhitzen schmilzt es, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, und sublimirt bei höherer Temperatur. Gegen Alkalien ist es sehr beständig.

Durch Alkalien wird das Tetrabromfluorescein in analoger Weise zerlegt wie das Fluorescein, jedoch schon bei viel niedrigerer Temperatur ( $100^{\circ}$ ) als dieses: es wird zuerst ein Molekül Wasser aufgenommen und dann ein Molekül gebromtes Resorcin abgespalten.

Tetrabromfluoresceinhydrat bildet, aus alkalischer Lösung durch Mineralsäuren gefällt, einen schwach röthlich gelben Niederschlag, der sich in Alkalien wieder mit blauer Farbe löst. Er löst sich ferner in Eisessig, und wird durch Wasser daraus in krystallinischer Form niedergeschlagen. Die Substanz ist sehr veränderlich, besitzt aber wahrscheinlich die Formel  $C_{20}H_8Br_4O_5 + H_2O$ . — Durch verstärkte Einwirkung des Alkalis erhält man neben Dibromresorcin, Dibrommonoresorcinphthalein:

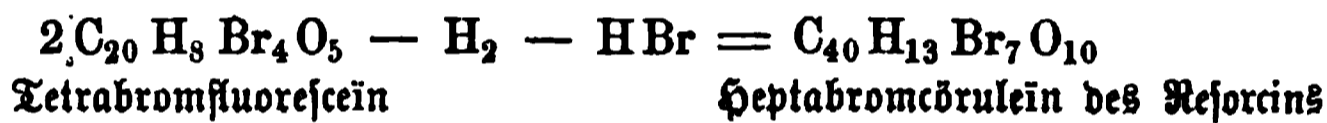


kleine, farblose, rhombische Tafeln, welche bei  $218$  bis  $220^{\circ}$  schmelzen und sich bei weiterem Erhitzen zersetzen; in Wasser fast unlöslich, in siedendem Alkohol mit gelber Farbe leicht löslich; in kohlensauren und kaustischen Alkalien mit derselben Farbe löslich, durch Säuren daraus als weißer, körniger Niederschlag fällbar. Erwärmt man Tetrabromfluorescein mit Wasser und Natriumamalgam, so wird es, unter Entfärbung, zu Fluorescein reducirt; läßt man es mit Wasser und Natriumamalgam längere Zeit an der Luft stehen, so wird das gebildete Fluorescein zu Fluorescein oxydirt. — Erhitzt man Tetrabromfluorescein mit Natronlauge und Zinkstaub, so tritt Entfärbung ein, an der Luft oxydirt sich aber das gebildete Reductionsproduct sofort wieder; auch der mit Säuren erhaltene farblose Niederschlag färbt sich schnell roth.

Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich das gebromte Fluorescein ganz ähnlich wie das bromfreie. Es entsteht dabei das Heptabromcörculein des Resorcins,  $C_{40}H_{13}Br_7O_{10}$ , welches große Aehnlichkeit mit dem aus Fluorescein unter denselben Bedingungen entstehenden Product hat, aber besser krystallisirt und daher auch genauer untersucht wurde. Zu seiner Darstellung wird Tetrabromfluorescein mit der 20fachen Menge Schwefelsäure fünf Minuten lang zum Sieden erhitzt, bis der durch Wasser erzeugte dunkelviolette Niederschlag sich nach

dem Auswaschen mit Wasser mit rein blauer Farbe löst. Die Schwefelsäurelösung wird mit Wasser gefällt, der Niederschlag gewaschen, in sehr verdünnter Lauge gelöst und mit alkoholischem Kali versetzt, wodurch ein dunkelblauer Niederschlag entsteht, welcher von der, noch unzersetzte Substanz enthaltenden Mutterlauge nach dem Absetzen getrennt wird. Das so erhaltene, mit verdünntem Alkohol gewaschene Kalisalz wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die getrocknete Substanz wird mit Aceton ausgekocht, woraus sie sich beim Erkalten in dunkelstahlblauen Nadeln abscheidet.

Die Ausbeute an Rohproduct ist sehr beträchtlich, an Krystallen dagegen sehr gering; die Substanz verkohlt beim Erhitzen, löst sich schwer mit violetter Farbe in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol, Holzgeist, Amylalkohol und Aceton, in letzterem am leichtesten. Die Lösung zeigt in verdünntem Zustande einen matten breiten Streifen im Grün des Absorptionsspectrums; in verdünnten Alkalien löst sich der Körper leicht mit grünblauer Farbe, welche bei starker Verdünnung einen Streifen im Roth zeigt. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Ammoniak wird die Lösung unter Reduction der Substanz roth, färbt sich an der Luft aber sogleich wieder blau; auf Zusatz einer Säure extrahirt Aether das Reductionsproduct mit röthlich-gelber Farbe und schwachgelber Fluorescenz. Vorsichtiger Zusatz von Brom fällt daraus die ursprüngliche Substanz in blauen Flocken. — Der Körper ist, wie das Cöruleïn, ein Farbstoff; seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



### Dibromdinitrofluoresceïn, $\text{C}_{20} \text{H}_8 \text{Br}_2 (\text{NO}_2)_2 \text{O}_5$ .

1. Dibromfluoresceïn löst sich in der Kälte in rauchender Salpetersäure auf und verwandelt sich dabei in das Dibromdinitrosubstitutionsproduct, welches durch Wasser ausgefällt werden kann.

2. Dinitrofluoresceïn wird von Brom ebenso in Dibromdinitrofluoresceïn verwandelt, welches übrigens nicht in ganz reinem Zustande erhalten wurde.

3. Tetranitrofluoresceïn wird in der Eisessiglösung in der Kälte von Brom nicht angegriffen; fügt man aber zu der siedend heißen Lösung des Nitroproductes auf ein Molecül 2 Mol. Brom hinzu, so beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung lebhaft gelb gefärbter glänzender Krystalle von Dibromdinitrofluoresceïn, deren Menge nach einigen Tagen bedeutend zunimmt. Ferner geht aus einer beiläufigen Bemerkung von Baeyer (s. o. Dibromdinitrodiimido-Phenolphthaleïn) hervor, daß das Dibromdinitrofluoresceïn sich auch bildet durch Einwirkung von Salpetersäure auf Tetrabromfluoresceïn, unter Elimination zweier Bromatome.

Das nach 1. und 3. dargestellte Dibromdinitrofluoresceïn ist identisch, wie aus den Eigenschaften der Acetylverbindungen hervorgeht. Man erhält dieselben aus beiden Verbindungen in farblosen Nadeln, welche sich bei  $210^\circ$  violett färben und bei  $250^\circ$  schmelzen.

Das Dibromdinitrofluorescein krystallisirt in dicken gelben Nadeln, welche in Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich sind. In Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe, in dünnen Schichten rosa, ebenso tritt bei sehr starker Verdünnung Rosafärbung der Flüssigkeit ein. Das Absorptionsspectrum zeigt einen Streifen im Grün ähnlich wie das Eosin; unterschieden ist es aber vom Eosin und Erythrin durch die völlige Abwesenheit der Fluorescenz auch in alkoholischer Lösung. Silbernitrat giebt mit der alkoholischen Lösung einen braunrothen Niederschlag, der im durchfallenden Licht violett ist; essigsaures Blei verhält sich ebenso. Beim Erhitzen mit Alkalien findet Zersetzung statt, die Lösung wird gelb; Säuren scheiden daraus einen fast farblosen Körper ab, der sich in Alkalien mit gelber Farbe löst. — Aether lassen sich nach den, bei dem Tetrabromfluorescein angewandten Methoden nicht darstellen; die Substanz bleibt unverändert.

Ueber praktische Anwendung des Dibromdinitrofluoresceins s. u.

### Hydrochinonphtalein, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> <sup>1)</sup>.

Beim Erwärmen von Hydrochinon und Phtalsäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 130 bis 140° entstehen zwei Körper, nämlich das Phtalein des Hydrochinons, welches farblos ist, und große Aehnlichkeit mit dem Phtalein des Phenols besitzt, und ein rother, dem Alizarin isomerer Farbstoff, das Chinizarin. Von ersterem erhält man 20 bis 25 Proc., von letzterem 1 bis 2 Proc. der theoretischen Ausbeute. — Die Anwesenheit des Chinizarins in dem Reactionssproducte war vermuthlich die Ursache, daß Baeyer das Hydrochinonphtalein zuerst für einen Farbstoff hielt (Volley S. 454). — Zur Darstellung des Phtaleins wird die braunrothe, dickflüssige Schmelze, die man beim Erhitzen von Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid mit Schwefelsäure erhält, mit Wasser ausgekocht, wobei sie allmählig fest und krystallinisch wird. Behandelt man sie nun mit absolutem Alkohol und verdünnt den alkoholischen Auszug mit Wasser, so schlägt sich zunächst wesentlich das Chinizarin nieder. Aus dem erwärmten Filtrat krystallisirt auf weiteres Zusetzen von Wasser das Phtalein fast vollständig aus und kann durch wiederholtes Aufnehmen mit wenig Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. — Eine bessere Ausbeute (über 70 Proc. von der angewendeten Menge Hydrochinon) erhält man unter Anwendung von Zinnchlorid an Stelle der Schwefelsäure. 2 Mol. Hydrochinon werden mit 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und dem zwei- bis dreifachen Gewichte an Zinnchlorid 12 bis 14 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Das Product wird zum Entfernen von Zinnchlorid, unverändertem Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid andauernd mit Wasser gekocht. Anfangs zähe, wird es allmählig krystallinisch, besonders wenn man Sorge trägt, die Kuchen möglichst zu zerkleinern. Der krystallinische Rückstand wird in verdünntem Weingeist gelöst und lange mit Thierkohle gekocht. — Aus mäßig verdünntem Alkohol krystallisirt das Phtalein in Verbindung mit 1 Mol. Krystall-

<sup>1)</sup> Grimm, Ber. d. d. Chem. Ges. 1873, 506. Elstrand, ibid. 1878, 718.

alkohol:  $C_{20}H_{12}O_5 + C_2H_6O$ . Beim Erhitzen auf 100 bis 110° geht der Alkohol fort.

Der alkoholfreie Körper ist von rein weißer Farbe und schmilzt nach Grimm bei 232 bis 234°, nach Ekstrand bei 226 bis 227°, bei weiterem Erhitzen zersetzt er sich. Er löst sich sehr unbedeutend in heißem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Tafeln aus. Holzgeist, Weingeist, Eisessig und Aceton nehmen ihn leicht auf, besonders beim Erwärmen. Aether verhält sich ebenso und giebt beim Verdunsten lange Nadeln. Chloroform und Benzol lösen auch beim Erwärmen nur wenig und Ligroin scheint gar nichts davon aufzunehmen.

Wird die weingeistige Lösung des Phthaleins mit viel Wasser versetzt, so erhält man einen Niederschlag von Nadeln, die sich aber bei anhaltendem Kochen in flimmernde Blättchen verwandeln. Der Körper enthält jetzt statt des Alkohols 1 Mol. Wasser, welches bei 160° entweicht. Es ist höchst wahrscheinlich Krystallwasser, so daß sich in dieser Hinsicht das Hydrochinonphthalein dem Fluorescein analog verhält.

Durch alkalische Flüssigkeiten wird das Phthalein tiefviolett gefärbt; beim Kochen oder Stehen wird die Lösung bald braun und mißfarbig. Von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird es mit rother Farbe gelöst.

Diacetylphthalein,  $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$ , wird durch Essigsäureanhydrid erhalten. Farblose, bei 210° schmelzende Krystalle, die gegen Natronlauge sehr beständig sind. — Während das Fluorescein mit Vorliebe Tetrasubstitutionsproducte liefert, giebt das Hydrochinonphthalein ein

Pentabromphthalein,  $C_{20}H_7Br_5O_5$ , erhalten durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf das Phthalein in eisessigsaurer Lösung. Bei längerem Kochen fällt ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der sich nicht mehr in Eisessig löst. Gereinigt bildet es ein farbloses Krystallpulver, das sich in Nitrobenzol ziemlich leicht löst und daraus in kleinen Tafeln krystallisirt. In den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Es schmilzt über 300°; in Alkalien löst es sich farblos. — Daneben scheint sich noch eine niedrigere Bromirungsstufe zu bilden.

Hydrochinonphthalin,  $C_{20}H_{14}O_5$ , entsteht aus dem Phthalein durch vierstündiges Erhitzen mit Natronlauge und Zinkstaub. Man säuert mit Schwefelsäure an und zieht mit Aether aus. Der Aetherauszug, möglichst von Wasser befreit, wird mit Benzol bis zur Trübung versetzt und der größte Theil des Aethers abdestillirt. Die rückständige Lösung wird jetzt der freiwilligen Verdunstung überlassen und giebt in kurzer Zeit große, farblose, tafelförmige Krystalle, die, wie es scheint, 1 Mol. Benzol enthalten, welches bei 100 bis 110° entweicht. — Der Schmelzpunkt des Phthalins ist 202 bis 203°. Es löst sich farblos in Alkalien; beim Stehen, schneller beim Erwärmen, wird es unter Rückbildung des Phthaleins violett gefärbt. In Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe; die Lösung giebt beim Verdünnen mit Wasser einen olivengrünen, flockigen Niederschlag des Phthalidins, der sich in Aether mit grüner Fluorescenz löst. Die ätherische Lösung scheint sich jedoch bald zu oxydiren und setzt ein schwarzviolett Pulver ab.



Diacetylhydrochinonphthalin,  $C_{20}H_{12}O_5 (C_2H_3O)_2$ , wird durch zweistündiges Kochen des Phthalins mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhalten. Farblose Prismen, die bei 190 bis 191° schmelzen. In Holzgeist leicht löslich. Von Alkalien wird es anfangs nicht angegriffen, aber schon bei gelindem Erwärmen unter Zersetzung violett gefärbt.

## Orcinphtalein 1),



Orcin verbindet sich mit Phthalsäureanhydrid unter denselben Bedingungen und in derselben Weise, wie die übrigen Phenole, zu einem Phtalein, das mit dem Phtalein des Phenols und des Hydrochinons die größte Ähnlichkeit zeigt. In geringer Menge bildet dasselbe sich schon beim bloßen Erhitzen von Orcin und Phthalsäureanhydrid auf 210 bis 220°. Leichter erfolgt die Reaction unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel, Zinkchlorid, Phosphorsäureanhydrid, oder besser noch concentrirter Schwefelsäure. Nach vielen Versuchen wird die beste Ausbeute erhalten durch Erhitzen von 3 Thln. (1 Mol.) frischgeschmolzenem Phthalsäureanhydrid, 5 Thln. (2 Mol.) destillirtem Orcin und 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 135°. Bei dieser Temperatur und der angegebenen Menge Schwefelsäure verläuft die Reaction rasch und ohne Entwicklung von schwefliger Säure, die eigenthümlicher Weise bei niedrigeren Temperaturen, bei 120° und selbst auf dem Wasserbade immer in beträchtlicher Menge auftritt und die Bildung von Nebenproducten anzeigt. Nach zweistündigem Erhitzen ist der größte Theil des Orcins in das Phtalein übergeführt; man unterbricht zweckmäßig die Operation, da die Schwefelsäure weiterhin secundäre Reactionen veranlaßt. Die rothbraune Schmelze wird mit kaltem Wasser übergossen nach einiger Zeit körnig-krySTALLINISCH. Unzersehtes Orcin und den größten Theil der Schwefelsäure entfernt man zunächst durch Waschen mit kaltem Wasser, man löst dann den Rückstand in verdünnter Kalilauge, kocht einige Zeit und fällt durch Ansäuern mit Essigsäure das Phtalein aus; nur auf diese Weise gelingt es, rasch und vollständig die Schwefelsäure zu entfernen, welche mit dem Orcinphtalein eine ähnliche Verbindung eingeht, wie mit dem Fluorescein und in Folge dessen demselben hartnäckig anhaftet. Der abfiltrirte Niederschlag wird beim weiteren Auskochen mit Wasser körnig-krySTALLINISCH und fast farblos; er besteht zum größten Theil aus der reinen Verbindung, und beträgt etwa 80 Proc. der theoretischen Ausbeute. Zur vollständigen Reinigung krySTALLISIRT man aus Aceton um; man löst heiß in möglichst trockenem Aceton, concentrirt die Lösung durch Eindampfen und läßt längere Zeit stehen. In den rothbraunen Mutterlaugen bleiben die Verunreinigungen leicht zurück, während die reine Verbindung sich langsam meist in eigenthümlich garbenförmig zusammengehäuften Nadeln ausscheidet.

Auch durch UmkrySTALLISIREN aus Eisessig läßt sich der Körper bei einiger Vorsicht reinigen, und wird schließlich in ganz farblosen kleinen Prismen oder rhomboëderähnlichen KrySTALLEN erhalten.

1) E. Fischer, Liebig's Annalen 183, 63. Ber. d. d. Chem. Ges. 1874, 1211.

Was die Darstellung des Orcins betrifft, so geschieht dieselbe bis am wohlfeilsten aus den Flechten, obwohl es auch künstlich erhalten werden kann und zwar durch Schmelzen von monochlortoluolsulfosaurem Kalium Kali<sup>1)</sup>. Zwar haben Vogt und Henniger<sup>2)</sup> auch ein Patent genommen Darstellung von Orcin durch Schmelzen von toluoldisulfosaurem Calc mit Natron; doch gelang es Gnehm und Forrer<sup>3)</sup> nicht, eine Toluoldisulfosäure zu erhalten, welche in der Kalischmelze Orcin liefert.

Das Orcinphtalein, dessen Bildung und Constitution vollkommen Fluorescein entspricht, ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Holzacetone und heißer Essigsäure; durch Wasser wird es daraus in weißen Flocken gefällt, die, sobald es ganz rein ist, beim Kochen nicht mehr zusammenballen, sondern körnig-kristallinisch werden; in Aether, Benzol, Toluol unlöslich.

Verdünnte Alkalien und Ammoniak lösen es sehr leicht mit intensiv dunkelrother Farbe. Die Lösungen der reinen Substanz zeigen keine, die des Orcinphthalates eine nur schwache dunkelgrüne Fluorescenz.

Der Schmelzpunkt läßt sich nicht bestimmen; von 230° an bräunt sich die Substanz und wird bei höherer Temperatur ganz zerlegt, wobei der größte Theil als glänzende Kohle zurückbleibt. Mit Mineralsäuren geht das Orcinphtalein eigenthümliche Verbindungen ein, die sämmtlich intensiv roth gefärbt sind; die Verbindung mit Salzsäure ist unten beschrieben; diese Körper sind in Wasser löslicher, als das reine Phtalein, weshalb die Löslichkeit des letzteren in Wasser durch Zusatz von Säuren bedeutend erhöht wird.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Orcinphtalein langsam in der Kälte mit rother Farbe, die beim Erwärmen dunkel wird. Ueber 200° tritt lebhaftere Zersetzung und Entwicklung von schwefliger Säure ein; erhitzt man bis zum Sieden, so fällt nach Zusatz von Wasser ein Zersetzungsproduct in dunkelrothen Flocken aus. Nach dem Abfiltriren und Trocknen hat der Körper eine ganz schwarze Farbe. Die Substanz gehört wahrscheinlich in die Classe der Coruleine. Sie löst sich in Ammoniak mit dunkelrother Farbe, wird aus dieser Lösung durch Baryt vollständig als schwarzer Niederschlag gefällt und ist nicht flüchtig. In Alkohol, Aceton, Wasser ist sie schwer löslich und färbt, obschon sie mit Metallen unlösliche Verbindungen bildet, gebeizte Zeuge nur sehr schwach.

Diacetylorcinphtalein,  $C_{22}H_{14}O_5 (C_2H_3O)_2$ , erhalten durch Erhitzen von Orcinphtalein mit dem drei- bis vierfachen Gewicht von Essigsäureanhydrid am Rückflüßkühler auf 140°. Bildet, aus Alkohol krystallisirt, seidenglänzende, schwach bläulich schillernde Nadeln, und ist in Alkalien unlöslich, wiewohl die Existenz von nur 2 Hydroxylgruppen im Orcinphtalein erwiesen ist. In Wasser und Holzgeist schwer löslich, leichter in Aceton, unlöslich in Alkohol, Benzol; schmilzt bei 219 bis 220° und zerlegt sich bei höherer Temperatur. Uebrigens verhält sich der Körper dem Diacetylfluorescein analog.

Monoacetylorcinphtalein,  $C_{22}H_{15}O_5 (C_2H_3O)$ . Bei einiger Uebersättigung kann man das Orcinphtalein aus Eisessig umkrystallisiren; bei 100°

<sup>1)</sup> Vogt und Henniger, Jahresber. d. Chemie 1872, 410. — <sup>2)</sup> D. Z. f. d. Chem. Großgewerbe 1876, 175. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1876

Erhitzen aber tritt Verbindung ein unter Bildung des genannten Körpers. Derselbe wird am besten durch Erhitzen des Phtaleins mit Eisessig auf  $150^{\circ}$  im zugeschmolzenen Rohre erhalten. Gelbrothe Krystalle, in Alkalien löslich, durch Säuren daraus wieder fällbar. Durch Erhitzen mit Alkalien wird Phtalein regenerirt.

Orcinphtalein = Chlorwasserstoff,  $C_{22}H_{16}O_5 + HCl$ .

Wie es scheint verbinden sich mehrere Phtaleine mit concentrirten Säuren zu eigenthümlichen, meist sehr unbeständigen Körpern, die jedoch bisher kaum untersucht sind. Für das Orcinphtalein sind diese Verbindungen sehr charakteristisch, da sie sämmtlich eine intensiv dunkelrothe Farbe besitzen. Es läßt sich von ihnen die Salzsäureverbindung am leichtesten im reinen Zustande erhalten. Schon in der Kälte färbt sich das weiße Phtalein mit Salzsäure roth; zur vollständigen Umwandlung erhitzt man aber zweckmäßig die fein gepulverte Substanz längere Zeit mit concentrirter Salzsäure, oder setzt noch besser zu einer alkoholischen Lösung des Phtaleins überschüssige Salzsäure, wodurch sich dieselbe dunkelroth färbt. Beim Abdampfen des Alkohols fällt die Verbindung in dunkelrothen Flocken aus. Die Bindung der Salzsäure in diesem Körper ist eine sehr lockere; beim Erwärmen entweicht sie rasch unter Entfärbung der Substanz; langsam tritt die Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Leicht wird die Verbindung durch Wasser, namentlich beim Kochen zerlegt; dagegen scheint sie gegen andere Lösungsmittel beständig zu sein. Sie löst sich in Alkohol, Holzgeist, Aceton äußerst leicht und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung wieder in rothen Flocken ab. Der Körper steht jedenfalls in naher Beziehung zu der Verbindung des Fluoresceins mit Schwefelsäure.

Tetrabromorcicnphtalein,  $C_{22}H_{12}Br_4O_5$ . Zu einer Lösung von reinem Orcinphtalein in Eisessig wird in der Siedhitze Brom im Ueberschuß zugegeben; es entweicht sofort viel Bromwasserstoff, und es fällt momentan ein schweres, krystallinisches, gelbes Pulver aus. Nach längerem Stehen scheidet sich alles Phtalein als Substitutionsproduct aus. Das gelbe Pulver wird nach Entfernung der Mutterlauge durch Auskochen mit Essigsäure gereinigt, und so fast farblos erhalten. In fast allen Lösungsmitteln ist die Substanz kaum löslich; nur in einem Gemisch von Aceton und Schwefelkohlenstoff löst sie sich in etwas erheblicherer Menge und scheidet sich aus der concentrirten Lösung in kleinen körnigen Krystallen ab. — In Alkalien löst sie sich leicht mit fast schwarzer Farbe, die beim Verdünnen dunkelbraun wird; die Lösung zeigt eine eigenthümliche, schwärzlich-grüne Fluorescenz.

Pentabromorcicnphtalein,  $C_{22}H_{11}Br_5O_5$ , entsteht, wenn zu einer Lösung von Orcinphtalein in absolutem Alkohol überschüssiges Brom in der Kälte zugegeben wird. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark, und scheidet das Substitutionsproduct momentan als schweres gelbes Pulver ab. Die Substanz ist dem Tetrabromorcicnphtalein in jeder Hinsicht so ähnlich, daß sie nur durch die Analyse davon unterschieden werden kann.

Orcinphthalin,  $C_{22}H_{20}O_5$  (?). Das Phthalin des Orcins wird wie sämmtliche Phthaline in alkalischer Lösung durch Zinkstaub unter Entfärbung der Flüssigkeit reducirt.

Zu seiner Darstellung versetzt man eine Lösung von Orcinphthalin in verdünnter Natronlauge mit wenig Zinkstaub; schon in der Kälte tritt die Reaction ein und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade rasch zu Ende geführt, unter gänzlicher Entfärbung der Flüssigkeit. Merkwürdigerweise erfolgt diese Reduction bei Anwendung von Kalilauge nur sehr langsam und schwierig.

Die farblose Lösung läßt sich ohne Oxydation des gebildeten Phthalins an der Luft von dem überschüssigen Zinkstaub abfiltriren. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt das Phthalin in weißen Flocken aus. Die Substanz ist in trockenem Zustande ziemlich beständig, wenn sie aus absolut reinem Phthalin dargestellt ist; selbst bei sehr geringer Verunreinigung dagegen findet bald an der Luft theilweise Oxydation statt; rasch erfolgt diese auch bei der reinen Substanz beim Erhitzen.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die Verbindung Säuren gegenüber. Im trocknen Zustande kann sie mit concentrirter Salzsäure gekocht werden, ohne sich zu verändern; setzt man dagegen zu der alkalischen Lösung derselben in der Wärme concentrirte Salzsäure, so findet sofort Oxydation statt und es fällt das regenerirte Phthalin in Verbindung mit Salzsäure in rothen Flocken aus. In verdünnter kalter Lösung erfolgt diese Umwandlung beim Zusatz von Salzsäure nicht; ebensowenig durch schwächere Säuren, z. B. Essigsäure, in der Siedhitze.

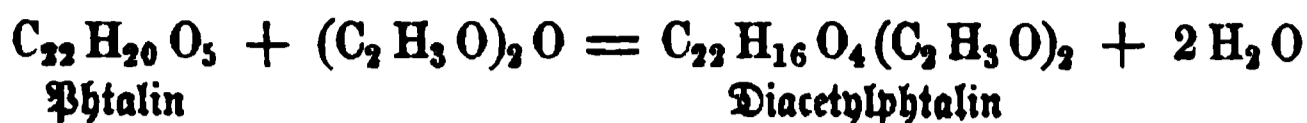
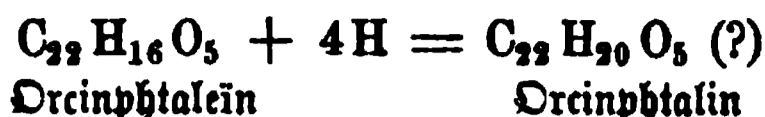
In Wasser ist das Orcinphthalin schwer löslich; außerordentlich leicht dagegen in Alkohol, Holzgeist, Aceton und Essigsäure. Es kann nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden, und wurde nicht analysirt; dagegen bildet es ein wohlcharacterisirtes und analysirtes

Diacetylorcinphthalin,  $C_{22}H_{16}O_4$  ( $C_2H_3O$ )<sub>2</sub>. Im Vacuum getrocknetes Orcinphthalin wird mit dem dreifachen Gewicht von Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler gekocht; die Substanz löst sich farblos und nach einstündigem Erhitzen ist die Reaction beendet. Beim Erkalten krystallisirt bereits ein Theil der Acetylverbindung aus; auf Zusatz von Alkohol scheidet sich beim längeren Stehen auch der Rest fast vollständig in farblosen Blättchen ab. Dieselben werden von der Mutterlauge getrennt, mit heißem Alkohol mehrmals ausgewaschen und aus Benzol umkrystallisirt.

Man erhält so die Substanz leicht in farblosen, würfelähnlichen, kleinen Krystallen, die den beim Umkrystallisiren constanten Schmelzpunkt  $211^\circ$  zeigen.

Sie ist in Alkohol, Aceton, Essigsäure schwer löslich, leicht in Benzol und Toluol, und zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Verkohlung. Durch Alkalien wird sie in alkoholischer Lösung leicht in Essigsäure und Orcinphthalin zerlegt.

Die Zusammensetzung dieses Acetylderivates ist etwas auffallend. Man muß sich vorstellen, daß beim Uebergang des Phthalins in das Phthalin nicht, wie sonst, zwei, sondern vier Wasserstoffatome fixirt werden, und daß bei der Acetylierung zwei Moleküle Wasser abgespalten werden:



Isoresorcinphtalein.

Blomstrand und Hakansson <sup>1)</sup> erhielten durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Toluolmonosulfosäure (oder ein Salz derselben) bei etwa 160° 2 Toluoldisulfosäuren, und zwar in sehr ungleicher Menge. Die in größerer Menge gebildete liefert beim Schmelzen mit Kali neben viel Salicylsäure einen dem Orcin isomeren Körper, das Isoresorcin. (Die Entdecker bezeichnen die Verbindung auch als  $\alpha$ -Isoresorcin, zur Unterscheidung von einem anderen Isoresorcin, welches Senhofer kurz vorher aus einer anderen Toluoldisulfosäure erhalten hatte.)

E. Nölting <sup>2)</sup> untersuchte das Verhalten dieses Körpers gegen Phthalsäureanhydrid. Während Orcin nur unter Zuziehung eines wasserentziehenden Mittels ein farbloses Phtalein liefert, verbindet sich das Isoresorcin Blomstrand's direct bei 195 bis 200° mit Phthalsäureanhydrid, unter Bildung eines dem Fluorescein durchaus ähnlichen Phtaleins. Bromirt man es, so erhält man einen eosinartigen Farbstoff. Technische Bedeutung hat derselbe nicht, da Isoresorcin viel theurer sein würde als Resorcin. Doch ist die Thatsache interessant, da sie den Einfluß der Stellung der Hydroxylgruppen gegenüber dem Methyl auf den Charakter des Phtaleins in eclatanter Weise hervorhebt.

Homofluorescein,



Diese Verbindung erhielt Schwarz <sup>1)</sup> als eine sehr schön fluorescirende Substanz durch Einwirkung von Chloroform und verdünntem Natriumcarbonat auf Orcin; ihre Bildung und Zusammensetzung stellt er durch die folgende Gleichung dar:



Hiernach wäre der Körper ein Trimethylfluorescein. Das rothe Natriumsalz löst sich in Wasser zu einer durchsichtigen rothgelben Flüssigkeit, welche wie die Lösungen des Fluoresceins selbst in sehr starker Verdünnung prachtvoll gelbgrün fluorescirt. Die freie Säure wird aus concentrirter Essigsäure krystallisirt erhalten. Es ist eine zweibasische Säure. Sie bildet mit Brom ein Hexa- und Tetrabromhomofluorescein; ferner eine Hexanitroverbindung. Dieselben sind gute Farbstoffe <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1872, 1084. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. d. Chem. Großgewerbe 1878, 132. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 2183. — <sup>4)</sup> Ganz kürzlich, zu spät für eine eingehende Berücksichtigung ist eine ausführlichere Abhandlung erschienen: Schwarz, Ber. d. d. Chem. Ges. 1880, 543.

Die Bildung dieser Verbindung durch die angegebene Reaction ist ziemlich auffallend, man sollte eher die Entstehung eines homologen Urins erwarten <sup>1)</sup>.

### Phtaleine dreiwertiger Phenole.

#### Phloroglucinphtalein.

Siehe Volley, 455.

#### Pyrogallolphtalein, Gallein.

Siehe Volley, 455.

---

Den Phenolphtaleinen reihen sich die Phtaleine tertiärer aromatischer Basen an, welche jedoch bereits an anderer Stelle besprochen sind. — Ferner einige Condensationsproducte von Phenolen mit anderen mehrbasischen Säuren:

### Dypphtaleine der Phenole.

Baeyer <sup>2)</sup> erhielt diese Verbindungen aus der Dypphtalsäure auf demselben Wege wie die Phtaleine aus der Phtalsäure.

Die Dypphtalsäure wird bereitet, indem man Phtalsäure nitriert, die erhaltene Nitrophahtalsäure durch Behandeln ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas in den Aethyläther überführt, diesen amidirt und den Amidoäther durch salpetrige Säure in den Dypphtalsäureäther verwandelt. Dieser wird dann verfeist, und die Säure, da sie in Wasser löslich ist, zunächst durch Bleiacetat als Bleisalz gefällt. Aus letzterem wird sie dann durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Beim Erhitzen verhält sich die Dypphtalsäure wie die Phtalsäure, indem sie sich beim Schmelzen, welches bei etwa 180° stattfindet, in das Anhydrid verwandelt. Zur Bereitung des letzteren in größeren Mengen empfiehlt es sich, die geschmolzene Dypphtalsäure in einer Retorte auf 210° zu erwärmen und einen langsamen trocknen Luftstrom darüber zu leiten.

Die Dypphtalsäure liefert mit den Phenolen Dypphtaleine, welche sich, bis auf kleine Farbunterschiede, ganz wie die entsprechenden Verbindungen der Phtalsäure verhalten, indem die gefärbten Salze derselben meist ein stärkeres Vorwalten der rothen Farbe zeigen.

---

<sup>1)</sup> Man könnte sich auch vorstellen, daß durch die Einwirkung von Chloroform und Natrium auf einen Theil des Orcins der Aldehyd der entsprechenden Oxidicarbonsäure gebildet wird, und daß dieser dann ähnlich wie ein Anhydrid in eine weitere Menge Orcin eingreift; dann aber sollte nicht ein Phtalein, sondern ein Dypphtalein (s. diese Seite) entstehen. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1079.

Das Dryphtalein des Phenols wird erhalten durch vierstündiges Erhitzen von 1 Thl. Anhydrid, 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 2 Thln. Phenol auf  $115^{\circ}$ . Es gleicht ganz dem Phtalein, ist nur in Wasser etwas löslicher, und löst sich in Kali- oder Natronlauge concentrirt mit rother, verdünnt mit rosenrother Farbe. Die concentrirte Lösung läßt nur gelbes und rothes Licht durchfallen, die verdünnte zeigt im Spectroskop einen breiten, dunklen Absorptionsstreifen zwischen Grün und Gelb. Der Körper ist ebensowenig wie das Phtalein ein Farbstoff. Durch Natronlauge und Zinkstaub wird er in farbloses Dryphtalin, und dieses durch concentrirte Schwefelsäure in grüngelbes Dryphtalidin verwandelt, welches endlich, genau wie das Phtalidin, durch concentrirte Schwefelsäure und Braunstein in der Kälte in Dryphtalidein übergeführt wird. Das letztere ist farblos, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe und zeigt dabei einen mäßig dunklen Absorptionsstreifen zwischen Roth und Gelb.

Dryfluorescein entsteht sehr leicht beim Zusammenschmelzen des Anhydrids mit Resorcin bei  $200^{\circ}$ . Es gleicht ganz dem Fluorescein, löst sich wenig in Wasser mit grüngelber Fluorescenz; aus alkalischer Lösung wird es durch Säuren als gelber Niederschlag gefällt. Diese Lösung ist im concentrirten Zustande gelbroth, in verdünntem gelb, und zeigt hierbei zum Unterschiede vom Fluorescein keine, oder nur sehr schwache Fluorescenz. Die verdünnte alkalische Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen zwischen Grün und Blau. Mit concentrirter Kalilauge gekocht, geht die Farbe unter Abscheidung von Krystallen durch Roth in Violett über und verschwindet bei stärkerem Erhitzen ganz; in concentrirter Schwefelsäure ist es mit röthlich gelber Farbe löslich. Vollständig bromirt, liefert es ein dem Eosin ganz ähnliches Product, welches Seide sehr schön mit etwas rötherem Tone färbt.

Das Drygallein ist dem Gallein sehr ähnlich.

Die Bildung der Dryphtaleine läßt sich benutzen, um die Dryphtalsäure von den isomeren Derivaten der Iso- und Terephtalsäure zu unterscheiden. Es genügt zu diesem Zwecke, ein Körnchen der zu prüfenden Substanz mit etwas reinem Resorcin kurze Zeit auf  $200^{\circ}$  zu erwärmen. Erhält man so eine gelbrothe Schmelze, welche sich in Kali mit dunkelgelbrother Farbe löst, und auf Zusatz einer Säure einen gelben Niederschlag liefert, so kann man mit Sicherheit annehmen, daß man es mit einem Derivat der Phtalsäure zu thun hat.

### Derivate der Trimellithsäure.

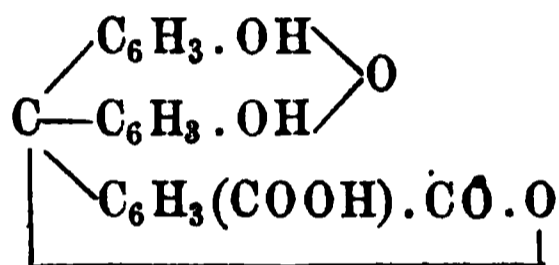
Die Trimellithsäure,  $C_6H_3(COOH)_3$ , enthält nach den Untersuchungen von Riнос<sup>1)</sup> die drei Carboxylgruppen in der Stellung 1, 2, 3. Sie bildet daher ein Anhydrid, und dieses ist, wie das Phtalsäureanhydrid, befähigt, mit Phenolen Condensationsproducte zu liefern. Dieselben entsprechen vollkommen den Phtaleinen, enthalten aber noch eine von dem Trimellithsäureanhydrid herführende Carboxylgruppe.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 1491.

J. Schreder<sup>1)</sup> hat die entsprechende Resorcinderbindung dargestellt, ein carboxylirtes Fluorescein, die Fluoresceincarbonsäure,  $C_{21}H_{12}O_7$ .

Die Trimellithsäure erhielt Schreder, neben Phosphalsäure und Terebinsäure, durch Oxydation von Colophonium mit Salpetersäure; und zwar durchschnittlich 30 Gramm aus 500 Gramm Harz.

Durch wiederholte Destillation der Trimellithsäure wird das Anhydrid erhalten, und dieses im Paraffinbade und im Wasserstoffstrom mit der berechneten Menge Resorcin 2 bis 3 Stunden auf  $200^\circ$  erhitzt. Das Product der Reaction stellt eine trockne, rothbraune Masse von muschligem Bruche dar. Zur Trennung von etwa noch vorhandenem Anhydrid oder Resorcin wird dieselbe fein gepulvert, wiederholt mit Wasser ausgekocht, dann zur weiteren Reinigung in Alkohol aufgenommen, und nun zunächst durch partielle Fällung mit Wasser eine geringe Menge eines theerartigen Nebenproductes entfernt. Die von diesem abgeoffene Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade vom größten Theile des Alkohols befreit, und dann die Fluoresceincarbonsäure mit Wasser vollständig ausgefällt. Getrocknet stellt dieselbe ein lichtockergelbes, amorphes Pulver dar, welches in siedendem Wasser und Eisessig schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist. Die Constitution findet ihren Ausdruck in der Formel



Das Bariumsalz,  $(C_{21}H_9O_7)_2Ba_3$ , ist in Wasser mit blutrother Farbe löslich und wird daraus durch Alkohol in Form eines schön orangerothern, amorphen Pulvers erhalten.

Das Calciumsalz,  $(C_{21}H_9O_7)_2Ca_3$ , ist wie das vorige in Wasser ungem ein löslich und bildet, durch Alkohol gefällt, ein braunrothes, amorphes Pulver.

Diacetylfluoresceincarbonsäure,  $C_{21}H_{10}O_7(C_2H_3O)_2$ , erhalten durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen von Fluoresceincarbonsäure mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler. Nach zwölfstündigem Stehen scheiden sich braune, ölförmige Tropfen ab; die davon abgeoffene Flüssigkeit läßt beim Versetzen mit Wasser das Acetylproduct in hellgelben Flocken ausfallen. Salze desselben lassen sich nicht darstellen, da sogleich Fluoresceincarbonsäure regenerirt wird.

Dibromfluoresceincarbonsäure,  $C_{21}H_{10}Br_2O_7$ . Fluoresceincarbonsäure, in der fünffachen Menge Eisessig vertheilt, wird mit der berechneten Menge Brom versetzt. Ohne Temperaturerhöhung löst sich dieselbe augenblicklich zu einer braunrothen Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig bildet die Substanz schöne, ziegelrothe Nadeln, die sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1340.



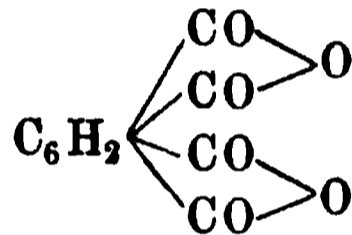
Tetrabromfluoresceincarbonsäure,  $C_{21}H_5Br_4O_7$ , bereitet wie die vorige, nur unter Anwendung der doppelten Menge Brom. Die Lösung krystallisirt nicht, läßt aber mit Wasser den Körper ausfallen, der durch Lösen in Eisessig und nochmaliges Fällen mit Wasser als dunkelorange-rothes, amorphes Pulver erhalten wird. Dieses zeigt mit Alkalien Farbenercheinungen, die von jenen des Eosins nicht zu unterscheiden sind.

Das Kaliumsalz,  $C_{21}H_5Br_4K_3O_7$ , wird aus der concentrirten wässerigen Lösung durch Alkohol in lantharidenglänzenden Nadelchen gefällt, welche im Aeußeren dem Eosinkalium zum Verwechseln ähnlich sind, und wie dieses die Zeuge echt färben.

Mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung gekocht, giebt die Fluoresceincarbonsäure ein dem Fluorescin völlig analoges Reductionsproduct, welches sich, ebenso wie letzteres, mit der größten Leichtigkeit wieder oxydirt und nicht rein erhalten werden konnte.

## Derivate der Phromellithsäure.

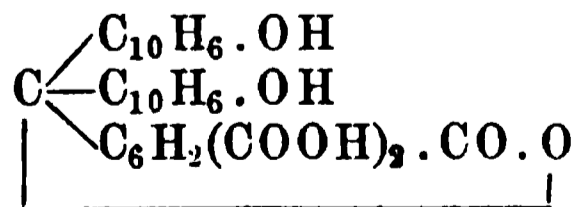
Die Phromellithsäure,  $C_6H_2(COOH)_4$ , giebt ein Anhydrid,



Dieses liefert nach Grabowski<sup>1)</sup> beim Schmelzen mit  $\alpha$ -Naphthol eine schwarze harzartige Masse, die sich leicht in Alkohol löst. Beim Abdampfen des Alkohols bleibt die Substanz als Firniß zurück, sie kann aber durch Auflösen in Kali und fractionirtes Fällen mit Salzsäure gereinigt werden und stellt dann ein braunes Pulver dar, das sich sehr leicht mit grüner Farbe in Kali löst. Sie ist ein saures Phromellitthein des Naphthols und bildet sich nach der Gleichung:



Die Reaction findet gerade wie die Bildung des Phthaleins unter Austritt von 1 Mol. Wasser statt, indeß nur unter Mitwirkung von einer der beiden Anhydridgruppen; die zweite bindet das abgeschiedene Wasser wieder unter Bildung von zwei Carboxylgruppen, so daß die Constitution der Verbindung in folgender Formel ihren Ausdruck findet:



also eine Dicarbonsäure des Naphtholphthaleins.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1871, 661, 725; 1873, 1065.

J. e  
carbonylirt.

Die  
säure, die  
schnittlich

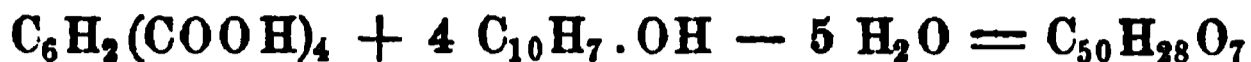
Durd  
halten, und  
Menge N  
stellt eine  
von etwa  
wiederholt  
genommen  
Menge e  
Flüssigke.  
und dann  
stellt die  
Wasser i  
Constitu

3  
löslich  
Pulver

mei

zwei-  
Meng.  
scheide

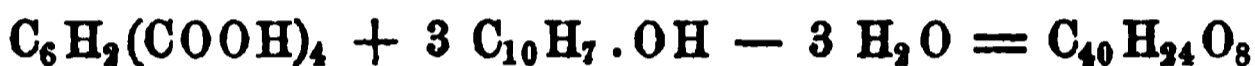
$\alpha$ - und  $\beta$ -Pyromellitheintetra- $\alpha$ -Naphtholhemianhydrid,  $C_{50}H_{28}O_7$ , zwei isomere Verbindungen, der vorigen ähnlich, welche sich gleichzeitig mit ihr nach der Gleichung



bilden, und bei der Krystallisation aus Phenol in den Mutterlaugen bleiben. Sie sind in Chlorbenzoyl und Chloracetyl unlöslich, enthalten also wahrscheinlich keine Hydroxylgruppen.

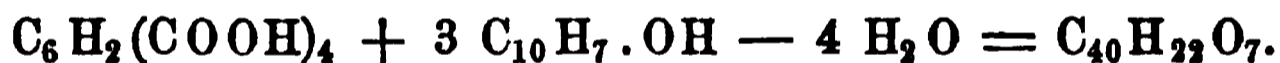
$\gamma$ -Pyromellitheintetra- $\alpha$ -Naphtholhemianhydrid,  $C_{50}H_{28}O_7$ , den beiden letzten isomer; bildet sich gleichfalls neben der ersten und löst sich beim Auskochen des Rohproductes in Aceton. Es schmilzt bei  $265^\circ$  und scheint dabei noch Wasser abzugeben; löst sich in Chloracetyl und Chlorbenzoyl unter HCl-Entwicklung, scheint also noch die Hydroxylgruppe zu enthalten.

Tri- $\alpha$ -Naphtholpyromellitheinsäure,  $C_{40}H_{24}O_8$ , bildet sich nach der Gleichung



durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Pyromellithsäure mit 3 Mol. Naphthol bei  $250^\circ$ , so lange noch Wasser abgeht. Das unangegriffene Naphthol wird mit Wasserdämpfen abdestillirt; der Rückstand liefert nach passender Behandlung die Substanz als ziegelbraunes Pulver, das bei  $245^\circ$  schmilzt, bei  $280$  bis  $300^\circ$  wieder erstarrt, sich sehr leicht in Alkalien (mit tiefgrüner Farbe), in Alkohol, Aether, Aceton löst. In Chlorbenzoyl unter HCl-Entwicklung löslich.

Tri- $\alpha$ -Naphtholhemianhydridpyromellitheinsäure,  $C_{40}H_{22}O_7$ , entsteht wie die vorige beim Schmelzen von 1 Mol. Pyromellithsäure und 3 Mol. Naphthol, aber bei  $280$  bis  $300^\circ$  nach der Gleichung:



Durch fractionirte Fällung aus Kalilauge gereinigt, dann aus Methylalkohol umkrystallisirt, bildet es ein ziegelbraunes Pulver, welches sich ziemlich schwer in kaltem Methylalkohol, Aethylalkohol und Aether löst; in Kalilauge löst es sich mit prächtig blauer Farbe.

### Derivate aromatischer Sulfosäuren.

Eugen Fischer<sup>1)</sup> hat die Beobachtung gemacht, daß auch aromatische Sulfosäuren durch Condensation mit Phenolen Farbstoffe erzeugen, welche den Indoleinen ähnlich sind.

Phenanthrendisulfosäure und Resorcin. Erhitzt man 1 Mol. der ersteren und 2 Mol. des letzteren allmählig bis auf  $195$  bis  $200^\circ$ , so entsteht eine spröde, cantharidenglänzende Masse, die beim Zerreiben ein dunkelrothbraunes

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 814, 917.

Erhitzt man den Körper mit Resorcin und Schwefelsäure, so bildet sich ein neuer, ähnlich wie Gallen färbender Farbstoff, der jedenfalls außer Pyromellithsäure und Naphthol noch Resorcin enthält, und deshalb einer complicirteren Gruppe angehört. Offenbar findet hier die Condensation zwischen den beiden noch vorhandenen Carboxylgruppen und dem Resorcin statt.

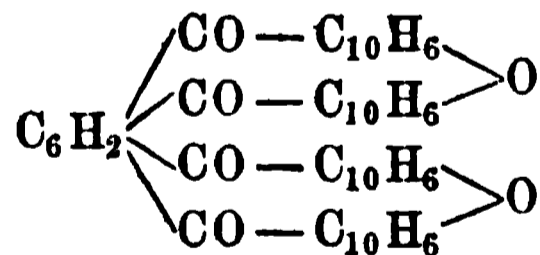
Außerdem erhielt Grabowski noch eine Anzahl von Condensationsproducten durch Einwirkung von Pyromellithsäure auf  $\alpha$ -Naphthol. Je nach Temperatur und Gewichtsverhältnissen findet hierbei die Wasserabspaltung entweder zwischen dem OH des Carboxyls und einem H des Naphtholkerns statt (oxyketonartige Verbindung), oder zwischen dem OH des Naphthols und dem H des Carboxyls (ätherartige Verbindung), oder beide Fälle können zusammen vorkommen (oxyketonartige Anhydridverbindung). Diese Complication wird noch dadurch vergrößert, daß, wenn mehrere Naphtholgruppen in einer Verbindung vorkommen, noch zwischen je zwei Naphtholen Wasserabspaltung stattfinden kann, und durch Stellungsveränderungen entsteht schließlich eine so große Zahl von Verbindungen, daß ihre Trennung sehr schwer und ihre Constitution kaum sicher zu ermitteln ist.

Isolirt wurden bisher:

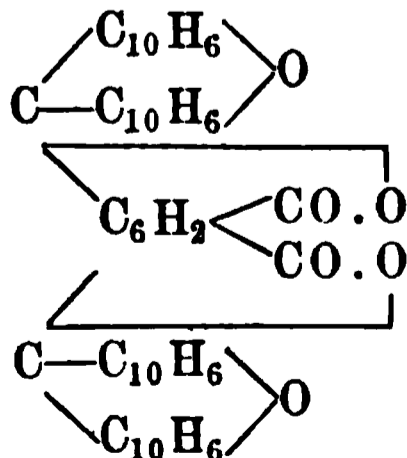
Pyromellitheitetra- $\alpha$ -Naphtholanhydrid,  $C_{50}H_{26}O_6$ , entsteht nach der Gleichung:



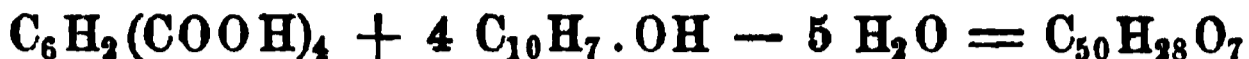
wenn man Pyromellithsäure mit 4 Mol. Naphthol bis  $300^\circ$  erhitzt, so lange noch Wasserdämpfe abgehen. Die erhaltene pechartige Masse wird pulverisirt, mit Aceton ausgekocht und durch fractionirte Krystallisation aus heißem Phenol gereinigt. Es enthält dann, mit Aceton und Alkohol ausgewaschen, 1 Mol. Krystallphenol,  $C_{50}H_{26}O_6 + C_6H_5 \cdot OH$ , und bildet kleine glänzende mikroskopische Krystalle, welche das Phenol bei  $260^\circ$  verlieren. In Wasser, Aether und Aceton unlöslich, schmilzt sehr hoch über  $360^\circ$  und zerfällt sich dabei. Die Constitution drückte Grabowski, entsprechend der damals angenommenen symmetrischen Structur der Phtaleine, durch die Formel:



aus; nach Analogie der jetzt geltenden Phtaleinformeln wäre sie zu schreiben:



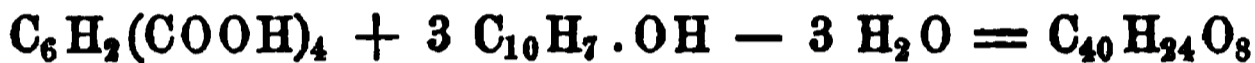
$\alpha$ - und  $\beta$ -Phromellitheitetra- $\alpha$ -Naphtholhemianhydrid,  $C_{50}H_{28}O_7$ , zwei isomere Verbindungen, der vorigen ähnlich, welche sich gleichzeitig mit ihr nach der Gleichung



bilden, und bei der Krystallisation aus Phenol in den Mutterlaugen bleiben. Sie sind in Chlorbenzoyl und Chloracetyl unlöslich, enthalten also wahrscheinlich keine Hydroxylgruppen.

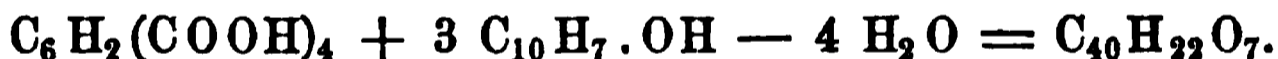
$\gamma$ -Phromellitheitetra- $\alpha$ -Naphtholhemianhydrid,  $C_{50}H_{28}O_7$ , den beiden letzten isomer; bildet sich gleichfalls neben der ersten und löst sich beim Auskochen des Rohproductes in Aceton. Es schmilzt bei  $265^\circ$  und scheint dabei noch Wasser abzugeben; löst sich in Chloracetyl und Chlorbenzoyl unter HCl-Entwicklung, scheint also noch die Hydroxylgruppe zu enthalten.

Tri- $\alpha$ -Naphtholphromellitheinsäure,  $C_{40}H_{24}O_8$ , bildet sich nach der Gleichung



durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Phromellitssäure mit 3 Mol. Naphthol bei  $250^\circ$ , so lange noch Wasser abgeht. Das unangegriffene Naphthol wird mit Wasserdämpfen abdestillirt; der Rückstand liefert nach passender Behandlung die Substanz als ziegelbraunes Pulver, das bei  $245^\circ$  schmilzt, bei 280 bis  $300^\circ$  wieder erstarrt, sich sehr leicht in Alkalien (mit tiefgrüner Farbe), in Alkohol, Aether, Aceton löst. In Chlorbenzoyl unter HCl-Entwicklung löslich.

Tri- $\alpha$ -Naphtholhemianhydridphromellitheinsäure,  $C_{40}H_{22}O_7$ , entsteht wie die vorige beim Schmelzen von 1 Mol. Phromellitssäure und 3 Mol. Naphthol, aber bei 280 bis  $300^\circ$  nach der Gleichung:



Durch fractionirte Fällung aus Kalilauge gereinigt, dann aus Methylalkohol umkrystallisirt, bildet es ein ziegelbraunes Pulver, welches sich ziemlich schwer in kaltem Methylalkohol, Aethylalkohol und Aether löst; in Kalilauge löst es sich mit prächtig blauer Farbe.

## Derivate aromatischer Sulfosäuren.

Eugen Fischer<sup>1)</sup> hat die Beobachtung gemacht, daß auch aromatische Disulfosäuren durch Condensation mit Phenolen Farbstoffe erzeugen, welche den Phtaleinen ähnlich sind.

Phenanthrendisulfosäure und Resorcin. Erhitzt man 1 Mol. der ersteren und 2 Mol. des letzteren allmählig bis auf 195 bis  $200^\circ$ , so entsteht eine spröde, cantharidenglänzende Masse, die beim Zerreiben ein dunkelrothbraunes

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1880, 314, 317.

Pulver liefert. Die alkalischen Lösungen desselben besitzen eine den Fluoresceinlösungen mindestens gleich starke Fluorescenz. Der so entstandene Körper ist schwefelhaltig und hat vielleicht die Zusammensetzung  $C_{26}H_{16}S_2O_7$ . Fischer bezeichnet ihn als Phenanthrensulfeinresorcin. Dasselbe löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser mit goldgelber Farbe, etwas löslicher ist es in Alkohol. Diese Lösungen färben Seide gelb; die alkalischen roth. — Reductionsmittel verwandeln es in eine farblose Verbindung.

Die Phenanthrendisulfosäure liefert auch mit anderen Phenolen ähnliche Körper. Andererseits giebt auch Phenoldisulfosäure eine analoge Reaction. Phenolmeta- (Mono-) sulfosäure dagegen giebt mit Resorcin kein analoges Product.

Zur Darstellung der Phenanthrendisulfosäure trägt man 1 Thl. Phenanthren allmählig unter kräftigem Schütteln in 4 Thln. Pyroschwefelsäure des Handels ein und läßt schließlich  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade stehen. Es bildet sich unter Entweichen von wenig  $SO_2$  beinahe nur Phenanthrendisulfosäure. — Man gießt nun in Wasser, neutralisirt mit Kalk, entfernt das Calciumsulfat, versetzt die Calciumsalzlösung mit viel Kalkmilch und fällt den Kalk durch Kohlensäure. Das niederfallende Calciumcarbonat nimmt hierbei die Verunreinigungen mit sich aus der Lösung. Bei Anwendung einer genügenden Menge Kalk erhält man schon beim ersten Male eine kaum gelblich gefärbte, blau fluorescirende Kalksalzlösung. Diese wird mit einer zur Zersetzung unzureichenden Menge Schwefelsäure versetzt, vom Calciumsulfat abgepreßt, das Filtrat möglichst stark eingedampft und die Disulfosäure mit Alkohol ausgezogen, wobei das nicht zersetzte Calciumsalz und der Gyps zurückbleiben. Letztere Körper werden zur nächsten Operation zurückgegeben.

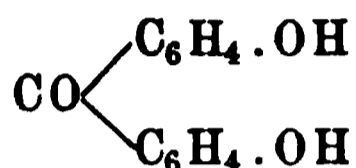
### Derivate der Kohlensäure.

Wie aus den früher (Volley, S. 452) gegebenen Ausführungen ersichtlich, hat man auch das Xurin den Phtaleinen an die Seite gestellt, indem man seine Bildung aus Phenol und Kohlensäure unter Abspaltung von Wasser mit dem Condensationsproceß zwischen der Phtalsäure und den Phenolen verglich. Man könnte, entsprechend dieser Auffassung, das Xurin als das Carbonein des Phenols bezeichnen.

Die genauere Kenntniß der Constitution einerseits der Körper der Xurin-Gruppe, andererseits der Phtaleine hat allerdings diese Auffassung wesentlich modificirt und berichtigt. Während hinsichtlich der Constitution die beiden Classen von Verbindungen nach unserer jetzigen Kenntniß einander eher noch näher stehen als früher, da beide als Derivate des Triphenylmethans oder homologer Kohlenwasserstoffe erkannt worden sind, kann ihre Bildungsweise nicht in dem Sinne verglichen werden, wie es früher geschah: die Kohlensäure spielt bei der Bildung der Xurine eine wesentlich andere Rolle, als die Phtalsäure bei der Erzeugung der Phtaleine. Dies offenbart sich übrigens schon in der Thatsache, daß das Xurin durch Condensation von 1 Mol. Kohlensäure und 3 Mol. Phenol entsteht, die Phtaleine aber zu ihrer Bildung 1 Mol. Phtalsäure und 2 Mol. eines Phenols erfordern. —

Dagegen sind jetzt Verbindungen bekannt, welche man vielleicht mit etwas größerem Rechte den Phtaleinen an die Seite stellen kann, wenigstens insofern sie als Condensationsproducte von 1 Mol. Kohlensäure mit 2 Mol. eines Phenols erscheinen — eine Analogie, welche sich freilich mehr auf die Bildung, als auf die Constitution erstreckt. In Rücksicht auf die erstere dürfen sie indessen wohl als Carboneine bezeichnet werden; offenbar sind sie aber in Wahrheit nichts anderes als aromatische Dxyketone.

## Phenolcarbonein, Dioxybenzophenon,



Dieser Körper wurde zuerst von Städel und Gail<sup>1)</sup> erhalten und zwar durch Verseifung seines Benzoyläthers mittelst alkoholischen Kalis.

Vom Diphenylmethan,  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , aus gelangt man zu demselben auf folgendem Wege: Diphenylmethan wird zuerst in eine Disulfosäure und diese durch Schmelzen mit Kali in Dioxydiphenylmethan,  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$ , verwandelt. Aus diesem wird z. B. der Benzoesäureäther,  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_7\text{H}_5\text{O})_2$ , dargestellt, welcher durch Oxydation mittelst  $\text{CrO}_3$  in Eisessig den entsprechenden Aether des Dioxydiphenylketons,  $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_7\text{H}_5\text{O})_2$ , liefert. Dieser liefert, wie angegeben, das Dioxydiphenylketon durch Verseifung mit alkoholischem Kali.

Der Körper bildet, aus Wasser krystallisirt, Blättchen oder Nadeln, aus Alkohol compacte Krystalle. Schmelzpunkt  $210^\circ$ ; löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und in kohlensaurem Natrium.

Städel hat es wahrscheinlich gemacht (aber noch nicht sicher bewiesen), daß die Hydroxylgruppen im Dioxybenzophenon zum CO die Parastellung einnehmen. Wie an anderer Stelle gezeigt, entsteht das Dioxybenzophenon auch aus Xurin und Pararosanilin durch Erhitzen mit Wasser, wonach die gleiche Stellung für die Hydroxyle des ersteren resp. die Amidgruppen des letzteren zum Methan- kohlenstoff zu folgern wäre. (S. Xurin und Rosanilin.) Ebenso würde sich, wegen der Bildung des Dioxybenzophenon beim Schmelzen des Phenolphtaleins mit Kali, der entsprechende Schluß für die Stellung der Hydroxylgruppen in dieser Verbindung ergeben

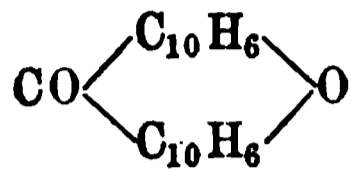
## Naphtholcarbonein.

Die bereits S. 453 erwähnte Einwirkung der Oxalsäure auf  $\alpha$ -Naphthol hat Grabowsky<sup>2)</sup> später eingehender untersucht.

Erhitzt man ein Gemisch von Naphthol, Oxalsäure und Schwefelsäure zwei

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 746. Städel, Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 1481; 1876, 563; 1877, 1897. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1871, 725.

Stunden lang auf 110 bis 115°, so erhält man eine dunkle Masse, die nur zum Theil in Alkohol löslich ist. Durch Digeriren mit heißem Benzol löst sich die in Alkohol unlösliche Substanz auf, und krystallisirt beim Erkalten in farblosen Warzen, welche ein Gemenge verschiedener Substanzen sind. Nach 15 maligem Umkrystallisiren aus Benzol verwandeln sie sich in schöne, farblose, glänzende Krystalle, welche die Formel  $C_{21}H_{12}O_2$  besitzen und das Anhydrid des Naphthol-carboneins oder des Dioxydinaphthylketons



darstellen. Bei der Bildung dieses Körpers findet Condensation zwischen dem Naphthol und der durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die Oxalsäure nascirenden Kohlensäure statt:



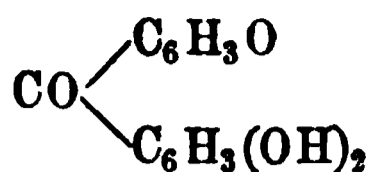
Die Substanz löst sich in concentrirter Kalilauge in der Kälte gar nicht, in der Wärme aber ein wenig, indem die Flüssigkeit sich schwach grün färbt. Die neben diesem farblosen Körper entstehenden gefärbten Substanzen wurden noch nicht weiter untersucht.

### Resorcincarbonatein.

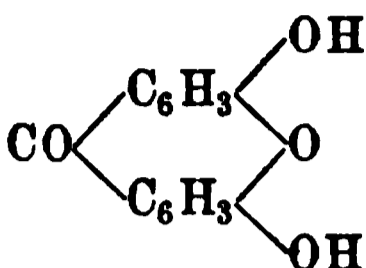
Erhitzt man Resorcin mit Oxalsäure und Schwefelsäure, so bekommt man, wie bereits S. 454 mitgetheilt, eine gelbe Substanz, von welcher Baeyer vermuthete, daß sie Euxanthon enthielte. Die Reaction ist inzwischen von Claus und André<sup>1)</sup> genauer studirt worden. Sie erhitzten 1 Mol. Resorcin mit 2 Mol. entwässelter Oxalsäure im zugeschmolzenen Rohre (ohne Zusatz von Schwefelsäure) etwa 2 bis 3 Stunden auf 200°. Wenn die Röhren nicht explodirten, so ließ sich aus dem Reactionproducte ein Körper isoliren, welcher durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt, nach dem Trocknen ein feines, rothes, sehr leichtes, äußerst hygroskopisches Pulver bildet, das von Alkalien leicht gelöst wird zu einer, je nach der Concentration mehr rothen oder gelben Lösung von intensiver moosgrüner Fluorescenz; Säuren fällen aus diesen alkalischen Flüssigkeiten den Körper wieder unverändert in Flocken aus. In concentrirter Essigsäure und Alkohol ist er löslich, bleibt aber beim Verdunsten unkrystallinisch als rothes Pulver zurück. — Durch Wasserstoff in statu nascendi wird die essigsäure wie die alkalische Flüssigkeit leicht entfärbt, bei Berührung der Luft aber wird die ursprüngliche Färbung schnell wieder hergestellt. — Der Körper ist ungemein hygroskopisch; vollkommen genaue Analysen waren deshalb nicht zu erhalten. Bei der Destillation über Zinkstaub giebt er Diphenylketon, Phenol und Benzol, weshalb ihn die Entdecker für Direorcinketon erklären. Sie geben ihm die Formel

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 1305.



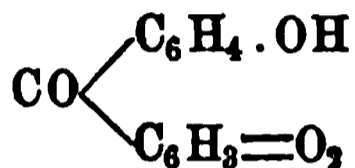


doch scheint die Formel



wohl die gleiche Wahrscheinlichkeit zu haben.

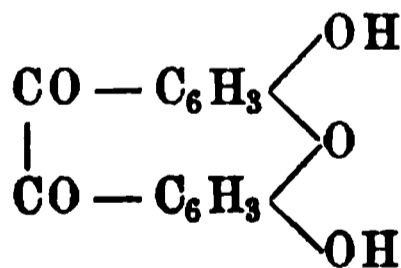
Durch Kochen mit Essigsäure giebt die Substanz, wie es scheint, ein Monoacetylderivat,  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ , was vielleicht für eine dritte Formel spricht, etwa:



(s. unten Euxanthon).

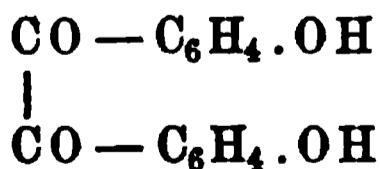
Trägt man in ihre alkoholische Lösung Brom ein, so werden bedeutende Mengen davon aufgenommen, und durch Wasser wird dann ein schwerer, bromreicher Körper gefällt, der auch in seiner Farbkraft mit dem Eosin die größte Ähnlichkeit zeigt. Die Zusammensetzung wurde noch nicht genau festgestellt.

Auch Gukassianz<sup>1)</sup> untersuchte die Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Resorcin, und machte dabei ganz ähnliche Beobachtungen wie bei der Bildung des Corallins (s. d.). Unter Entwicklung von Kohlenensäure und Kohlenoxyd bildeten sich zwei Farbstoffe, von denen der eine in Alkohol löslich, der andere darin unlöslich ist. Beide zeigen die gleiche Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$ , und sind nach der Beschreibung dem von Claus und Andread auf demselben Wege erhaltenen Körper (s. o.), welchen diese für ein Diresorcinketon  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4$ , ansehen, so ähnlich, daß man an Identität glauben möchte. Gukassianz drückt die Constitution seines Körpers durch die Formel



aus, welche zur Oxalsäure in der gleichen Beziehung stände, wie die früher angenommene, symmetrische Formel des Fluoresceins zur Phtalsäure.

Das Corallin hält Gukassianz für das entsprechende Condensationsproduct aus Phenol und Oxalsäure:



Auf die Unwahrscheinlichkeit dieser Ansicht wurde bereits oben (S. 776) hingewiesen.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1179.

Orcinphthalin,  $C_{22}H_{20}O_5$  (?). Das Phthalin des Orcins wird wie sämtliche Phthaline in alkalischer Lösung durch Zinkstaub unter Entfärbung der Flüssigkeit reducirt.

Zu seiner Darstellung versetzt man eine Lösung von Orcinphthalin in verdünnter Natronlauge mit wenig Zinkstaub; schon in der Kälte tritt die Reaction ein und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade rasch zu Ende geführt, unter gänzlicher Entfärbung der Flüssigkeit. Merkwürdigerweise erfolgt diese Reduction bei Anwendung von Kalilauge nur sehr langsam und schwierig.

Die farblose Lösung läßt sich ohne Oxydation des gebildeten Phthalins an der Luft von dem überschüssigen Zinkstaub abfiltriren. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt das Phthalin in weißen Flocken aus. Die Substanz ist in trockenem Zustande ziemlich beständig, wenn sie aus absolut reinem Phthalin dargestellt ist; selbst bei sehr geringer Verunreinigung dagegen findet bald an der Luft theilweise Oxydation statt; rasch erfolgt diese auch bei der reinen Substanz beim Erhitzen.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die Verbindung Säuren gegenüber. Im trocknen Zustande kann sie mit concentrirter Salzsäure gekocht werden, ohne sich zu verändern; setzt man dagegen zu der alkalischen Lösung derselben in der Wärme concentrirte Salzsäure, so findet sofort Oxydation statt und es fällt das regenerirte Phthalin in Verbindung mit Salzsäure in rothen Flocken aus. In verdünnter kalter Lösung erfolgt diese Umwandlung beim Zusatz von Salzsäure nicht; ebensowenig durch schwächere Säuren, z. B. Essigsäure, in der Siedhitze.

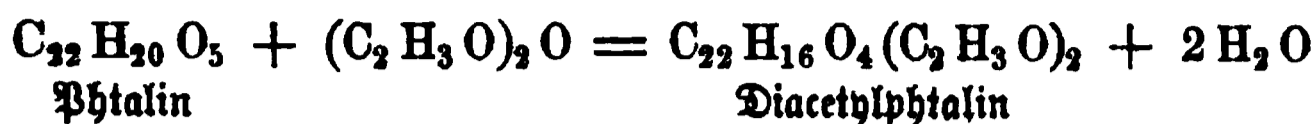
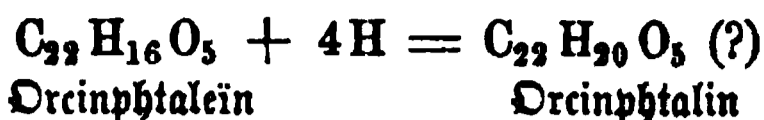
In Wasser ist das Orcinphthalin schwer löslich; außerordentlich leicht dagegen in Alkohol, Holzgeist, Aceton und Essigsäure. Es kann nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden, und wurde nicht analysirt; dagegen bildet es ein wohlcharacterisirtes und analysirtes

Diacetylorcicnphthalin,  $C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2$ . Im Vacuum getrocknetes Orcinphthalin wird mit dem dreifachen Gewicht von Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler gekocht; die Substanz löst sich farblos und nach einstündigem Erhitzen ist die Reaction beendet. Beim Erkalten krystallisirt bereits ein Theil der Acetylverbindung aus; auf Zusatz von Alkohol scheidet sich beim längeren Stehen auch der Rest fast vollständig in farblosen Blättchen ab. Dieselben werden von der Mutterlauge getrennt, mit heißem Alkohol mehrmals ausgewaschen und aus Benzol umkrystallisirt.

Man erhält so die Substanz leicht in farblosen, würfelähnlichen, kleinen Krystallen, die den beim Umkrystallisiren constanten Schmelzpunkt  $211^\circ$  zeigen.

Sie ist in Alkohol, Aceton, Essigsäure schwer löslich, leicht in Benzol und Toluol, und zerfällt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Verkohlung. Durch Alkalien wird sie in alkoholischer Lösung leicht in Essigsäure und Orcinphthalin zerlegt.

Die Zusammensetzung dieses Acetylderivates ist etwas auffallend. Man muß sich vorstellen, daß beim Uebergang des Phthalins in das Phthalin nicht, wie sonst, zwei, sondern vier Wasserstoffatome fixirt werden, und daß bei der Acetylirung zwei Moleküle Wasser abgespalten werden:



Isorescinphtalein.

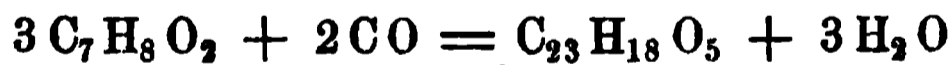
Blomstrand und Salansson<sup>1)</sup> erhielten durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Toluolmonosulfosäure (oder ein Salz derselben) bei etwa 160° 2 Toluoldisulfosäuren, und zwar in sehr ungleicher Menge. Die in größerer Menge gebildete liefert beim Schmelzen mit Kali neben viel Salicylsäure einen dem Orcin isomeren Körper, das Isorescin. (Die Entdecker bezeichnen die Verbindung auch als  $\alpha$ -Isorescin, zur Unterscheidung von einem anderen Isorescin, welches Senhofer kurz vorher aus einer anderen Toluoldisulfosäure erhalten hatte.)

E. Nölting<sup>2)</sup> untersuchte das Verhalten dieses Körpers gegen Phthalsäureanhydrid. Während Orcin nur unter Zuziehung eines wasserentziehenden Mittels ein farbloses Phtalein liefert, verbindet sich das Isorescin Blomstrand's direct bei 195 bis 200° mit Phthalsäureanhydrid, unter Bildung eines dem Fluorescein durchaus ähnlichen Phtaleins. Bromirt man es, so erhält man einen eosinartigen Farbstoff. Technische Bedeutung hat derselbe nicht, da Isorescin viel theurer sein würde als Resorcin. Doch ist die Thatsache interessant, da sie den Einfluß der Stellung der Hydroxylgruppen gegenüber dem Methyl auf den Charakter des Phtaleins in eclatanter Weise hervorhebt.

Homofluorescein,



Diese Verbindung erhielt Schwarz<sup>3)</sup> als eine sehr schön fluorescirende Substanz durch Einwirkung von Chloroform und verdünntem Natrium auf Orcin; ihre Bildung und Zusammensetzung stellt er durch die folgende Gleichung dar:



Hiernach wäre der Körper ein Trimethylfluorescein. Das rothe Natriumsalz löst sich in Wasser zu einer durchsichtigen rothgelben Flüssigkeit, welche wie die Lösungen des Fluoresceins selbst in sehr starker Verdünnung prachtvoll gelbgrün fluorescirt. Die freie Säure wird aus concentrirter Essigsäure krystallisirt erhalten. Es ist eine zweibasische Säure. Sie bildet mit Brom ein Hexa- und Tetrabromhomofluorescein; ferner eine Hexanitroverbindung. Dieselben sind gute Farbstoffe<sup>4)</sup>.

1) Ber. d. d. Chem. Ges. 1872, 1084. — 2) Zeitschr. f. d. Chem. Großgewerbe 1878, 132. — 3) Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 2183. — 4) Ganz kürzlich, zu spät für eine eingehende Berücksichtigung ist eine ausführlichere Abhandlung erschienen: Schwarz, Ber. d. d. Chem. Ges. 1880, 543.

Quantität derselben, und zuletzt bleibt eine leicht lösliche braune Masse zurück, die zum größten Theil aus Hydrochinon besteht.

Die Euxanthonsäure ist dem Euxanthon sehr ähnlich, aber wie bemerkt, in Wasser viel leichter löslich. Sie besitzt schwach saure Eigenschaften und giebt mit Kalilauge eine gelbe Lösung, welche aber an der Luft durch Oxydation schnell dunkler wird, während sich die Lösung des Euxanthons unverändert erhält. Mit Eisenchlorid giebt sie eine rothe Färbung, während Euxanthon sich damit grün färbt. Basisch essigsaures Blei giebt mit wässerigen Lösungen einen röthlich gelben Niederschlag, dessen Zusammensetzung darauf hinweist, daß die Euxanthonsäure vierbasisch ist. — Beim Erhitzen schmilzt die Säure und geht in reines Euxanthon über. Dieselbe Umwandlung erleidet sie, wenn man ihre wässerige Lösung unter Zusatz von etwas Ammoniak kocht. Die Flüssigkeit erstarrt dabei zu einem Brei von sehr feinen voluminösen Nadeln, welche ganz reines Euxanthon sind.

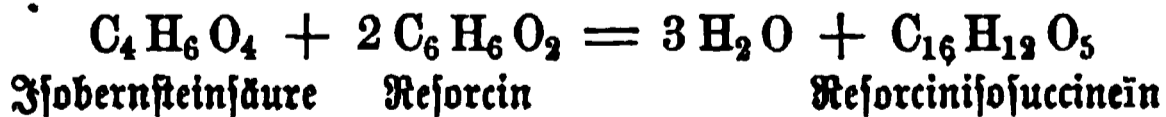
### Derivate der Bernsteinsäuren.

Resorcinsuccinein, s. Bolley S. 454.

Resorciniisosuccinein,  $C_{16}H_{12}O_5$ .

Diesen Körper stellte J. Rosicki<sup>1)</sup> dar durch vierstündiges Erhitzen von 1 Thl. Isobernsteinsäure, 2 Thln. Resorcin und 1 Thl. englischer Schwefelsäure auf 120 bis 150°. Es findet dabei keine Zersetzung der Isobernsteinsäure statt, während letztere für sich allein mit Schwefelsäure schon bei 120° unter starkem Aufschäumen vollständig in Kohlensäure und Propionsäure zerfällt. — Das Reactionsproduct wird zur Entfernung von Schwefelsäure, unangegriffenem Resorcin und Isobernsteinsäure mit Wasser ausgekocht, wobei das Isosuccinein in gelbbraunen Flocken zurückbleibt. Es kann nicht krystallisirt erhalten werden, und wird durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Alkalien; die letztere Lösung ist schwach roth gefärbt und fluorescirt schön grün. — Bei 270° zersetzt es sich. — Mit Blei giebt es einen rothen Lack.

Die Bildung des Resorciniisosuccineins erfolgt nach der Gleichung:

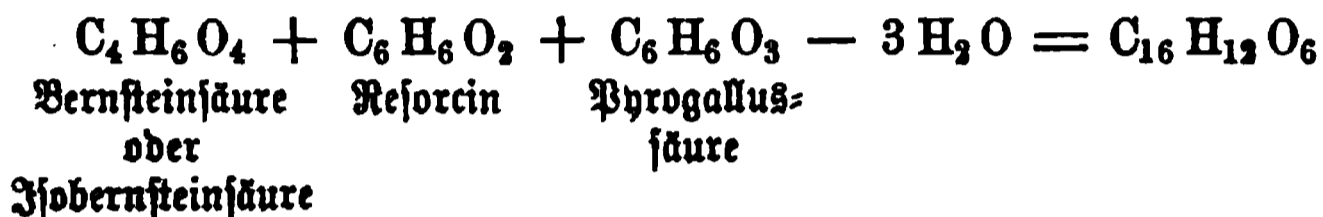


Das Isosuccinein des Resorcins ist, ebenso, wie das Succinein, isomer mit dem Brasilein<sup>2)</sup>, dem Oxydationsproducte des Brasilins,  $C_{16}H_{14}O_5$ . Dieser Farbstoff aber ist, ebenso wie die beiden synthetisch erhaltenen, ein Derivat des

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 208. — <sup>2)</sup> Liebermann und Burg, Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 1886.

Kesorcins, denn er giebt, wie Emil Ropp<sup>1)</sup> gezeigt hat, bei der trocknen Destillation beträchtliche Mengen dieses Phenols. Ob nun das Brasilin ein isomeres Succinin oder Isosuccinin des Kesorcins ist, oder ob ihm vielleicht eine andere Constitution zukommt, ist bis jetzt noch nicht erwiesen.

Dem Brasilin sehr nahe steht das Hämatorylin, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Es unterscheidet sich von jenem nur durch das Mehr eines Sauerstoffatoms. In der Kalischmelze giebt es, wie Reim<sup>2)</sup> fand, Pyrogallussäure. Seine Formel aber erlaubt nicht, es als ein Succinin oder Isosuccinin dieses Phenols aufzufassen; dagegen ließe sich dieselbe vereinigen mit der Annahme eines gemischten Kesorcins- und Pyrogallussäure-Succinins; die Bildung des entsprechenden Succineins, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, könnte nach der folgenden Gleichung vor sich gehen:



Dementsprechend erhielt Richard Meyer<sup>3)</sup> in der That bei der trocknen Destillation des Hämatorylins eine Mischung von Kesorcin und Pyrogallussäure. Das Hämatorylin erscheint demnach als ein Derivat dieser beiden Phenole; Bestimmteres aber läßt sich nach den bisherigen Untersuchungen über seine Constitution so wenig angeben, wie über die des Brasilins.

Uebrigens hat Letts<sup>4)</sup> durch Erhitzen von Hämatorylin und Phthalsäureanhydrid einen Körper erhalten, für welchen er die Formel C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>O<sub>14</sub> aufstellt, und den er für das Phtalein des Hämatorylins erklärt. Der Körper hat indessen wenig charakteristische Eigenschaften, so daß seine Natur wohl kaum als sicher festgestellt betrachtet werden kann.

## Fabrikation der Phtaleine.

### 1. Fluorescein.

Obwohl das Fluorescein selbst ein Farbstoff ist, — es färbt Seide und Wolle echt gelb mit einem Stich ins Röthliche — so hat es doch als solcher keine oder doch nur ganz beschränkte Anwendung gefunden. Um so größer und mannigfaltiger ist dagegen die Zahl seiner Derivate, welche in erster Linie der Seiden- und Wollenfärberei eine reichhaltige Scala von Farbentönen geliefert hat. An das Tetrabromfluorescein, welches als Eosin die Reihe eröffnete, schlossen sich bald die jodirten und nitrirten Fluoresceine, und ferner die ätherartigen Ver-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1873, 446. — <sup>2)</sup> Ibid. 1871, 329. — <sup>3)</sup> Ibid. 1879, 1392. — <sup>4)</sup> Ibid. 1879, 1651.

bindungen des Fluoresceins. Mehrere dieser Farbstoffe traten mit dem ausgesprochenen Programme auf den industriellen Kampfplatz, die Cochenille zu verdrängen. Es waren dies besonders Nitrobromfluoresceine, deren immer noch etwas bläulichen Ton man durch Beimengung verschiedener gelber Farbstoffe der Cochenille ähnlicher zu machen suchte. In mancher Hinsicht konnten diese künstlichen Producte den Vergleich mit der Cochenille wohl bestehen; insbesondere scheinen sie zum Theil der letzteren an Widerstandsfähigkeit gegen alkalische Agentien, also an Wallechtheit, mindestens gleichzukommen, während ihre Beständigkeit gegen die Einwirkung des Lichtes der der Cochenille nachsteht.

Dieser letztere Umstand würde wohl hinreichen, die Verwendung der neuen Farbstoffe an Stelle der Cochenille zu verhindern; es kommt hinzu, daß in der neuesten Zeit unter den gemischten Phenol-Azokörpern (s. u.) einige neue Farbstoffe aufgetaucht sind, welche allem Anscheine nach sich als viel gefährlichere Gegner der Cochenille erweisen dürften. Damit wären denn zugleich die Eosin-Scharlachfarben von diesem Kampfplatze verdrängt, und es ist zu erwarten, daß die Fabrication der substituirtten Fluoresceine in der Folge ihren Schwerpunkt in der Herstellung mannigfaltiger, fein abgestufter Farbentöne suchen wird, welche hauptsächlich der Seidenfärberei zu Gute kommen dürften.

Von den einzelnen industriellen Producten, welche im Laufe der letzten Jahre im Handel erschienen, seien erwähnt:

Eosin, das Kalium- oder Natriumsalz des Tetrabromfluoresceins, zuerst von H. Caro in der badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen fabrikmäßig erzeugt; die jodirten Fluoresceine wurden von E. Nölting<sup>1)</sup> im Winter 1875 dargestellt durch Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Fluorescein. Er erhielt das Bijodfluorescein rein, und ein Ponceau, das ein Gemisch von Bi- und Tetrajodderivat war. Das reine Tetrajodfluorescein scheint zuerst von Bindschedler und Busch in den Handel gebracht worden zu sein.

Das Bijodfluorescein brachte die Firma P. Monnet & Co. in la Plaine bei Genf unter dem Namen Pyrosin J in den Handel; es ist ein feuriges Orange. Tetrajodfluoresceine erschienen als Rose B à l'eau (Bindschedler und Busch in Basel), Pyrosin R (Monnet), Primerose soluble (L. Durand und Huguenin in Basel), Eosine bleuâtre (R. Geign in Basel), Ernthrosin (Meister, Lucius und Brünig in Höchst a. M.). — Das Tetrajodfluorescein ist viel bläulicher als Eosin, und selbst Methyleosin. — Rose Bengal, Phloxin und Cyanosin (Monnet) gehören in dieselbe Classe, doch ist Näheres über ihre Zusammensetzung noch nicht bekannt. Das Bengal-Rosa ist der bläulichste der bis jetzt bekannten Eosinfarbstoffe; es nähert sich in der Nuance dem Fuchsin, zeichnet sich aber durch viel größere Schönheit und Reinheit aus. Phloxin und Cyanosin (letzteres alkohollöslich), besitzen Nuancen, die zwischen Pyrosin J und Bengal-Rosa liegen.

Das Bromnitrofluorescein stellte die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (H. Caro) zuerst gegen das Jahr 1876 dar und führte es als Eosin BN in die Färberei ein. Der Farbstoff zeichnet sich durch seine bläuliche,

<sup>1)</sup> Pli cacheté déposé au greffe des Prud'hommes de Lyon, 8. Dec. 1875.

cochenilleähnliche Nuance aus, und übertrifft das Eosin an Licht- und Wallechtheit. Die zur Erzeugung von Scharlachtönen angewendeten Gemische sind unter verschiedenen Namen in den Handel gebracht worden: Lutécienne (A. Poirrier in Paris) ist im Wesentlichen ein Gemenge von Bromnitrofluorescein mit den gelbfärbenden Dinitro- und Tetranitrofluoresceinen; kommt auch gemischt mit dem Poirrier'schen Orangé Nr. 2 (Verbindung von Diazobenzolsulfosäure mit  $\beta$ -Naphthol s. gemischte Phenolazofarbstoffe) im Handel vor. — Nopaline, Scharlach (Kalle in Biebrich), Kaiserroth sind Mischungen von Bromnitrofluorescein mit Dinitronaphthol; wegen der Eigenschaft des letzteren abzufärben, und namentlich beim Dämpfen und in der Appretur sich auf die weißen Zeugstellen zu übertragen, ist ein solches Gemenge in der Druckerei nicht gut verwendbar.

Coccin enthält als gelben Gemengtheil Aurantia (Ammoniumsalz des Hexanitrodiphenylamins S. 618). Ein solches Gemenge erfordert selbstverständlich wegen der unangenehmen physiologischen Wirkungen der Aurantia dieselbe Vorsicht in der Anwendung wie dieser Farbstoff. Ein besonderes Bromnitrofluorescein brachte P. Monnet & Co. als Hortensia in den Handel.

Unter den Aethern des Eosins sind vor allem der saure Methyläther (Baeyer's Methylerythrin) und der saure Methyläther (Erythrin) zu nennen. Ihre Salze, besonders das Kaliumsalz des ersteren, gehen im Handel als Eosine à l'alcool (Babische Fabrik, Geign, Kalle), Methyléosin (Monnet), Primerose à l'alcool (Durand), Rose J, B (Bindschedler) und vielleicht noch unter anderen Namen. Der Farbstoff löst sich am besten in 50procentigem Alkohol unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat. Er giebt schönere, vollere und glänzendere Nuancen wie Eosin, welches er in Lyon und St. Etienne für Seide fast ganz verdrängt hat. — Chrysolin, ein gelber, von Reverdin entdeckter Farbstoff, ist ein Benzylfluorescein<sup>1)</sup>.

Zur Erkennung des Eosins kann man nach Baeyer<sup>2)</sup> seine Ueberführung in Fluorescein durch Rücksubstitution des Broms mittelst Wasserstoff im status nascendi benutzen. Schüttelt man den Farbstoff mit Wasser und Natriumamalgam unter gelindem Erwärmen, so entfärbt sich die rothe Flüssigkeit nach ganz kurzer Zeit, wobei das anfänglich gebildete Fluorescein gleich weiter zu Fluorescein reducirt wird. Verdünnt man nun mit Wasser und setzt einen Tropfen Chamäleonlösung hinzu, so tritt sofort die grüne Fluorescenz des Fluoresceins hervor. — Zum Nachweis des Eosins auf roth gefärbten Geweben soll diese Reaction nicht anwendbar sein. M. Reimann's Färberzeitung<sup>3)</sup> empfiehlt für diesen Zweck eine concentrirte wässerige Lösung (1 : 4) von Aluminiumsulfat, in welcher das zu untersuchende Stoffmuster erwärmt wird. Während die Farblacke der Cochenille und des Rothholzes, sowie das Fuchsin, Corallin und Saffranin durch diese Lösung vom Gewebe abgezogen werden, bleibt das Eosinroth in derselben fast ganz intact. — Zur Prüfung des Eosins auf Verfälschung durch die

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe 1876, 190; 1877, 269, 457; 1878, 133, 364. Reverdin et Nölting, Les progrès de l'industrie chimique à l'exposition universelle de Paris en 1878. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 147. —

<sup>3)</sup> Nach Dingler's polyt. Journ. 220, 182.

genannten drei Theerfarbstoffe wird die Anwendung einer, mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnten Schwefelsäure vorgeschlagen, welche Eosin als orange-farbenen Niederschlag ausfällt, während Fuchsin und Corallin mit gelber, Safranin mit blavioletter Farbe in Lösung bleiben.

H. Wagner<sup>1)</sup> hat bemerkt, daß Eosin und Methyleosin, im Gegensatz zu den übrigen rothen Theerfarben, durch Collobium sofort entfärbt wird, und empfiehlt dieses Verhalten zur Erkennung derselben auf gefärbten Stoffen. — H. Böttger<sup>2)</sup> konnte diese Angabe nicht bestätigen.

Die außerordentliche Entwicklung der Industrie der Eosinfarbstoffe spiegelt sich, wie in anderen Fällen auch, am besten in den Preisverhältnissen. Als Beispiel sei nur erwähnt, daß das Eosin im Jahre 1874 zu 900 Franken das Kilogramm auf den Markt gebracht wurde, und daß gegenwärtig sein Preis zwischen 30 und 50 Franken schwankt. — Das Resorcin war damals nur ein Laboratoriumsproduct und war auf den Preiscouranten der chemischen Fabriken mit 1200 Franken notirt, während es gegenwärtig etwa 20 Franken kostet; der Preis der Phtalsäure ist 18 Franken.

## Resorcin.

### Metadioxybenzol, $C_6H_4(OH)_2$ .

Das Resorcin wurde 1864 durch Barth und Glasiweg<sup>3)</sup> entdeckt und wurde bis zu dem Zeitpunkte, wo seine Rolle in der Farbstoffindustrie begann, gewöhnlich nach demjenigen Verfahren bereitet, welches zu seiner Entdeckung geführt hat: Schmelzen des Galbanumharzes mit Kalihydrat. Im Jahre 1873 zeigte dann E. Ropp<sup>4)</sup>, daß es mit Vortheil durch trockne Destillation des Brasilins gewonnen werden kann. Letzteres braucht nicht im Zustande der Reinheit angewandt zu werden; es können vielmehr die dunkelbraunrothen Krusten benutzt werden, welche in nicht unbeträchtlichen Quantitäten sich bei der Bereitung und beim Aufbewahren der käuflichen Brasilienholz-Extracte nach und nach absetzen.

Neben mechanischen Unreinigkeiten und harzigen Substanzen bestehen dieselben hauptsächlich aus Brasilin und Brasilinkalksalz. In einer eisernen oder kupfernen Retorte der trocknen Destillation unterworfen, liefern sie, außer ziemlich viel aufgeblähter Kohle, ein wenig gefärbtes Destillat, welches durch ein nasses Filtrum filtrirt (um etwas theerartige Producte auszuscheiden) und auf dem Wasserbade concentrirt beim Erkalten sehr schöne, wohl ausgebildete, nur wenig gefärbte Krystalle von Resorcin liefert.

Außerdem bildet sich das Resorcin aus einer ganzen Anzahl von zweifach substituirtten Benzolen und einfach substituirtten Phenolen beim Schmelzen mit

<sup>1)</sup> Nach Dingler's polyt. Journ. 220, 182. — <sup>2)</sup> Polyt. Notizblatt 1876, 31.  
<sup>3)</sup> Siebig's Annalen 130, 354. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 446.



Kaliumhydrat, und zwar nicht, wie man erwarten sollte, allein aus den Metaverbindungen, sondern auch aus deren Isomeren. Letztere Bildungsweise involviret selbstverständlich eine moleculare Umlagerung während des Schmelzprocesses, indem die eintretenden Hydroxylgruppen eine andere Stelle einnehmen als die Atome oder Complexe, welche sie ersetzen. So entsteht Resorcin durch Schmelzen der drei Brombenzolsulfosäuren und der beiden Benzoldisulfosäuren (Meta- und Para-), sowie der Chlor- und Bromphenole mit Kaliumhydrat. — Ferner bildet es sich in gleicher Weise aus der Parachlorbenzolsulfosäure und aus der Meta- und Parajodbenzolsulfosäure. — Ueber industrielle Darstellung des Resorcins s. w. u.

Das Resorcin bildet im reinen Zustande farb- und geruchlose rhombische Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht, in Benzol und Chloroform schwer löslich sind. Aus der Lösung des letzteren krystallisirt es in weißen, vollständig geruchlosen Nadeln. Es schmilzt bei  $110^{\circ}$  (nach Reverdin bei  $104^{\circ}$ ) und siedet bei  $271$  bis  $272^{\circ}$ , verdampft aber schon bei niederer Temperatur. Meist ist es von einer fremden Substanz begleitet, welche es braun färbt und ihm einen unangenehmen Geruch ertheilt. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, welche rasch in ein schmutziges Braun übergeht, wenn das Resorcin unrein ist, die sich aber erhält, wenn es rein ist.

Löst man Resorcin in Schwefelsäure, welche Spuren von salpetriger Säure enthält, so bildet sich nach einiger Zeit eine prachtvolle blaue Färbung, welche auf Zusatz von Wasser in Rothbraun übergeht<sup>1)</sup>; aber die am meisten charakteristische Reaction auf Resorcin besteht in der Bildung von Fluorescein.

Um Resorcin in einer Substanz nachzuweisen, genügt es, dieselbe mit einer kleinen Menge Phthalsäureanhydrid zu schmelzen, und das Reactionsproduct in einer alkalischen Flüssigkeit zu lösen. Bei Anwesenheit von Resorcin entsteht dann eine gelbe Lösung von stark ausgesprochener grüner Fluorescenz. Spuren von Resorcin genügen zur Herbeiführung der Reaction.

In Berührung mit der Luft nimmt das Resorcin und seine Lösungen eine leicht rothe Färbung an. — Die beiden Hydroxylwasserstoffatome des Resorcins lassen sich durch Alkohol- und Säureradicale vertreten:

Diäthylresorcin,  $C_6H_4(O C_2H_5)_2$ , wird erhalten durch Erwärmen von Resorcin mit Kalihydrat und Jodäthyl. — Farblose, bei  $251^{\circ}$  siedende Flüssigkeit.

Diacetylresorcin,  $C_6H_4(O C_2H_3O)_2$ , entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Resorcin. Farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

Das Resorcin verbindet sich ferner mit Ammoniak, Schwefelsäure, mit den Sulfaten des Calciums, Bariums etc. und mit schwefelsaurem Chinin.

Dibromresorcin,  $C_6H_2Br_2(OH)_2$ , wird durch Zersetzung von Tetrabromfluorescein (s. o.) mit Kalilauge, Ansäuern und Ausschütteln der Flüssigkeit

<sup>1)</sup> Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 248. (E. Ropp hatte die Reaction aufgefunden und angegeben, daß sie mit rauchender Schwefelsäure entsteht.) — Mit dem von Liebermann angegebenen Reagens aus Schwefelsäure und 5 Proc.  $KNO_3$  (s. Farbstoffe durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole) tritt sie momentan ein.

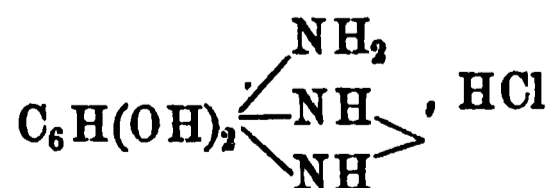
mit Aether erhalten. Farblose Krystalle, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Schmelzpunkt 92 bis 93°.

Tribromresorcin,  $C_6HBr_3(OH)_2$ , scheidet sich auf Zusatz von Bromwasser zu einer wässerigen Resorcinlösung ab. Kleine, farblose, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser und in Alkohol leichter lösliche Nadeln. Diese Reaction benutzt Degner<sup>1)</sup> zur titrimetrischen Bestimmung des Resorcins, ebenso wie man die Bildung des Tribromphenols durch die gleiche Reaction zur Bestimmung des Phenols benutzt.

Wird eine Resorcinlösung zu überschüssigem, unter Wasser befindlichem Brom gesetzt, so bildet sich eine in Wasser fast unlösliche Verbindung  $C_6HBr_3O_2$ , welche in großen, farblosen Prismen krystallisirt und bei 113,5° schmilzt. Auf 160° erhitzt, zerfällt sie in freies Brom und Tribromresochinon,  $C_6HBr_3O_2$ . Letzteres krystallisirt in kleinen gelben Nadeln.

Dinitrosoresorcin,  $C_6H_2(NO)_2(OH)_2 + 2H_2O$ , entsteht durch Zusatz von salpetrigsaurem Kalium zu einer stark verdünnten, mit Essigsäure versetzten Resorcinlösung. Es bildet gelblich braune oder graue Blättchen, welche schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leichter in den heißen Flüssigkeiten, unlöslich in Benzol und Aether sind. Es besitzt stark saure Eigenschaften und verpufft bei 115°.

Trinitrosoresorcin, Dypittrinsäure, Stypthninsäure,  $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ , ist schon seit langer Zeit bekannt als Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Fernambukextract (Chevreul) auf Curanthon (s. o.), auf Moringersäure, sowie eine Reihe sogenannter Gummiharze, z. B. Galbanum. Letzteres ist leicht erklärlich, wenn man die Bildung des Resorcins beim Schmelzen dieses und ähnlicher Harze mit Kali bedenkt. — Aus dem Resorcin erhält man es durch Einwirkung von Salpetersäure bei niedriger Temperatur; aus Metanitrophenol durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure und aus Orthonitrobenzoesäure durch Erwärmen mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure. — Merz und Zetter<sup>2)</sup> empfehlen die Darstellung der Stypthninsäure aus Diacetylresorcin und Resorcinsulfosäure und haben dafür specielle Vorschriften gegeben. — Es bildet große, gelbe, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbare, in Wasser schwer lösliche, hexagonale Prismen oder Blätter. Der Schmelzpunkt ist 175,5°. Das Trinitrosoresorcin ist eine starke zweibasische Säure; die Salze krystallisiren gut und explodiren heftig beim Erhitzen. — Mit Zinn und Salzsäure erwärmt, giebt es salzsaures Triamidoresorcin,  $C_6H(NH_2)_3(OH)_2$ . Die Lösung dieses Salzes färbt sich beim Durchleiten von Luft oder auf Zusatz von Eisenchlorid tief kirschroth und scheidet kleine, dunkelrothe, blau schillernde Nadeln von salzsaurem Amidodiimidoresorcin,



<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 20, 322. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 2035.

ab, aus welchen mit Ammoniak das freie Amidodiimidoresorcin in kleinen, grünen, metallglänzenden, in kaltem Wasser unlöslichen Nadeln erhalten wird.

Ueber die gefärbten Azoverbindungen des Resorcins s. Volley S. 457.

Unter den verschiedenen Bildungsweisen des Resorcins hat allein diejenige aus Benzoldisulfosäure vermocht, für die fabrikmäßige Gewinnung des Resorcins zur Geltung zu gelangen; doch scheint auch die Chlorbenzolsulfosäure wenigstens vorübergehend für diesen Zweck benutzt worden zu sein<sup>1)</sup>, weshalb ihre Darstellung hier kurz angegeben werden soll.

Chlorbenzolsulfosäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown SO_3H \end{matrix}$ . Man erhält sie durch Ein-

wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Monochlorbenzol. Zur Bereitung des letzteren bringt man Benzol, dem eine kleine Menge Jod zugesetzt ist, in eine tubulirte, mit Rückflußkühler versehene Retorte; man läßt durch den Tubulus einen trocknen Chlorstrom eintreten, unter zeitweiliger Unterbrechung der Operation, und destillirt endlich, um das oberhalb 130° Uebergehende zu trennen. Auf diese Weise entzieht man das bereits gebildete Monochlorbenzol der ferneren Einwirkung des Chlors (Monochlorbenzol ist eine bei 132° siedende, erst unter — 40° erstarrende Flüssigkeit). Man vereinigt die über 130° destillirenden Fractionen, schüttelt sie mit Natrium und rectificirt. Da sich kleine Mengen von Jodderivaten bilden, so ist es gut, das Reactionsproduct einige Tage den Sonnenstrahlen auszusetzen. Dabei wird das Jod in Freiheit gesetzt und kann mit Kali fortgenommen werden. Nach der von Aronheim<sup>2)</sup> beobachteten Reaction kann wahrscheinlich das Jod zweckmäßig durch Molybdänpentachlorid ersetzt werden.

Zur Darstellung der Chlorbenzolsulfosäure löst man das Monochlorbenzol auf dem Wasserbade in Schwefelsäure. Nach vollendeter Auflösung sättigt man mit Bleicarbonat, filtrirt, zersetzt das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff, und erhält durch Eindampfen des Filtrates die Säure als einen dicken Syrup, welcher sich in lange, seidenglänzende Krystalle verwandelt. Diese sind in Wasser und Alkohol löslich, in Benzol und Aether unlöslich. Die Salze der Chlorbenzolsulfosäure sind sämmtlich in Alkohol schwer löslich. — Durch Schmelzen mit Kali erhält man aus ihnen Resorcin<sup>3)</sup>.

Benzoldisulfosäure,  $C_6H_4(SO_3H)_2$ . Beim Erwärmen von Benzolsulfosäure mit rauchender Schwefelsäure entstehen zwei isomere, leicht lösliche Säuren, Benzolmeta- und Benzolparadisulfosäure, die durch Krystallisation der Kaliumsalze von einander getrennt werden können. Sie sind zweibasisch und geben gut krystallisirende Salze. Die Metasäure tritt in vorwiegender Menge auf.

Zur industriellen Darstellung der Benzoldisulfosäure wurde anfänglich, wie es scheint allgemein, das Verfahren von Egli<sup>4)</sup> angewandt, welches in der Ein-

<sup>1)</sup> Reverdin, Monit. scientif. 1876, 695. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1875, 1400. — <sup>3)</sup> Oppenheim und Vogt, Siebig's Annalen, Suppl. IV, 376. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1875, 817.

wirkung gewöhnlicher, heißer Schwefelsäure auf Benzoldämpfe besteht. Leitet man Benzoldämpfe in auf  $240^{\circ}$  erhitzte Schwefelsäure, die sich in einer Retorte mit absteigendem Kühler befindet, so tritt ziemlich lebhaftere Reaction ein, die Retorte füllt sich mit einem weißen Dampfe und ein großer Theil des Benzols destillirt unverändert ab. Das Destillat riecht nach  $\text{SO}_2$  in Folge theilweiser Verkohlung des Benzols, jedenfalls ein bedeutender Mangel der Methode. Die Operation geht auf diese Weise regelmäßig von Statten, doch darf die Temperatur nicht über  $250^{\circ}$  steigen, da sonst Aufschäumen und Verkohlen der Masse eintritt. — Nach einer Beschreibung des Verfahrens von L. Durand<sup>1)</sup> beträgt die Menge der angewandten Schwefelsäure das Vierfache von dem Gewichte des Benzols. Das Reactionsproduct gießt man in das etwa vierfache Volumen Wasser, darauf sättigt man mit Kalk, wodurch sich Calciumsulfat ausscheidet und benzoldisulfosaures Calcium in Lösung geht. Die filtrirte Lösung wird mit der erforderlichen Menge Sodaaflösung zerlegt, vom Calciumcarbonat abfiltrirt, und die Lösung des benzoldisulfosauren Natriums zur Trodne verdampft.

Nach einer neuerlichen Mittheilung von Bindschedler und Busch in Basel<sup>2)</sup>, in deren Fabrik anfänglich gleichfalls nach dem Egli'schen Verfahren gearbeitet wurde<sup>3)</sup>, ist dasselbe jetzt verlassen und durch das folgende ersetzt worden:

In einen mit Rührer und aufsteigendem Bleikühler versehenen, gußeisernen Apparat gießt man 90 kg rauchende Schwefelsäure von  $80^{\circ}$ , und läßt dann unter stetem Rühren 24 kg chemisch reines Benzol in dünnem Strahle durch den Cohobator einfließen. Die Masse erhitzt sich allmählig bis zum Siedepunkte des Benzols. Die Dämpfe des nicht angegriffenen Benzols verdichten sich im Cohobator und fließen zurück. Nach zwei bis drei Stunden ist alles Benzol verschwunden und in Benzolsulfosäure verwandelt. Nun wird der Cohobator abgesperrt und der Deckel des Apparates mit einer Destillirschlange verbunden. Man erhitzt von Neuem und steigert die Temperatur allmählig bis auf  $275^{\circ}$ . Bei dieser Temperatur verwandelt sich die Benzolsulfosäure in Benzoldisulfosäure, und zugleich destillirt mit dem Wasser ein wenig Benzol, welches der Reaction entgangen ist. Man erhält die Temperatur von  $275^{\circ}$  etwa 20 Minuten, läßt dann erkalten und gießt die ganze Masse in eine große Menge Wasser (etwa 2000 l). Man erhitzt zum Kochen und neutralisirt genau mit Kalkmilch. — Die weitere Verarbeitung ist die von Durand angegebene; die Filtrationen werden mittelst Filterpressen ausgeführt; die Lösung des benzoldisulfosauren Calciums ist farblos.

Ueberführung der Benzoldisulfosäure in Resorcin. — Degner<sup>4)</sup> fand, daß beim Schmelzen der Benzoldisulfosäure (1,3) mit Kali die Temperatur von sehr wesentlichem Einfluß auf das Resultat ist. Bei  $170$  bis  $180^{\circ}$  entsteht nur Phenolmetasulfosäure; erst bei höherer Temperatur wird Resorcin gebildet, seine Ausbeute ist am günstigsten bei  $235$  bis  $270^{\circ}$ , um bei noch mehr gesteigerter Temperatur wieder zu sinken, namentlich wenn wenig Kali vorhanden ist. 12 Mol.  $\text{KOH}$  auf 1 Mol. Disulfosäure scheint das geeignete Verhältniß zu sein. —

<sup>1)</sup> Monit. scientif. 1876, 697. — <sup>2)</sup> Monit. scientif. 1878, 1169. — <sup>3)</sup> Monit. scientif. 1875, 974. — <sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 20, 300.

Die Anwendung von Natron an Stelle des Kalis liefert im Allgemeinen geringere Ausbeute; doch ist bei längerer Schmelzdauer der Unterschied weniger bemerklich.

Dunand<sup>1)</sup> beschrieb 1875 die fabrikmäßige Darstellung des Resorcins folgendermaßen: Das Natriumsalz der Benzoldisulfosäure wird bei 250° mit seinem fünffachen Gewichte wasserfreiem Negnatron behandelt. Die Operation wird in gußeisernen, mit mechanischen Rührern versehenen und durch ein Ölbad erhitzten Töpfen ausgeführt; sie erfordert 24 bis 36 Stunden, und von Zeit zu Zeit gezogene und untersuchte Proben zeigen den Moment an, wo sie unterbrochen werden muß, da bei längerer Fortsetzung das gebildete Resorcin zerstört wird. Die Schmelze wird dann auf gußeiserne Platten gegossen und nach dem Erkalten, um die Auflösung im Wasser zu erleichtern, in kleine Stücke zerschlagen. Darauf läßt man Schwefelsäure in dünnem Strahl hinzutreten bis zur völligen Sättigung der alkalischen Flüssigkeit.

Man läßt nun die Lösung erkalten, um soviel als möglich Natriumsulfat auskrystallisiren zu lassen. Das Resorcin bleibt in der Mutterlauge. Wegen seiner großen Löslichkeit muß es derselben durch Schütteln mit Aether entzogen werden. Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt dann das Resorcin in der Blase und erstarrt nach dem Erkalten zu einem festen krystallinischen Kuchen.

Nach den neueren Angaben von Bindschedler und Busch<sup>2)</sup> verfahren diese Fabrikanten in nachstehender Weise:

60 kg des nach angegebener Art bereiteten benzoldisulfosauren Natriums werden, völlig trocken, in einen gußeisernen Kessel gebracht, in welchem man vorher 150 kg Negnatron von 76° mittelst einer kleinen Menge Wassers gelöst hat (Natronsirup). Man erhitzt 8 bis 9 Stunden unter fortwährendem Rühren auf 270°, wobei die Masse, welche anfänglich flüssig war, langsam nahezu fest wird. Darauf läßt man erkalten, löst dann in etwa 500 l kochendem Wasser und fügt der Lösung eine gewisse Menge Salzsäure zu, während man immer im Kochen erhält, damit die sich entwickelnde schweflige Säure entweicht. — Die Flüssigkeit setzt, nachdem sie schwach sauer gemacht ist, ein wenig theeriger Materie ab. Nach dem vollständigen Erkalten wird sie sorgfältig filtrirt, und darauf in die continuirlich arbeitenden Extractionsapparate gebracht. — Diese Extractionsapparate bestehen aus großen kupfernen, schräg liegenden, mit Rührern versehenen Cylindern von etwa 250 l Inhalt. Man füllt sie vollständig mit der Flüssigkeit, und läßt, unter mäßigem Rühren, einen sehr langsamen Strom von Aethyläther hindurchpassiren. Dieser sättigt sich hierbei mit Resorcin, und wird dann in Destillirblasen gebracht, wo er in dem Maße, wie er eintritt, abdestillirt wird. Er macht dann continuirlich denselben Weg durch die Flüssigkeit, bis diese völlig erschöpft ist. Einer freundlichen Privatmittheilung des Herrn Bindschedler verdankt Verfasser die Angabe, daß bei dieser Extraction auf je 5 kg Resorcin 1 kg Aether, oder 1 Proc. des angewandten Aethers verloren geht.

In den Blasen bleibt das Resorcin als eine fast ungefärbte Flüssigkeit zurück, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Um die letzten Spuren von

<sup>1)</sup> l. c. — <sup>2)</sup> l. c.

Aether und Wasser zu entfernen, welche dieses Product mit großer Hartnäckigkeit zurückhält, erhitzt man es in emaillirten Gefäßen auf 215°. Nach dem Erkalten wird die Masse sehr hart und spröde. Sie bildet in diesem Zustande das Handelsproduct.

Dieses enthält etwa 92 bis 94 Proc. reines Resorcin, ein wenig Phenol und etwa 5 Proc. einer theerartigen Substanz, welche bei der Destillation zurückbleibt. Letztere Operation wird in der Bindschedler'schen Fabrik in kleinen Portionen über Gas ausgeführt. Dabei geht zuerst Wasser über, dann Phenol, und darauf fast chemisch reines Resorcin, wie die Firma Bindschedler und Busch es in Paris ausgestellt hatte. Bei genauer Einhaltung der gegebenen Vorschriften soll eine fast theoretische Ausbeute erzielt werden. In Folge des gegenwärtigen niedrigen Preises der rauchenden Schwefelsäure kann jetzt das destillierte Resorcin zu 20 Fr. per Kilogramm in den Handel gegeben werden, während 1875 der Preis für ein weniger reines Product noch 30 Fr. war.

Ein anderes Mittel, das Resorcin zu reinigen, besteht in der Krystallisation einer sehr concentrirten wässerigen Lösung, aber der Verlust ist bei diesem Verfahren größer als bei der Destillation, ohne daß dagegen das so erhaltene Product reiner wäre.

Zur Extraction des Resorcins aus der angesäuerten wässerigen Lösung der „Resorcinschmelze“ mittelst Aether werden in den Fabriken sehr verschiedenartige Vorrichtungen angewendet. Die einfachsten bestehen in luftdicht verschließbaren Fässern, welche um eine horizontale Ase drehbar sind, und in welchen die fragliche Lösung gerade so mit Aether „ausgeschüttelt“ wird, wie es bei den Operationen im Laboratorium üblich ist. Hierbei ist aber, besonders im Sommer, der Aetherverlust sehr bedeutend. Viel vollkommener ist der continuirlich wirkende Apparat von Bindschedler und Busch, dessen Princip oben kurz angegeben wurde. Einen gleichfalls continuirlichen Apparat für Laboratoriumgebrauch, aber immerhin bestimmt zum Arbeiten im größeren Maßstabe, hat Herr Fr. Salathé construirt. Wir geben seine Beschreibung, obwohl er sich in dieser Form nicht vollkommen bewährt hat; sein Princip ist ohne Zweifel brauchbar, und in der That soll ein ganz ähnlich construirter größerer Apparat im industriellen Betriebe einer baseler Farbfabrik functioniren. — Fig. 78 stellt den Apparat dar nach den freundlichen Mittheilungen des Herrn Salathé.

A ist das Extractionsgefäß, welches mit einer als Cohobator dienenden Röhrenschlange B und mit vier Tubulaturen versehen ist. Durch die mittelst Quetschhahn verschließbare, passend gebogene Trichterröhre a wird die zu extrahirende Flüssigkeit eingefüllt. C ist ein im Wasserbade zu erwärmender Kolben, welcher zu Anfang der Operation mit einer geeigneten Menge Aether beschickt wird. Derselbe ist mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch welchen die Röhren e und f eingeführt sind. e ist kurz unter dem Kork abgeschnitten, tritt durch die Tubulatur c in das Extractionsgefäß ein und endet hier in eine am Ende geschlossene, aber von vielen kleinen Löchern durchbohrte Schneckenröhre g. f reicht fast bis auf den Boden von C und ist durch die Tubulatur d mit A in Verbindung gesetzt. e und f sind mit Glashähnen versehen, welche zu Anfang der Operation geschlossen sind. — Die Tubulatur b dient, um Proben zu nehmen und so den Fortgang der Extraction beurtheilen zu können.

Man beginnt damit, den Aether in *C* zu erwärmen, und öffnet die Hähne *e* und *f*, sobald der Druck des Aetherdampfes groß genug geworden ist, um das Zurücktreten von Flüssigkeit aus *A* nach *C* zu verhindern. Natürlich wird sich dann auch in *f* eine Aethersäule erheben, welche dem Flüssigkeitsdrucke in *A* das Gleichgewicht hält. Sobald der Aetherdampf aus den Oeffnungen der Rohrschnecke *g* austritt, wird er sich zu kleinen Tropfen verdichten, welche in *A* auf-

Fig. 78.

steigen. Wegen ihrer großen Zahl ist die Berührungsfläche zwischen dem Aether und der zu extrahirenden Flüssigkeit eine sehr große, und die Extraction muß daher schnell und vollständig erfolgen. — Der mit Resorcin beladene Aether, welcher sich an der Oberfläche der sauren Lösung ansammelt, fließt, sobald er das Niveau von *d* erreicht hat, durch die Röhre *f* in den Kolben, wo er unter Zurücklassung des Resorcins wieder verdampft, von Neuem durch *g* in *A* eintritt u. s. f. Der Aether macht also einen Kreislauf zwischen *C* und *A*, während dessen er abwechselnd flüssig und dampfförmig ist, und durch welchen schließlich alles Resorcin in *C* angesammelt wird. Sobald die Extraction beendet ist, braucht nur der in *C* noch vorhandene Aether von dem Resorcin abdestillirt, und letzteres durch Auflösen in Wasser aus dem Kolben entfernt zu werden. Es versteht sich von selbst, daß man bei Beendigung der Operation, bevor man die Erwärmung des Aethers unterbricht, die Hähne *e* und *f* schließt. Sobald dann der Druck in *C* sich

vermindert hat, wird *f* geöffnet und darauf die Verbindung des Kolbens mit dem Apparate gelöst. — Zweckmäßig füllt man das Gefäß *A* nicht höher als in

der Figur angedeutet mit der zu extrahirenden Flüssigkeit, da dieselbe während der Operation mehr oder weniger bewegt ist, und daher bei zu hoher Füllung ein wenig davon in den Kolben C gelangen könnte.

Möltig<sup>1)</sup> theilt mit, daß man im rohen Resorcin zuweilen kleine Mengen Thioresorcin,  $C_6H_4(SH)_2$ , findet, welches wahrscheinlich durch Einwirkung des bei Alkalischmelzen sich manchmal entwickelnden Wasserstoffs auf Benzoldisulfosäure gebildet worden ist. Es findet sich in dem zwischen 240 bis 250° siedenden Antheil und wird aus der wässerigen Lösung desselben durch Bleizucker als gelber Bleilack gefällt. Es besitzt einen charakteristisch merkaptanartigen Geruch.

(Das Thioresorcin entsteht auch bei gelindem Erwärmen von Benzolmeta-disulfochlorid mit Zinn und Salzsäure. Krystallinische, mit den Wasserdämpfen leicht flüchtige Masse. Schmelzpunkt 27°. Siedepunkt 245°.)

## P h t a l s ä u r e .

Die Phtalsäure, Orthobenzoldicarbonsäure,  $C_6H_4(COOH)_2$ , deren Anhydrid die zweite Componente der Phtaleine bildet, wurde von Laurent im Jahre 1836 entdeckt, welcher sie durch Oxydation des Naphthalins und einiger Chlorderivate desselben mittelst Salpetersäure erhielt. — Später zeigte Schunk<sup>2)</sup>, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Alizarin eine von ihm Alizarinsäure genannte Verbindung entsteht, welche bald darauf von Gerhardt und von Wolff und Strecker<sup>3)</sup> als identisch mit Phtalsäure erkannt wurde. Auch Purpurin giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure; ferner entsteht dieselbe in geringer Menge beim Behandeln von Benzol und Benzoësäure mit Braunstein und Schwefelsäure.

Alle diese Bildungsweisen, auch die letzte, setzen einen tiefen Eingriff in die Moleküle der der Oxydation unterworfenen Verbindungen voraus. In glatterer Weise wäre die Entstehung der Phtalsäure bei der Oxydation solcher Benzolderivate zu erwarten, welche zwei kohlenstoffhaltige Seitenketten in der Orthostellung enthalten. Aber während diese Reaction bei den Meta- und Parakörpern in der That zur Bildung von Iso- resp. Terephtalsäure führt, ließ sich die isomere Phtalsäure aus den entsprechenden Verbindungen der Orthoreihe nicht erhalten. Die Ursache ist, daß die Phtalsäure durch die gewöhnlich angewandte Oxydationsmischung von Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird<sup>4)</sup>. Auch Kaliumpermanganat wirkt in wässriger oder gar angesäuerter Lösung in gleicher Weise zerstörend auf Phtalsäure ein. In alkalischer Lösung aber ist die Phtalsäure gegen dieses Oxydationsmittel beständig, und so gelang es Weith<sup>5)</sup>, mittelst desselben die Orthotolylsäure bei

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe 1878, 131. — <sup>2)</sup> Liebig's Annalen 66, 197. — <sup>3)</sup> Liebig's Annalen 75, 12, 25. — <sup>4)</sup> Vieber und Fittig, Liebig's Annalen 156, 242. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 1058.



Gegenwart von Natrium zu Phthalsäure zu oxydiren. — Ebenso zeigte Piccard<sup>1)</sup>, daß Orthorhöl, Orthotoluylsäure und andere Orthoverbindungen bei der Oxydation mit Salpetersäure Phthalsäure geben; dieses Oxydationsmittel wirkt also auf dieselbe keineswegs so zerstörend wie die Chromsäuremischung.

Eine andere interessante Bildungsweise der Phthalsäure beobachteten 1874 Weith und Bindschedler<sup>2)</sup>. Bei der fabrikmäßigen Darstellung der Anthrachinonsulfosäure aus Anthrachinon und Schwefelsäure hatte sich in einem Ausnahmefalle das Anhydrid der Phthalsäure in erheblicher Menge (bis 10 Proc. vom Gewichte des Chinons) gebildet.

Zur industriellen Bereitung der Phthalsäure dient noch jetzt im Wesentlichen die von Laurent angewandte Oxydation der Chlorderivate des Naphthalins mit Salpetersäure. P. und E. Depouilly<sup>3)</sup> benutzten diese Methode bereits 1865, um neben Phthalsäure Chlororhynaphthochinon (Chlororhynaphthalinsäure) zu gewinnen, an dessen Eigenschaften als Farbstoff man damals Hoffnungen knüpfte, welche die Zukunft nicht erfüllt hat (s. auch weiter unten).

Nach P. und E. Depouilly wird das Naphthalin bei gewöhnlicher Temperatur mit chlorsauren Alkalien und Chlormwasserstoffsäure behandelt. Auf diese Weise kann man in einer Operation eine große Menge Chlor mit dem Naphthalin verbinden und viel Naphthalintetrachlorid,  $C_{10}H_8Cl_4$ , und Chlornaphthalintetrachlorid,  $C_{10}H_7Cl.Cl_4$ , neben einer sehr geringen Menge Naphthalindichlorid,  $C_{10}H_8Cl_2$ , darstellen. Das letztere sowie die anderen blattigen Chlorverbindungen lassen sich durch Auspressen und die Anwendung geeigneter Lösungsmittel entfernen.

Das Gemenge von Naphthalin- und Chlornaphthalintetrachlorid wird von Salpetersäure im Wasserbade angegriffen. In Folge der Langsamkeit dieser Reaction läßt sich eine größere Menge Dichlornaphthochinon,  $C_{10}H_4Cl_2O_2$  (Chlororhynaphthalinchlorid), erhalten. Durch eine kräftigere Einwirkung würde man das letztere in Phthalsäure verwandeln.

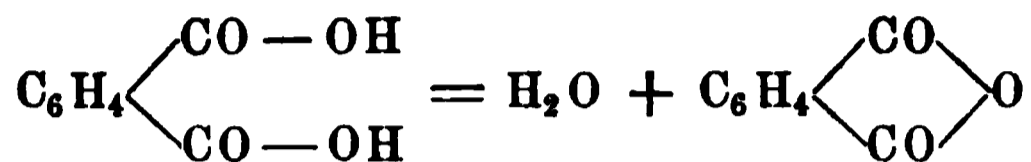
Aus jenem Chlorid stellten P. und E. Depouilly das Chlororhynaphthochinon dar, welches für sie einen größeren Werth hatte als die Phthalsäure (s. Bolley, S. 368). Jetzt wird die Operation gerade im umgekehrten Sinne geleitet, so daß die Phthalsäure als Hauptproduct gewonnen wird.

H. Bohl<sup>4)</sup> bereitet die Phthalsäure durch Oxydation des Naphthalins mit Braunstein und Schwefelsäure, oder mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. — Die Methode hat, so viel bekannt, in der Technik keinen Eingang gefunden und kann, nach dem oben erörterten Verhalten der Phthalsäure, kaum eine gute Ausbeute geben.

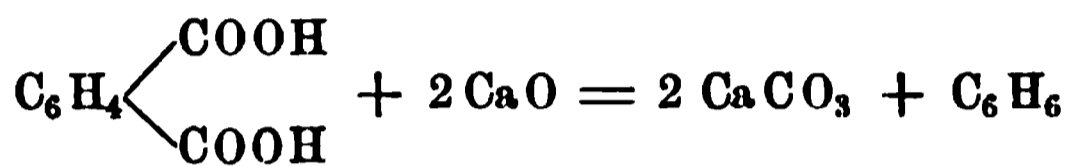
Die Phthalsäure bildet farblose Blättchen oder kurze, dicke Prismen. Nach Scheibler scheidet sich die durch Oxydation des Naphthalins erhaltene Phthalsäure langsam in Prismen ab, welche oft 1 cm lang und 2 mm breit sind; wird sie

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 579. — 2) Ibid. 1874, 1106. — 3) Dingler's polyt. Journ. 178, 64. — 4) Dingler's polyt. Journ. 183, 145.

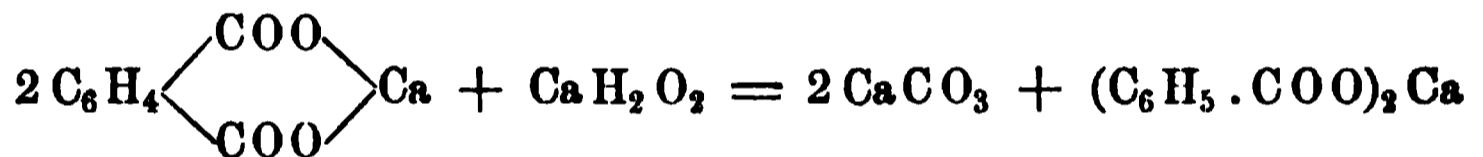
umkrystallisirt, so zeigt sie dann die gewöhnliche Form. — Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich (0,77 Thle. in 100 Thln. Wasser bei 11,5°); leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt wird verschieden angegeben, je nach der Bereitung (182°, 203°, 213°), was jedenfalls auf geringfügige Verunreinigungen zurückzuführen ist. Die reine Säure, wie sie z. B. aus dem Anhydrid durch Einwirkung von Wasser erhalten wird, schmilzt bei 213° (A. dor.). — Bei stärkerem Erhitzen spaltet sie sich in Wasser und Phthalsäureanhydrid, welches in langen Nadeln sublimirt, oder als eine rasch krystallinisch erstarrende Flüssigkeit destillirt:



Mit überschüssigem Kali oder Kalk erhitzt, giebt sie Benzol:



Werden aber 2 Mol. neutrales phthalsaures Calcium mit 1 Mol. Calciumhydroxyd mehrere Stunden auf 330 bis 350° erhitzt, so entsteht benzoësaures Calcium:

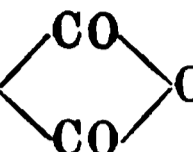


Die phthalsäuren Salze werden theils direct, theils durch doppelte Zersetzung erhalten. Die Alkalisalze sind sehr löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol; die Salze der alkalischen Erdmetalle sind wenig löslich. — Die Phthalsäure ist zweibasisch und giebt neutrale und saure Salze. Neutrales phthalsaures Kalium und Natrium krystallisiren in Blättchen. Das saure Ammoniumsalz,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4(\text{NH}_4)$ , in Prismen; es giebt bei der Destillation Phthalimid,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$ . — Das Bariumsalz kann durch doppelte Zersetzung erhalten werden; es bildet sehr schwer lösliche Blättchen. Das Silber Salz,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{Ag}_2$ , ist ein weißes, krystallinisches, in Wasser ein wenig lösliches Pulver; auch das Zink- und Bleisalz können durch doppelte Zersetzung erhalten werden.

Der Methyl- und Aethyläther der Phthalsäure sind farblose Flüssigkeiten; der letztere siedet bei 288°. Man erhält ihn durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine alkoholische Phthalsäurelösung.

Phthalylchlorid,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$ , wird erhalten durch Mischen von 1 Mol. bei 100° getrockneter Phthalsäure mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid; nach einigen Minuten tritt lebhafteste Reaction ein, wobei sich Phthalsäureanhydrid bildet. Man kocht 5 bis 6 Stunden am Rückflußkühler, und destillirt nach Vollendung der Umsetzung. — Stark lichtbrechende Flüssigkeit; Siedepunkt 270°. Vom Wasser

wird es nur langsam zerlegt. — Mit Reductionsmitteln liefert es den Phthalaldehyd. — Ueber die Constitution des Phthalylchlorids s. o.

Phthalsäureanhydrid,  $C_6H_4$  , entsteht, wie bereits erwähnt,

durch Erhitzen der Phthalsäure. Die Zersetzung ist nach Carius bei 230° vollständig. Bei langsamem Erhitzen sublimirt es in schönen, elastischen, langen Nadeln; bei schnellem dagegen destillirt es als ein durchsichtiges Del, welches zu einer weißen, harten, von sublimirten Nadeln bedeckten Masse erstarrt. Es schmilzt bei 127 bis 128° und siedet bei 277°. In kaltem Wasser ist es wenig löslich; in kochendem löst es sich unter Bildung von Phthalsäure. In Alkohol und Aether ist es sehr löslich.

Das Phthalsäureanhydrid wird jetzt von verschiedenen Fabriken in prachtvollen, blendend weißen, mehrere Zoll langen Nadeln in den Handel gebracht.

Die Einzelheiten der industriellen Phthalsäurebereitung werden meist als Fabrikgeheimniß behandelt. Es war mir nur möglich, die folgenden Angaben zu erhalten, welche sich auf das, in einer baseler Fabrik angewandte Verfahren beziehen. Ich verdanke dieselben der Güte des Herrn Fr. Salathé.

Die Chlorirung des Naphthalins geschieht nicht, wie bei dem Verfahren von Depouilly, mittelst Kaliumchlorat und Salzsäure, sondern durch gasförmiges Chlor. Das Wesentlichste dabei ist ein möglichst rascher Fortgang der Chlorirung, da nur auf diese Weise die Bildung des flüssigen Naphthalindichlorid vermieden wird.

Fig. 79 (a. f. S.) stellt den angewendeten Apparat dar. A ist der Chlorentwickler. B und C sind die aus bestem Steinzeug gefertigten Chlorirungsbomben. Dieselben stehen in Holzbottichen, welche nach Bedürfniß mit warmem oder kaltem Wasser gefüllt werden können. B wird mit 15 bis 30 kg Naphthalin beschickt, und letzteres durch Einfüllen von heißem Wasser in den Kasten p geschmolzen. Darauf leitet man aus zwei Chlorentwicklern zugleich einen starken Chlorstrom ein. (Die Einleitungsröhren tauchen nur wenig in das geschmolzene Naphthalin ein, da das Chlor sehr gut absorbirt wird.) — Die Masse erwärmt sich nun sehr stark, so daß man mit Wasser kühlen muß, damit die Temperatur 160 bis 170° nicht übersteigt. Die bei der Reaction entwickelte Wärme genügt vollständig, um den größten Theil des Naphthalins in festes Tetrachlorid zu verwandeln, unter der Bedingung, daß ein starker Chlorstrom eingeleitet wird.

Geht die Temperatur bis 180° oder höher, so verkohlt die ganze Masse unter Erglimmen.

Das von B entweichende Chlor tritt noch in eine zweite, mit Naphthalin gefüllte Bombe C ein, und wird in dieser vollständig absorbirt. C wird meist während der ganzen Operation durch heißes Wasser erwärmt.





Der etwa  $1\frac{1}{2}$  m hohe Chlorentwicklungsapparat *A* besteht aus:

1) einem Cylinder *a* aus Steingut, dessen Wandung mit vielen Löchern versehen ist und welcher zur Aufnahme der Braunsteinstücke dient;

2) einem Salzsäurebehälter *b*, ebenfalls aus glasiertem Steingut. Beide Cylinder sind durch einen mit Bleiplatten überzogenen Gussstahlschraubendeckel *c* mittels Klemmschrauben mit einander verbunden.

Fig. 81.

Das kleine Auffangrohr *d* besteht aus dickem gezogenem Blei; in dasselbe ist das Ableitungsrohr *e* (glasiertes Thonrohr) mit Cement oder Gyps eingefittet. — *f* ist ein Tubus zum Entleeren der Manganlaugen; *g* ein Holzkasten, welcher als Dampfmantel dient; *h* das Dampfzuführungsrohr; *i* die Oeffnung zum Einfüllen der Salzsäure; *k* ein beweglicher Holzdeckel; *l* Thonrohr, mit Cement gedichtet; *m* der Deckel zum Einfüllen des Naphtalins; *n* das Einleitungsrohr

des zweiten Chlorentwicklers; o das Ableitungsrohr des in *B* nicht absorbirten Chlors.

Eine Anzahl solcher Chlorentwickler, verbunden mit den entsprechenden Absorptionsgefäßen, steht in einem langen Holzkasten, in welchen man beliebig Dampf einströmen lassen kann, wenn die Chlorentwicklung nachläßt. Fig. 80 stellt eine solche Reihe perspectivisch dar.

Die Drydation des chlorirten Naphthalins wird in ziemlich flachen Gefäßen aus Steinzeug vorgenommen, welche in einem Luftbade erhitzt werden (Fig. 81). Die Schalen ruhen mit ihrem Boden auf einem Gewölbe *e*, unter welchem der Heizraum liegt.

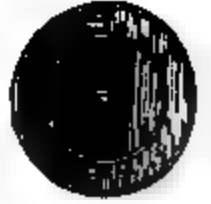
Die Feuergase ziehen ab durch die Züge *f* und erwärmen die Luftschicht *g*.

Fig. 82.

Zur Drydation wird eine Salpetersäure von 1,30 bis 1,35 specif. Gew. verwendet. Die entweichenden Salpetersäure- und salpetrigen Dämpfe werden in einem System von Bonbonnen analog denen der Salzsäurecondensation wiedergewonnen und zu neuen Drydationen verwendet. Man erhält so feste Kuchen

Fig. 83.

Fig. 84.





von roher Phtalsäure, die mit wenig Wasser gewaschen, scharf abgepreßt und wenn nöthig umkrystallisirt werden.

In der Figur sind noch bezeichnet:

- a Schale aus Steinzeug;
- b Deckel, mit Cement gedichtet;
- c Füllöffnung;
- d Abzugrohr für die Dämpfe.

Fig. 82 (a. S. 873) zeigt in perspectivischer Darstellung eine Reihe solcher Drydationsretorten, welche durch eine gemeinsame Feuerung erhitzt werden.

Die Sublimation der Phtalsäure resp. ihre Ueberführung in das Anhydrid geschieht durch Erhitzen im Phenanthrenbade, Abziehen der Anhydriddämpfe mittelst eines Ventilators und Verdichtung derselben in hölzernen Kammern. Den Apparat zeigt Fig. 83 im Längsschnitte. Der gußeiserne Cylinder *a* dient zur Aufnahme der Phtalsäure. Derselbe ist umgeben von einem weiteren Cylinder aus Schmiedeeisen, *b*, welcher zum Theil mit Phenanthren gefüllt ist. Fig. 84 zeigt die beiden Cylinder im Durchschnitte. — Die Erhitzung geschieht von *k* aus. — Der Ventilator *e* bläst die Dämpfe des Phtalsäureanhydrides durch den Abzugscanal *f* in die hölzernen Sublimationskammern *g*. Das Innere derselben ist mit Packleinen überzogen, so daß sich die Nadeln an der rauhen Oberfläche festsetzen. Die einzelnen Kammern sind durch weitmaschige Drahtsiebe *h* von einander getrennt. *i* ist eine leicht bewegliche Klappe, durch welche die eingeblasene Luft entweicht. Durch Arbeitsthüren, welche in der Figur durch punktirte Linien angedeutet sind, wird nach jeder Operation das Anhydrid aus den Sublimationskammern entfernt.

Die Sublimationsdauer und damit die Größe der erhaltenen Krystalle hängt von der Stärke des eingeblasenen Luftstromes ab. Man hat sie also in der Gewalt, da man die Geschwindigkeit des Ventilators nach Belieben reguliren kann. Die Cosinfabrikanten, welche meist die Phtalsäure nicht selbst herstellen, verlangen in der Regel lange Nadeln, weshalb gewöhnlich ein mäßiger Luftstrom angewandt wird.

## Fluorescein.

Die Fabrication des Fluoresceins geschieht im Wesentlichen nach der von Baeyer angegebenen Methode (s. o.). Nach L. Durand<sup>1)</sup> erhitzt man 2 Thle. Resorcin und 1 Thl. Phtalsäureanhydrid auf 195 bis 200°. Sobald die Masse sehr fest geworden, ist die Reaction beendet. Das Reactionsproduct wird mit kochendem Wasser gewaschen, um gewisse Verunreinigungen zu entfernen. Das Fluorescein wird auf einem Filter gesammelt und getrocknet.

<sup>1)</sup> Monit. scientif. 1876, 698.

Bindschelder und Busch<sup>1)</sup> schmelzen 100 Thle. Resorcin mit 75 Thln. Phthalsäureanhydrid, erhitzen eine Stunde lang auf 210°, lassen erkalten und pulvern die harte Masse fein. Dieselbe bedarf keiner weiteren Reinigung, wenn man bei der Herstellung der gefärbten Derivate in der nachstehenden Weise verfährt.

### Gelbstichiges Cochin (wasserlöslich).

#### Tetrabromfluoresceïnium.

I. Verfahren. Man vertheilt 1 kg fein gepulvertes Fluoresceïn in 10 l Alkohol, läßt sehr langsam und in ganz dünnem Strahl 1,100 kg Brom hinzufließen, unter sorgfältigem Umrühren der Flüssigkeit. Das ganze Fluoresceïn geht dann, schon theilweise bromirt, in Lösung. Man fügt dann weiter langsam von Neuem 1,100 kg Brom hinzu. Jeder Tropfen bildet beim Hineinfallen einen krystallinischen Niederschlag von Tetrabromfluoresceïn. Man überläßt darauf das Ganze einige Stunden der Ruhe und decantirt dann. Die abgeglichene Flüssigkeit enthält die Bromwasserstoffsäure, welche selbstverständlich wieder auf Brom verarbeitet wird, außerdem enthält sie noch Nebenproducte, d. h. ein Cochin von trüberer Nuance. Der krystallinische Absatz wird zuerst zur Entfernung der Mutterlauge mit ein wenig Alkohol gewaschen, darauf mit Wasser bis zur vollkommenen Neutralität. Er wird dann in heißem Wasser vertheilt und sorgfältig, unter Vermeidung eines Ueberschusses von Alkali, mit Natron neutralisirt. Durch Eindampfen der so erhaltenen Lösung resultirt dann das Tetrabromfluoresceïnium in Form eines krystallinischen Pulvers.

II. Verfahren. Man löst 5 kg Fluoresceïn in 200 l kochendem Wasser, denen man die zur völligen Lösung nothwendige Menge Natrium zugesezt hat. — Andererseits löst man 11 kg Brom in der zur völligen Entfärbung erforderlichen Menge verdünnter Natronlauge. Man mischt die alkalische Fluoresceïnlösung mit der des Broms, und läßt langsam, in dünnem Strahle Salzsäure in solcher Menge hinzutreten, daß die Flüssigkeit sauer und alles Brom in Freiheit gesetzt wird. Der erste Theil der zugesezten Salzsäure fällt das Fluoresceïn im Zustande sehr feiner Vertheilung; die folgenden Mengen machen das Brom frei, und dieses wirkt sofort auf das Fluoresceïn und verwandelt es in Tetrabromfluoresceïn. Man filtrirt das letztere ab, wäscht es sorgfältig, löst es, entsprechend dem ersten Verfahren, in Natronlauge, und verdampft zur Trockne.

Das auf diesem Wege erhaltene Product ist nicht ganz so schön, und giebt nicht die glänzenden Farbentöne, wie das nach dem ersten Verfahren bereite; aber die Ausbeute an Farbstoff ist bedeutend größer, und das Product ist für die meisten Anwendungen in der Färberei hinreichend rein.

<sup>1)</sup> Monit. scientif. 1878, 1170.

Der Verkaufspreis des wasserlöslichen, gelbstichigen Eosins schwankt gegenwärtig zwischen 35 bis 50 Fr. per Kilogramm, je nach der Schönheit seines Farbtones.

Die wässerige Lösung dieses Körpers zeigt eine Fluorescenz von bemerkenswerther Schönheit.

### Blaustichiges Eosin (wasserlöslich).

#### Tetraiodfluoresceinnatrium.

Dieses Product brachten Bindschedler und Busch 1876 zuerst in den Handel; es giebt beim Färben und Drucken viel blauere Nuancen als das Bromderivat. Gegenwärtig findet es sich im Handel auch unter dem Namen Erythrosin.

Die Fabrication geschieht auf folgende Weise:

Man löst das Fluorescein in alkalischem Wasser und fügt die erforderliche Menge Jod, gelöst in verdünnter Natronlauge, hinzu. Durch eine beliebige Säure setzt man das Fluorescein und das Jod in Freiheit, welche sich augenblicklich verbinden, unter Bildung eines krystallinischen Niederschlages von Tetraiodfluorescein. Die Mutterlauge enthält das nicht in die Verbindung eingetretene Jod in Form von Jodnatrium oder Jodwasserstoff. Man regenerirt das Jod durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Der Niederschlag von Tetraiodfluorescein wird in verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung eingedampft. Der Rückstand bildet das Handelsproduct.

Bei dem 1878 hohen Preise des Jods (45 Fr. per Kilogramm) betrug der Preis des bläulichen wasserlöslichen Eosins 70 Fr. per Kilogramm.

Die wässerige Lösung des Tetraiodfluoresceins zeigt keine Spuren von Fluorescenz.

### Safrosin (wasserlöslich).

#### Bromnitrofluoresceinnatrium.

Zur Fabrication dieses Productes verfahren Bindschedler und Busch folgendermaßen:

9 kg Tetrabromfluorescein werden in alkalischem Wasser gelöst, darauf 8 kg Natriumnitrat hinzugefügt, zum Sieden erhitzt, und 15 kg Schwefelsäure

dazugegeben. Der Niederschlag, der anfänglich intensiv roth ist, entfärbt sich langsam, und bildet schließlich Flocken von der Farbe des Schwefelmangans. Man filtrirt, wäscht, löst in schwacher Natronlauge und verdampft. Man erhält das Product leicht krystallisirt in kleinen, dem Fuchsin gleichenden Nadeln, indem man eine kochend gesättigte alkoholische Lösung langsam erkalten läßt.

Das Product ist mit den oben genannten, als Lutécienne, Scharlach, Nopaline u. bezeichneten identisch (abgesehen von den manchen derselben beigemengten gelben Farbstoffen).

Es färbt die Wolle viel intensiver und bläulicher als das Eosin. Sein Verkaufspreis war im August 1878 im reinen, nicht krystallisirten Zustande 30 Fr. per Kilogramm. Auf Seide giebt es weit weniger glänzende Nuancen als das bläuliche und gelbliche, wasserlösliche Eosin.

### Alkohollösliches Eosin. — Methyl-, Methylrosin, Primerose à l'alcool.

Die alkohollöslichen Eosine geben beim Färben und Drucken weit glänzendere und echtere Farbentöne als die wasserlöslichen. Fabricirt wird der saure Methyl- oder Methyläther des Eosins (Baeyer's Ervthrin). Der erstere giebt eine etwas gelbere Nuance als der letztere. Ihre Fabrication ist ganz gleich, nur wird im einen Falle Methyl-, im anderen Methylalkohol angewandt.

5 kg Tetrabromfluorescein werden mit 10 l reinem Methylalkohol und 9 kg Schwefelsäure von 66° gemischt. Man erhitzt vier Stunden im Wasserbade unter Rückfluß, gießt dann in eine große Menge kaltes Wasser, filtrirt, wäscht und führt den Niederschlag in Kaliumsalz über, indem man ihn mit einer Lösung von Kaliumcarbonat kocht. Das Filtrat enthält ein wenig Tetrabromfluoresceinkalium, welches der Methylierung entgangen ist; der Niederschlag ist das Kaliumsalz des sauren Methyläthers des Tetrabromfluoresceins. Das getrocknete Product löst sich leicht in einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Alkohol.

### Resorcinblau.

Dieser neue von Bindschedler und Busch entdeckte Farbstoff, über dessen Zusammensetzung und Herstellung noch keine Angaben vorliegen, zeigt einen hübschen Dichroismus; er ertheilt der Seide eine röthlich blaue, zugleich schön fluorescirende Färbung. Die Fabrication im Großen bereitet bisher noch erhebliche Schwierigkeiten.

## Chrysolin, Benzylfluorescein.

Dieser gelbe Farbstoff wurde im März 1877 von Fr. Reverdin in der Fabrik von P. Monnet u. Comp. in La Plaine bei Genf zuerst dargestellt. Er bildet sich durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemenge von Phtalsäure und Benzylresorcin<sup>1)</sup>.

**Benzylresorcin.** Dieser Körper läßt sich leicht darstellen, indem man entweder Benzylchlorid auf Resorcin in Gegenwart von etwas Zinkstaub einwirken läßt, oder eine alkalische und alkoholische Resorcinalösung mit Benzylchlorid kocht, oder endlich Resorcin mit Benzylchlorid im Oelbade auf etwa 150° erhitzt. Die einfachste Art zu verfahren ist folgende: Man trägt in 1 Mol. geschmolzenes Resorcin nach und nach 2 Mol. Benzylchlorid ein<sup>2)</sup>; es entwickelt sich eine große Menge Salzsäure und die Masse wird rothbraun. Hat man alles Benzylchlorid eingetragen, so erhitzt man die Masse mittelst eines Oelbades in einem Gefäße mit aufsteigendem Kühler bis auf circa 150°, so lange noch eine Entwicklung von Salzsäuredämpfen stattfindet. Alsdann gießt man die Masse in Wasser und kocht, um die letzten Spuren von Benzylchlorid zu vertreiben, läßt absetzen und decantirt.

Das so erhaltene Product stellt sich als ein stark gefärbtes Oel dar, das sehr dick, unlöslich in Wasser und schwerer als dieses ist; es destillirt bei sehr hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung. In Alkohol ist es löslich und ertheilt demselben eine gelbe Farbe, die Lösung zeigt eine deutlich grüne Fluorescenz. Es löst sich ferner mit gelber Farbe in Benzin, Chloroform und Aether.

**Chrysolin.** Dieser Farbstoff läßt sich darstellen, wenn man das Benzylresorcin mit Phtalsäure und Schwefelsäure erhitzt. Oekonomischer ist es, die folgende Methode anzuwenden, bei der die vorherige Darstellung des Benzylresorcins umgangen wird:

In einer eisernen emaillirten Retorte werden auf dem Oelbade bis auf 130° erhitzt:

460 g Schwefelsäure,  
1 kg Phtalsäure,

wobei sich letztere in Anhydrid verwandelt. Ohne Zweifel wird sich statt dessen auch direct das käufliche Phtalsäureanhydrid verwenden lassen.

Man bringt nun in die Retorte:

<sup>1)</sup> Monit. scientif. 1877, 860. Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe 1877, 456, 668. — <sup>2)</sup> In einer späteren Mittheilung (Archives des sciences physiques et naturelles 1879, Nr. 2, p. 5) giebt Reverdin statt dessen an, daß man gleiche Moleküle der beiden Körper zuerst auf dem Wasserbade, dann einige Stunden auf 130° erhitzen soll.

1 kg Resorcin,  
460 g Schwefelsäure,  
1 kg Benzylchlorid,

und erhitzt leicht im Wasserbade. Beginnt die Entwicklung der Salzsäuredämpfe, so kann man mit dem Kochen aufhören, die Entwicklung schreitet dann von selbst fort. Zeigen sich nicht viel Salzsäuredämpfe mehr, was gewöhnlich nach drei bis vier Stunden eintritt, so erhitzt man die Masse 12 Stunden in einem Delbade bis auf 135 bis 145°; nun läßt man erkalten, zerreibt das fest gewordene Product und löst es in verdünnter kaustischer Natronlauge.

Man kocht zweckmäßig ziemlich lange, da sich bei der Reaction eine kleine Menge Fluoresceinäther zu bilden scheint. Verändert der Rückstand sein Volumen nicht mehr, so filtrirt man und schlägt die Säure des Farbstoffes mittelst Salzsäure nieder; der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, in so viel Natriumcarbonat gelöst, als nöthig ist, um die gebildete Säure zu neutralisiren, und dann zur Trockne verdampft. Das Natriumsalz des Benzylfluoresceins stellt das Chrysolin dar.

Das Chrysolin zeigt einen grünlichen metallischen Reflex; als Pulver ist es rothbraun; in Wasser und Alkohol ist es löslich; die Lösungen, die eine prächtig grüne Fluorescenz zeigen, werden durch Säuren gefällt.

Es liefert Brom-, Jod- und Nitroderivate. — Man erhält gelbe Farbstoffe, wenn man das Benzylchlorid durch die Chloride, Bromide und Jodide der fetten Reihe ersetzt. Das Methylresorcin wird dargestellt durch Erhitzen von Resorcinatrium mit Methylchlorid in alkoholischer Lösung.

R. Glanzmann<sup>1)</sup> giebt über das Chrysolin noch die folgenden Daten:

Der Farbstoff ist in verdünntem Glycerin weniger löslich als in Wasser und Alkohol; concentrirtes löst ihn nur in der Hitze. In fetten Oelen und Terpentinöl ist er unlöslich; das letztere schlägt ihn aus der wässerigen Lösung nieder.

Metallsalze erzeugen in Chrysolinlösungen orangefarbene Niederschläge von verschiedenen Nuancen. Unter diesen sind die mit Zinnchlorür und Bleinitrat erhaltenen am bemerkenswerthesten. Der letztere wird noch lebhafter, wenn man eine kalte, wenig concentrirte, schwach alkalische Lösung fällt.

Das Chrysolin des Handels enthält außer dem Benzylfluorescein, welches durch Säuren und Metallsalze gelb gefällt wird, noch einen zweiten Farbstoff, den Bleisalze roth oder rosa fällen. Der letztere ist nicht echt; das Chrysolin ist beständiger. Läßt man den mit Zinnchlorür erhaltenen Niederschlag absetzen, so steht eine hell orange Flüssigkeit darüber; wird diese ammoniakalisch gemacht und mit einer verdünnten Lösung von Bleinitrat versetzt, so giebt sie einen prachtvollen rosa Niederschlag, welcher von einer gewissen Menge von Eosin, oder einem ähnlichen Farbstoffe herzurühren scheint.

<sup>1)</sup> Bullet. de la soc. industr. de Rouen 1878, 100.

### Farbstoffe aus Chlor- und Nitrochlorphtalsäure.

John Casthèlax<sup>1)</sup> in Paris patentirte die Darstellung von Farbstoffen aus der Classe der Phtaleine, mittelst Chlorphtalsäuren und Nitrochlorphtalsäuren an Stelle der Phtalsäure. Die Nuancen sind andere als diejenigen der von der Phtalsäure abgeleiteten Farbstoffe. So ist z. B. das Chlortetrabromfluoresceïn firschröth, während Eosin ins Gelbe zieht.

Wilm, Bouchardat und Girard<sup>2)</sup> patentirten die Bildung zahlreicher Farbstoffe, welche mit dem Fluoresceïn in Beziehung zu stehen scheinen:

22 Thle. Resorcin werden mit 15 Thln. Phtalsäure auf 200° erhitzt. Das Product wird in einer alkalischen Lösung gelöst, hierin mit einem Hyposulfit und freiem Chlor behandelt, die Lösung nachher angesäuert und vom entstandenen Niederschlage abfiltrirt. Der so gewonnene „gelbes Aureosin“ benannte Körper erscheint in alkalischer Lösung gelbgrün im reflectirten, rosenfarbig im durchgelassenen Lichte. Durch Substitution von Hypobromit und Hypojodit für die analoge Chlorverbindung wird „rothes Aureosin“ erhalten.

Aus den genannten neuen Farbstoffen entstehen durch Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure und Niederschlagen des in Lösung befindlichen Oxydationsproductes gelbes und rothes „Kubeosin“.

Behandlung der Methyl-, Aethyl- und Amylderivate des Resorcins mit alkalischen Hypochloriten zc. liefert eine Reihe weiterer Nuancen.

## 2. G a l l e i n .

Das Gallein ist das Phtalein der Pyrogallussäure; es war das erste der von Baeyer dargestellten Phtaleine<sup>3)</sup>.

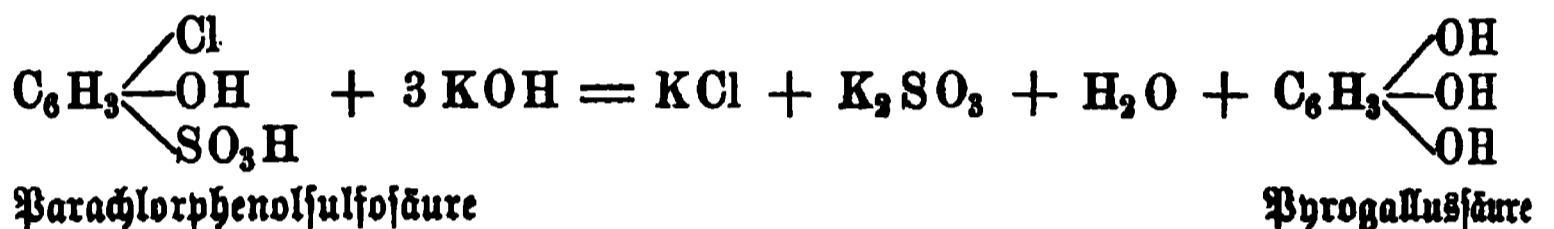
<sup>1)</sup> Engl. Pat. 447. 4. Febr. 1879. Chem. Industrie 1880, 59. — <sup>2)</sup> Monit. scientif. 1877, 985. Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 2247. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1871, 457.

## Pyrogallussäure.

(1, 2, 4) Trioxybenzol,  $C_6H_3(OH)_3$ .

Die Eigenschaften der Pyrogallussäure und ihre Darstellung aus Gallussäure bezw. Galläpfelextrakt wurden bereits in diesem Werke (S. 196) besprochen. Seither ist dieser Körper mehrfach auf anderem Wege erhalten worden.

Petersen und Bähr-Predari<sup>1)</sup> zeigten, daß die Pyrogallussäure sich bildet, wenn die Kalisalze der beiden isomeren Sulfosäuren, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Parachlorphenol entstehen, mit Kali geschmolzen werden. Die Bildung erfolgt hierbei nach der Gleichung:



Das Parachlorphenol,  $C_6H_4Cl.OH$ , entsteht neben der isomeren Ortho-Verbindung durch directe Einwirkung des Chlors auf Phenol. Es bildet im reinen Zustande farblose Krystalle, welche bei  $37^\circ$  schmelzen und bei  $217^\circ$  sieden.

Von dem gleichzeitig gebildeten Orthochlorphenol (Siedepunkt  $175$  bis  $176^\circ$ ) kann es, obwohl nicht ohne Schwierigkeit, durch fractionirte Destillation getrennt werden. — Leichtere kann es nach Beilstein und Kurbatow<sup>2)</sup> rein erhalten werden aus dem Parachloranilin, indem man das Nitrat des letzteren in Diazochlorbenzolsalz überführt, und dieses durch Kochen mit Wasser zerlegt. Um beigemengtes Harz zu entfernen, wird das Reactionsproduct der Destillation unterworfen, und aus dem Destillat das Chlorphenol mit Aether ausgeschüttelt. — Zur Darstellung des erforderlichen Parachloranilins kann man Chlorbenzol nitriren, wobei hauptsächlich Paranitrochlorbenzol (neben etwas Orthonitrochlorbenzol) entsteht, und dieses reduciren.

Wird das Parachlorphenol nach und nach mit der äquivalenten Menge rauchender Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,90 versetzt, tüchtig geschüttelt, und die Mischung 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so verwandelt sie sich in eine fast weiße Krystallmasse, welche aus zwei isomeren Parachlorphenolsulfosäuren besteht. Dieselben können durch Lösen in Wasser und Neutralisiren mit Bariumcarbonat zunächst in leicht lösliche Bariumsalze und diese, nach der Trennung von ausgeschiedenem Bariumsulfat, durch Zersetzung mit Kaliumcarbonat in Kaliumsalze übergeführt werden. Durch fractionirte Krystallisation erhält man dann zuerst ein schwerer lösliches Salz,  $C_6H_4ClSO_4K$ , und bei weiterem Eindampfen platte, oft spießige, nicht selten kreuzförmig verwachsene Krystalle von der Formel  $C_6H_4ClSO_4K + 2H_2O$ . Das erste Salz entspricht der einen, das zweite der anderen der beiden isomeren Sulfosäuren. Die zweite

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 157, 121. — <sup>2)</sup> Liebig's Annalen 176, 30.



ist in bedeutend vorwiegender Menge vorhanden; wird die Sulfonirung, statt bei gewöhnlicher Temperatur, auf dem Wasserbade vorgenommen, so entsteht nur die zweite Säure.

Wird das Kaliumsalz dieser letzteren allmählig in überschüssiges schmelzendes Kali eingetragen, dem so viel Wasser zugesetzt ist, daß es bei 160° flüssig bleibt, so entsteht ein lebhaftes Aufwallen und Gelbfärbung. Man erhitzt noch kurze Zeit, läßt rasch erkalten, löst in Wasser, neutralisirt mit Salzsäure und filtrirt die ausgeschiedene, braune harzige Substanz ab. Das Filtrat wird mit Aether extrahirt, der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Syrup möglichst ausgetrocknet, und der fractionirten Sublimation unterworfen. Nach Entfernung der ersten nach Phenol riechenden Portion wird bald ein Sublimat erhalten, welches nach nochmaligem Umsublimiren reichlich weiße Blättchen von reiner Pyrogallussäure liefert.

Auch die isomere, in kleinerer Menge gebildete Parachlorphenolsulfosäure giebt in der Kalischmelze Pyrogallussäure.

Eine andere Bildungsweise beobachtete Reim<sup>1)</sup>. Derselbe fand, daß Pyrogallussäure beim Schmelzen des Hämatocylins mit Kaliumhydroxyd entsteht. Die Abscheidung der Säure aus dem Reactionsproduct stimmt vollkommen mit der aus der Kalischmelze der Chlorphenolsulfosäure (s. o.). Die Bedeutung der Reaction für die Beurtheilung der Constitution des Hämatocylins ist oben bereits besprochen.

Vor Kurzem wurde der Dimethyläther der Pyrogallussäure durch A. W. Hofmann<sup>2)</sup> in einem Buchenholztheeröl aus der Fabrik von Adolf Gräzel in Hannover aufgefunden. Er ist nur in geringer Menge in dem genannten Oele enthalten; in anderen gar nicht, oder doch nicht nachweisbar. Dieser Aether ist die Muttersubstanz des Cörolignons oder Cedirets (s. d.).

Schließlich ist zu erwähnen, daß Lautemann<sup>3)</sup> bereits 1862 kleine Mengen von Pyrogallussäure neben Gallussäure beim Erhitzen der Dijod- und der Dibromsalicylsäure mit Kali erhielt.

## Gallein.

Das Galllein wurde im Jahre 1874 durch die Firma L. Durand und Huguenin in Basel in den Handel gebracht. Seine Fabrication geschieht fast ganz nach der von Baeyer angegebenen Methode (Volley, S. 455). L. Durand<sup>4)</sup> theilt darüber mit, daß es durch Einwirkung von 1 Thl. Phthalsäure (Anhydrid?) auf 2 Thle. Pyrogallussäure bereitet wird. Die Mischung wird auf 190 bis 200° erhitzt, bis die Masse hart geworden ist. Das Rohproduct der Reaction wird mit Wasser gelocht, um die der Umsetzung entgangenen Antheile

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1871, 332. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 329. —

<sup>3)</sup> Liebig's Annalen 120, 317. — <sup>4)</sup> Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse 1878, 326.

an Phtalsäure und Pyrogallussäure ausziehen. Darauf wird das Gallein mittelst eines Alkalicarbonates gelöst und durch eine Säure wieder gefällt, wodurch es in den für seine Anwendung als Dampffarbe erforderlichen Zustand feiner Vertheilung gebracht wird. — Ueber die fabrikmäßige Bereitung des Cöruleins hat Durand keine Angaben gemacht.

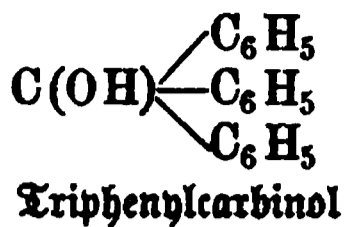
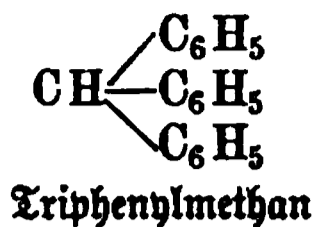
### Uebersicht der Triphenylmethanderivate.

Die zahlreichen Untersuchungen der letzten Jahre über eine größere Anzahl von Phenolpharbstoffen haben, wie wir sahen, zu dem Resultate geführt, daß viele derselben — nämlich die Körper der Auringruppe und die Phtaleine — Derivate des Triphenylmethans sind. In ähnlicher Weise waren vorher die Farbstoffe der Rosanilingruppe und einige andere Farbbasen — z. B. das Malachitgrün — als Triphenylmethanabkömmlinge erkannt worden. Die Constitution dieser beiden großen Classen von Farbstoffen wurde hierdurch in Analogie gesetzt; eine Analogie, welche übrigens ihre beste Bestätigung in den bereits früher erkannten genetischen Beziehungen zwischen ihnen findet.

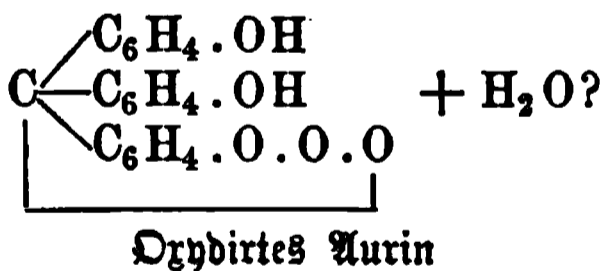
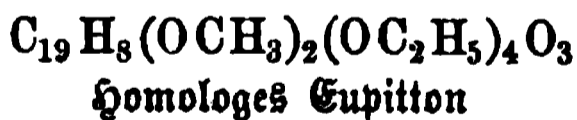
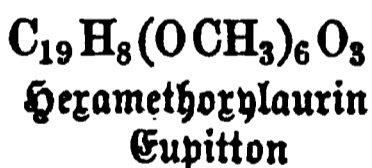
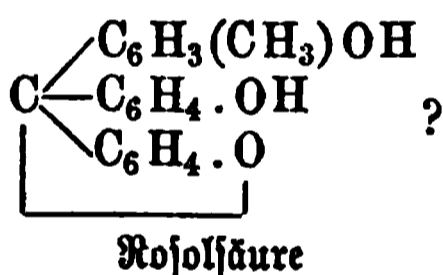
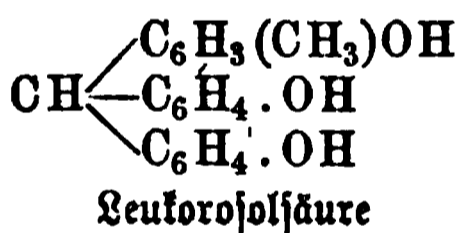
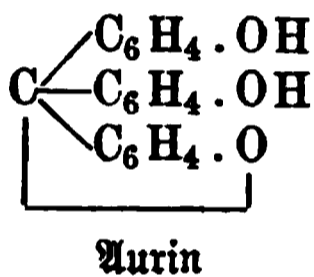
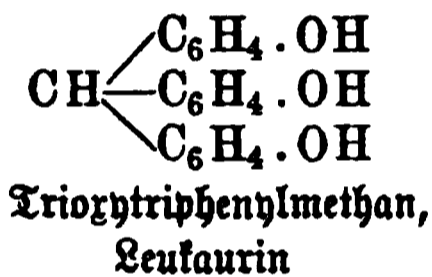
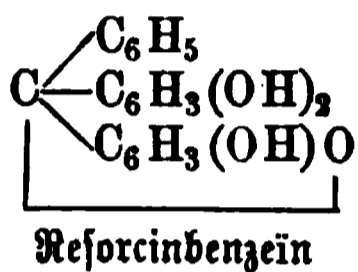
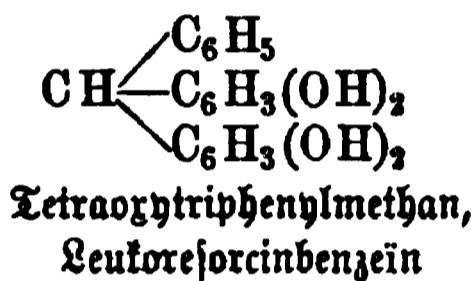
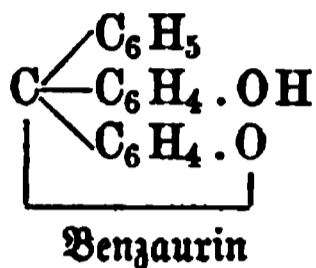
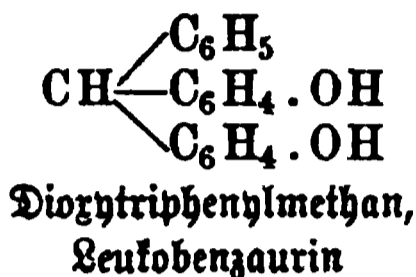
Während die vom Triphenylmethan sich ableitenden „Anilinfarbstoffe“ durch Einführung stickstoffhaltiger Gruppen in das Molecül dieses Kohlenwasserstoffs entstehen, haben sich die Glieder der Auringruppe als die entsprechenden sauerstoffhaltigen Derivate desselben erwiesen; die Phtaleine aber kann man sich aus dem Triphenylmethan entstanden denken durch den gleichzeitigen Eintritt von Hydroxyl- und Carboxylgruppen unter Abspaltung von Wasser.

Bei dem großen Umfange, welchen das Gebiet dieser Körper im Laufe der Zeit angenommen hat, und den immerhin etwas complicirten Verhältnissen, die es darbietet, erscheint es passend, hier eine ähnliche Zusammenstellung der vom Triphenylmethan derivirenden Phenolpharbstoffe zu geben, wie es am Schlusse des Abschnittes über die entsprechenden stickstoffhaltigen Farbstoffe geschehen ist.

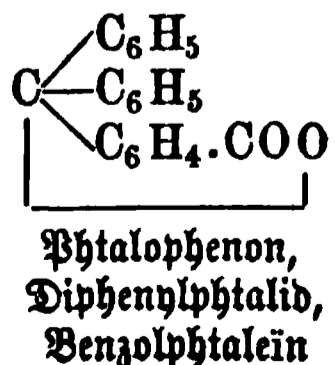
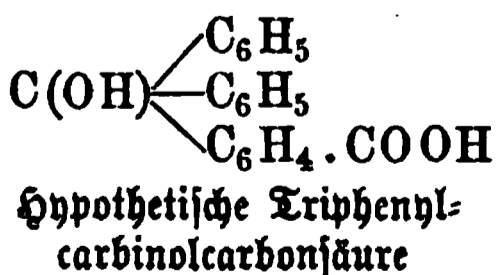
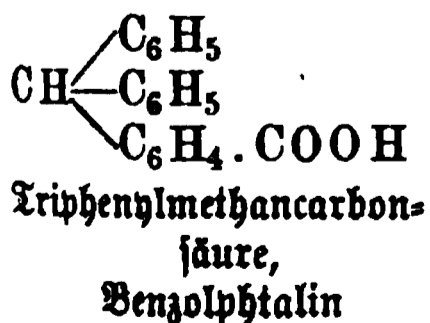
Dabei sind in die nachfolgende Tabelle auch solche Körper aufgenommen worden, deren Constitution durch die bis jetzt vorliegenden Untersuchungen zwar wahrscheinlich gemacht, aber noch nicht mit völliger Sicherheit nachgewiesen wurde. Wo die aufgenommene Formel noch besonders stark der Begründung ermangelt, wurde dies durch beigefügte Fragezeichen angedeutet.

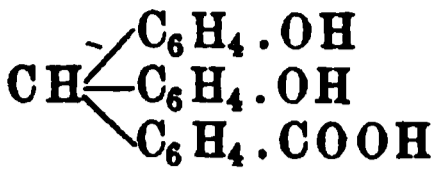


Oxyderivate des Triphenylmethans.

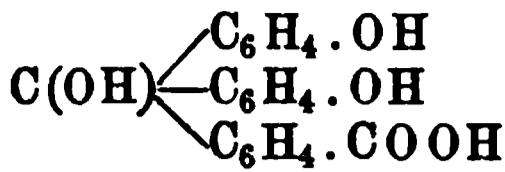


Derivate der Triphenylmethancarbonsäure.

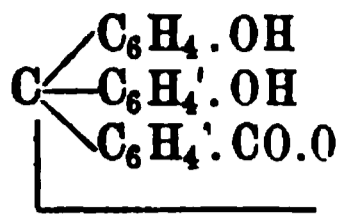




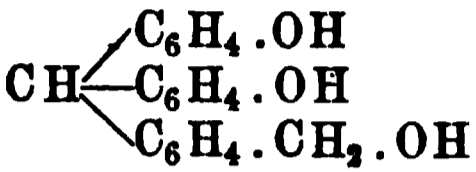
Diarytriphenylmethan-  
carbon säure,  
Phenolphthalin



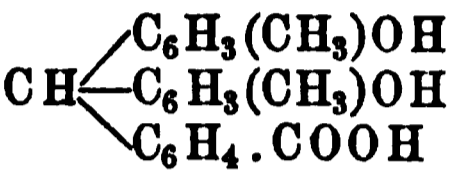
Hypothetische Diarytri-  
phenylcarbinolcarbon säure



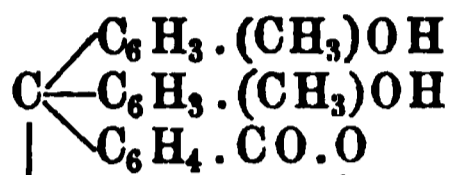
Diaryphtalophenon,  
Diarydiphenylphtalid,  
Phenolphtalein



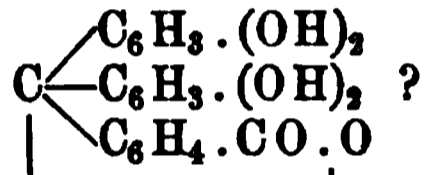
Phenolphthalol



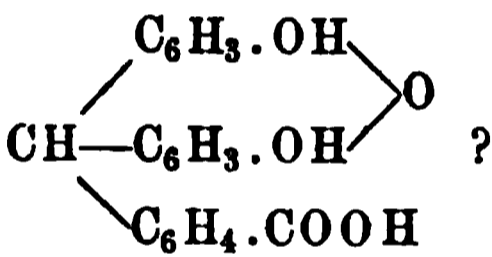
Orthokresolphthalin



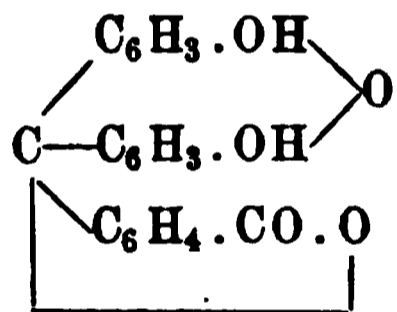
Orthokresolphtalein



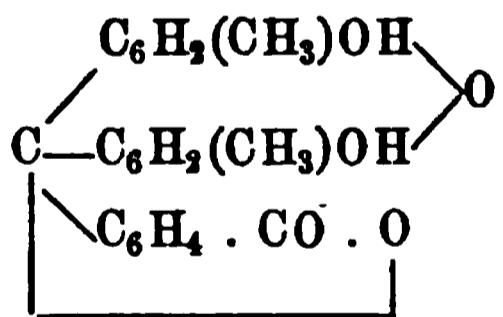
Krescinphtalein



Fluorescin

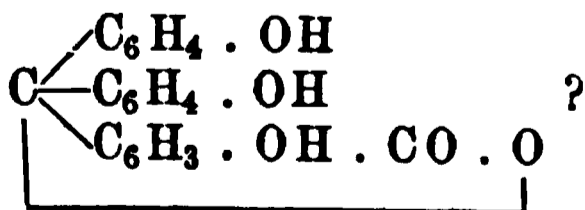


Fluorescein

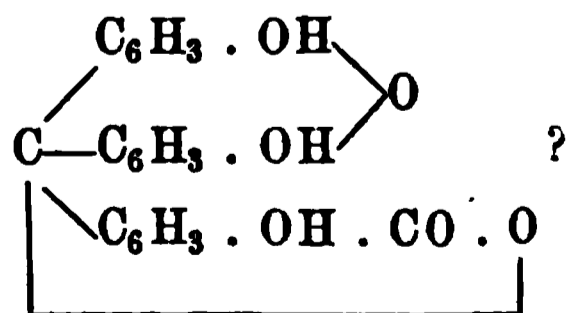


Orcinphtalein

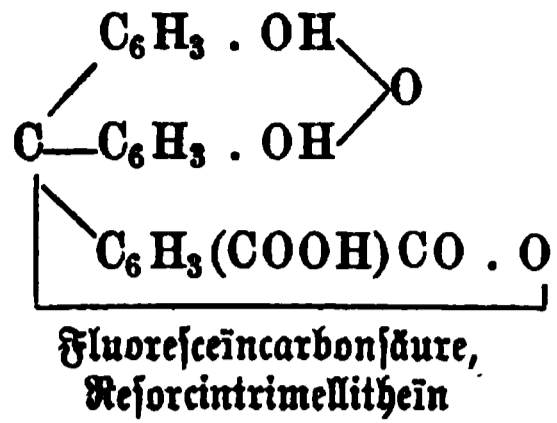
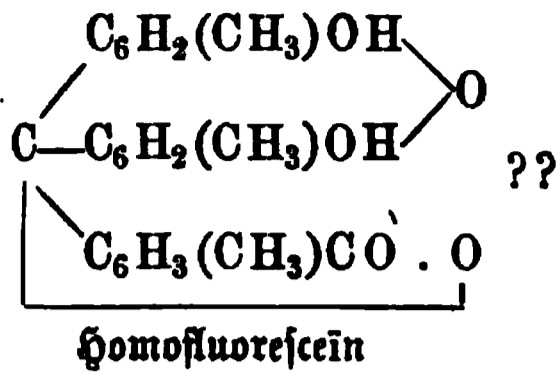
Diesen schließen sich an:



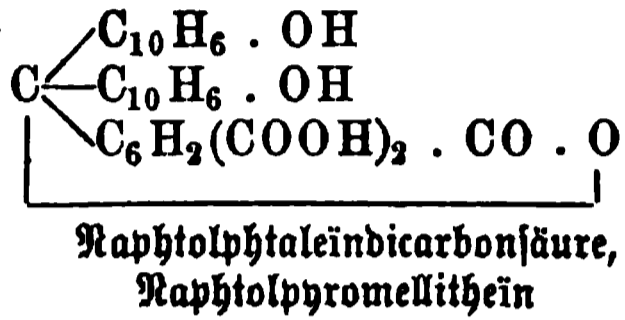
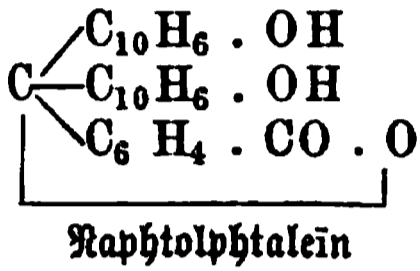
Phenoloxyphtalein



Oxyfluorescein



Endlich die beiden folgenden, welche allerdings nicht Triphenylmethan- sondern Phenylindaphthylmethanderivate sind:



## Gemischte Phenol-Azofarbstoffe.

---

### Dryazoverbindungen.

In dem Capitel über die Amidoazoverbindungen ist ausführlich erörtert worden, wie die Diazoverbindungen die Fähigkeit besitzen, sich mit aromatischen Aminen einerseits, mit Phenolen andererseits zu vereinigen. Es entstehen so zwei Reihen von Verbindungen, welche man als Amidoazo- und Dryazoverbindungen bezeichnet. Es wurde in dem genannten Capitel bereits hervorgehoben, wie die Anwesenheit von Amidogruppen in der einen, von Hydroxylgruppen in der anderen Classe von Verbindungen eine Verschiedenheit im chemischen Charakter beider bedingt; zugleich aber, daß sie auch, entsprechend der Ähnlichkeit ihrer Constitution, vielerlei Analogie im Verhalten darbieten. So sind denn auch die Dryazoförper, ebenso wie ihre basischen Analoga, sämtlich hervorragende Farbstoffe, ja ihre Bedeutung als solche ist zum Theil noch größer, als die der Amidoazoverbindungen. Dabei wurde bereits hervorgehoben, daß unter beiden Körperclassen nur gelbe, orange, rothe oder braune Farbstoffe zu finden sind. — Wie wir sahen, tritt nach den bisherigen Erfahrungen bei der Bildung der Amidoazoverbindungen die Azogruppe in die Parastellung zu einer Amidogruppe. Vielleicht besteht bei den Dryazoförpern die gleiche Beziehung zwischen der Azo- und einer Hydroxylgruppe; doch läßt sich dies bisher nicht mit Bestimmtheit behaupten. (S. Azobenzol-Parakresol, S. 894.)

Wie bei den Amidoazoverbindungen, so zeichnen sich auch unter den Dryazoförpern ganz besonders diejenigen als Farbstoffe aus, in welchen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Sulfogruppen ersetzt sind, und unter den verschiedenen Phenolen sind es vor allem die Naphthole, deren Azoderivate in kurzer Zeit zu großer technischer Bedeutung gelangt sind<sup>1)</sup>. In dieser Beziehung scheinen sie berufen zu sein, nach zwei verschiedenen Richtungen hin einen Einfluß auszuüben. Entsprechend ihrer offenbaren Wichtigkeit und dem daraus hervorgehenden Umfange ihrer Production tragen sie erheblich zu der lange angestrebten Lösung der Aufgabe bei, für das Naphthalin eine ausreichende Verwendung zu finden. Dieser bei der Theerdestillation so reichlich auftretende Kohlenwasserstoff hatte bis vor Kurzem nur zwei Farbstoffe geliefert, welche Gegenstand einer regelmäßigen und andauernden, immerhin aber nicht sehr umfangreichen Fabrication geworden sind: das Martiusgelb und das Magdalaroth. Später bemächtigte sich die Fabrication

---

<sup>1)</sup> Ueber die Darstellung des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthols aus der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure, sowie dieser beiden Säuren selbst s. Volley, S. 369, 372.

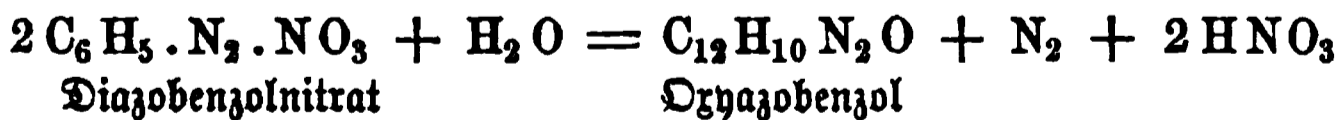
der vom Fluorescein abgeleiteten Farbstoffe des Naphthalins, um es als Ausgangspunkt für die Darstellung der Phthalsäure zu benutzen. Wie bereits früher ausgeführt, hoffte man durch das Eosin und seine Verwandten die Cochenille aus der Färberei zu verdrängen. Aber diese Hoffnungen haben sich nicht erfüllt und die Industrie der Phthaleine hat nicht die erwarteten Dimensionen angenommen. Erst die neueste Zeit hat dem Naphthalin eine Anwendung gebracht, welche allem Anscheine nach zu der Ergiebigkeit der so reichlich fließenden Quelle einigermaßen im richtigen Verhältnisse steht. Zuerst traten Verbindungen der Naphtholsulfosäuren mit Diazokörpern auf, gelbe und orange Farbstoffe, welche unter dem Namen Orangé, Tropäolin, Chrysoin zc. für sich den Färbern geboten wurden, oder den Eosinfarbstoffen beigemischt wurden, um ihrer meist bläulichen Nuance einen gelberem Ton zu verleihen. Später folgten rothe Farbstoffe — Meister-Lucius und Brünning's Kylidinponceau, Caro's Nechtroth zc., welche in Folge ihrer schönen Farbentöne und der bedeutenden Solidität wie es scheint den Kampf mit der Cochenille erfolgreicher aufnehmen, als die Fluoresceinderivate. Sollte diese Aussicht sich bestätigen, so würde in der That das Naphthalin aus einem noch immer lästigen Ballast zu einem werthvollen Rohmaterial der Farbenfabrikation werden, und endlich, den lange gehegten Traum erfüllend, dem Benzol und seinen Homologen und dem Anthracen würdig zur Seite treten. Zugleich wäre wiederum ein natürlicher Farbstoff — diesmal dem Thierreiche angehörend —, den bisher nur entfernte Länder dem europäischen Consum geliefert haben, durch ein Product des Steinkohlentheers ersetzt, und es ist ein merkwürdiges Zusammentreffen, daß der Kampf gegen die Cochenille in dem Augenblicke seinen ernstlichen Anfang nimmt, wo der zwischen dem künstlichen Alizarin und dem Krapp nach zehnjährigem Ringen wohl endgültig zu Gunsten des ersteren entschieden worden ist.

Monooxazokörper.

Oxyazobenzol, Phenoldiazobenzol,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , isomer mit Azorybenzol,  $C_6H_5 \cdot N - N \cdot C_6H_5$ . Diese Verbindung, der einfachste Oxazo-



körper, ist von P. Grief<sup>1)</sup> im Jahre 1866 entdeckt worden. Derselbe erhielt ihn neben Phenolbidiazobenzol (s. unten) durch Einwirkung von kohlensaurem Barium auf salpetersaures Diazobenzol:

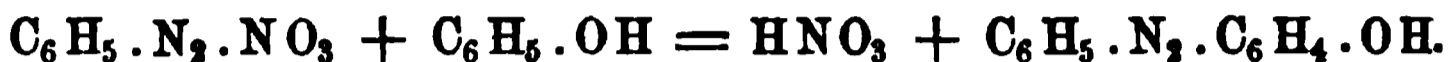


Später<sup>2)</sup> stellte Grief denselben Körper dar durch Schmelzen von 1 Thl. azobenzolsulfosaurem Kalium mit 2 Thln. Kali. Nachdem man einige Minuten geschmolzen, löst man in Wasser und übersättigt mit Salzsäure. Es entsteht ein reichlicher, braungelber, krystallinischer Niederschlag, welcher abfiltrirt, gewaschen,

1) Liebig's Annalen 137, 85. — 2) Ibid. 154, 212.

getrocknet und in Aether gelöst wird. Dabei bleibt eine geringe Menge eines braunen Körpers zurück. — Die ätherische Lösung hinterläßt dann das Dyazobenzol als gelbrothe, krystallinische Verbindung, welche durch mehrmals wiederholtes Auflösen in absolutem Aether und schließliches Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Weingeist rein erhalten wird.

Retulés und Hidegh<sup>1)</sup> endlich erhielten das Dyazobenzol durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf Phenolnatrium:



Die vorhergehende Bildung eines isomeren, dem Diazoamidobenzol entsprechenden Diazoorybenzols,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ , scheint dabei nicht stattzufinden.

Mazzara<sup>2)</sup> stellt das Dyazobenzol dar, indem er 30 g Kaliumnitrit in 4 l Wasser löst und dazu 20 g Anilinnitrat und 20 g Phenol, in 2 l Wasser gelöst, hinzufügt. Nach 24 Stunden wird abfiltrirt und der gewaschene Niederschlag mit verdünntem Ammoniak erwärmt. Die von einem harzigen Rückstand getrennte Lösung giebt beim Ansäuern mit Salzsäure die noch aus Alkohol umzukrystallisirende Verbindung. — Endlich beobachteten Wallach und Belli<sup>3)</sup> die interessante Thatsache, daß ein Dyazobenzol durch moleculare Umlagerung aus dem isomeren Azorybenzol entsteht, wenn dieses unter schwachem Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure gelöst wird. Wasser fällt dann den Körper neben unverändertem Azorybenzol, von welchem er durch seine Löslichkeit in Alkalien getrennt werden kann. — Nach den angegebenen Eigenschaften ist wohl anzunehmen, daß der so erhaltene Körper mit dem hier als Dyazobenzol beschriebenen identisch ist.

Einige Angaben über die Verbindung sind auch von Tschirvinsky<sup>4)</sup> gemacht worden. Das Dyazobenzol krystallisirt aus Alkohol und Aether in gelben bis braunen Warzen und Prismen, aus heißem Wasser in rhombischen Prismen mit violettem Schimmer. Es schmilzt bei 152 bis 153° (nach Griefß bei 148 bis 154°) zu einem braungelben Del, das sich in höherer Temperatur unter Bildung gelber Dämpfe zerlegt. Es besitzt schwach saure Eigenschaften: in ammoniakalischer Lösung mit Metallsalzen versetzt, tauscht es den Hydroxylwasserstoff gegen Metall aus; die kohlensauren Salze aber zerlegt es nicht und beim Eindampfen seiner Lösung in Ammoniak oder Kaliumcarbonat bleibt es unverbunden zurück.

Die Silberverbindung,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{AgN}_2\text{O}$ , ist ein gelber bis scharlachrother, amorpher, bei 100° verpuffender Niederschlag. Die Bleiverbindung ist ebenfalls gelb und amorph.

Bringt man Dyazobenzol bei 100° mit  $\text{PCl}_5$  zusammen, so entweicht Salzsäure und es entsteht ein rothbraunes Del, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Mit Wasser behandelt und aus siedendem Alkohol krystallisirt bildet es orangegelbe Nadeln von der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ . Dieselben lösen sich in Wasser kaum und auch in siedendem Alkohol nur wenig. Sie schmelzen bei 143 bis 145°.

Das Dyazobenzol ist ein gelbrother Farbstoff.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1870, 233. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 2367. — <sup>3)</sup> Ibid. 1880, 525. — <sup>4)</sup> Ibid. 1873, 560.



Substitutionsproducte des Diazobenzols<sup>1)</sup>.

Es sind drei isomere Monosulfosäuren des Diazobenzols bekannt, von denen zwei die Sulfogruppen im Diazobenzolreste, eine dieselbe im Phenolreste enthält.

Parasulfoxybenzol-Phenol,  $C_6H_4(SO_3H).N \equiv N.C_6H_4.OH$ , erhielt Griefß<sup>2)</sup>, indem er in eine Lösung von Phenol in der 10fachen Menge 10 procentiger Kalilauge eine dem Phenol äquivalente Menge Paradiazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure; s. Amidoazoverbindungen) nach und nach unter Umrühren eintrug. Die in Folge der Reaction sich tief gelbroth färbende Flüssigkeit wird kurze Zeit der Ruhe überlassen und hierauf mit Essigsäure übersättigt, worauf beim Erkalten eine reichliche Ausscheidung hellgelber Blättchen erfolgt, welche sich als das saure Kaliumsalz der darzustellenden Verbindung erweisen. Sie werden durch Abfiltriren und mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit wenig Thierkohle gereinigt. Werden sie in concentrirter wässeriger Lösung heiß mit sehr viel überschüssiger starker Salzsäure versetzt, so scheidet sich die freie Säure krystallinisch aus. Sie wird abfiltrirt, mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und hierauf aus kochendem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure umkrystallisirt. — Dieselbe Säure entsteht auch durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Diazobenzol, und wurde so bereits 1873 von Eschirvinsky dargestellt<sup>3)</sup>; Griefß wies die Identität der beiden auf verschiedene Weise erhaltenen Verbindungen nach.

Die freie Säure krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in gelbrothen Prismen mit stark violettem Flächenschimmer, die schon von kaltem Wasser leicht, sehr leicht von heißem aufgenommen werden. Auch von heißem Alkohol werden sie reichlich gelöst, dagegen fast gar nicht von Aether oder Salzsäure. Salpetersäure, selbst wenn sie mit dem 3- bis 4fachen Volum Wasser verdünnt ist, zersetzt sie beim Kochen, und zwar unter Bildung von zunächst ölig sich abscheidenden, später zu gelben Krystallen erstarrenden Producten. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe und Hinterlassung schwer verbrennbarer Kohle.

Das Parasulfoxybenzol-Phenol ist eine sehr starke Säure; es bildet mit Basen saure und neutrale Salze, die meist gut krystallisiren.

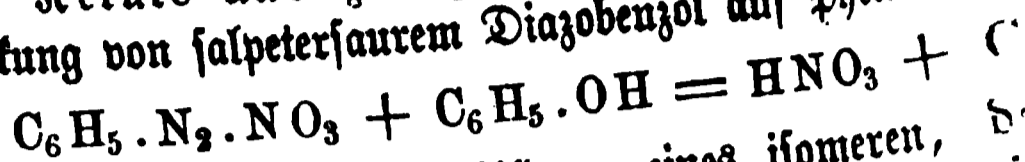
Das saure Natriumsalz,  $C_6H_4(SO_3Na)N_2C_6H_4.OH$ , ist von der Firma Williams, Thomas und Dower als Tropäolin Y in den Handel gebracht worden<sup>4)</sup>.

Saures Kaliumsalz,  $C_{12}H_9N_2SO_4K$ , kann außer auf die schon erwähnte Weise auch durch Kochen einer concentrirten wässerigen Lösung der freien

<sup>1)</sup> Die Nomenclatur der substituirtten Diazoverbindungen bietet einige Schwierigkeiten. Wir bedienen uns im Folgenden der etwas ungewöhnlichen Bezeichnungsweise von Griefß, welche den Vortheil hat, daß sie die Stellung der substituirtten Gruppen deutlich hervortreten läßt. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 2191. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 560. — <sup>4)</sup> Witt, Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 259.

getrocknet und in Aether gelöst wird. Dabei bleibt braunen Körpers zurück. — Die ätherische Lösung löst sich leicht in absolutem Aether und schließlich in verdünntem Weingeist rein erhalten wird.

Petuló und Hiedegh<sup>1)</sup> endlich erhielten das Oryazobenzol durch Wirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf Phenol.



Die vorhergehende Bildung eines isomeren, entsprechenden Diazoorybenzols,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ , scheint

Mazzara<sup>2)</sup> stellt das Oryazobenzol dar, indem er 4 l Wasser löst und dazu 20 g Anilinnitrat in Wasser gelöst, hinzufügt. Nach 24 Stunden wird abfiltrirt, Niederschlag mit verdünntem Ammoniak erwärmt. Rückstand getrennte Lösung giebt beim Ansäuern mit Alkohol umzukrySTALLISIRENDE Verbindung. — Endlich B. Belli<sup>3)</sup> die interessante Thatsache, daß ein Oryazobenzol durch Lagerung aus dem isomeren Azorybenzol entsteht, wenn man es in concentrirter Schwefelsäure gelöst wird. Erwärmen in Alkalien getrennt werden kann, von welchem Körper neben unverändertem Azorybenzol, von welchem wohl anzunehmen, daß der so erhaltene Körper mit beschriebenen identisch ist.

Einige Angaben über die Verbindung sind auch vorhanden. Das Oryazobenzol krySTALLISIRT aus Alkohol und Wasser in rhombischen Prismen, aus heißem Wasser in rhombischen Schimmer. Es schmilzt bei 152 bis 153° (nach einem braungelben Del, das sich in höherer Temperatur zerlegt). Es besitzt schwach saure Eigenschaften; die kohlensauren Salze aber zerlegt es nicht; die löslichen Salze aber zerlegt es nicht. Lösung in Ammoniak oder Kaliumcarbonat bleibt

Die Silberverbindung,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{AgN}_2$ , ist rother, amorph, bei 100° verpuffender Körper, ebenfalls gelb und amorph.

Bringt man Salzsäure und es entsteht ein gelber Niederschlag. Mit Wasser behandelt, bildet es Nadeln von der Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{AgN}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und auch in siedendem Wasser.

Das Oryazobenzol

bei 100° r.  
ines Del, in  
siedender  
 $\text{H}_{10}\text{N}_2$   
nur  
a. d.

1) Ber. D.

2) Ibid. 1884

oder aus sehr concentrirten Lösungen erhalten, kleine Nadeln. Die krystallisirte Säure hat die Formel  $C_6H_4.NH_2.SO_3H + 1\frac{1}{2}H_2O$ ; sie verwittert bei gewöhnlicher Temperatur und wird bei  $100^\circ$  wasserfrei. In siedendem Wasser ist sie leicht, in kaltem schwer löslich, aber leichter als die isomere Sulfanilsäure: bei  $15^\circ$  in 68 Thln. (letzte in 112 Thln). Von Alkohol und Aether wird sie kaum gelöst.

Azobenzolsulfonylbenzol,  $C_6H_5.N = \overset{1}{N}.C_6H_3(SO_3^R H)O^4H$ . Es wurde von Griefß durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf eine äquivalente Menge Orthophenolsulfosäure in alkalischer Lösung erhalten. Die freie Säure ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether so gut wie nicht löslich. Aus einer concentrirten kalten wässerigen Lösung wird sie auf Zusatz von starker Salzsäure in zarten, rhombischen, gelbroth glänzenden Blättchen abgeschieden, welche sich beim Umrühren in mikroskopische Nadelchen verwandeln. Beim langsamen Verdunsten ihrer wässerigen Lösung erscheint sie zuweilen in großen rhombischen, kirschrothen Tafeln oder Säulen. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure giebt sie Anilin und Amidophenolsulfosäure.

Saures Kaliumsalz,  $C_{12}H_9N_2.SO_4K$ , bildet längliche, meist vierseitige, zarte, stark glänzende Blättchen oder auch Nadeln.

Azonitrobenzol-Phenol,  $C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_4.OH$ . Die Darstellung dieses gelben Farbstoffes geschieht nach einem Patente von Roussin und Poirrier<sup>1)</sup>, indem man in der Kälte 1 Äquivalent des Diazoderivates des Nitranilins in wässeriger und 1 Äquivalent Phenol in alkalischer Lösung auf einander einwirken läßt. In der Form des Natriumsalzes krystallisirt der Körper äußerst leicht.

Azobenzoltrinitrophenol,  $C_6H_5.N_2.C_6H(NO_2)_3.OH$ , erhielt Stebbins<sup>2)</sup> durch Uebergießen von 1 Mol. Pikrinsäure in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. salpetersaurem Diazobenzol. Nach einigem Stehen erfüllt sich die Flüssigkeit mit langen braunen Nadeln, die rasch von der Mutterlauge getrennt werden müssen, da sie sich äußerst leicht zersetzen. Sie werden einige Male mit Alkohol gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet. — Sie besitzen starken Metallglanz, zersetzen sich bei etwa  $70^\circ$  und sind sehr explosiv. In kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in heißem, leicht in Alkohol. Bei längerem Kochen mit Wasser oder Alkohol findet unter Entwicklung von Stickstoff Zersetzung statt. — Der Körper färbt Seide und Wolle orange.

Parasulfonylbenzol-Orthonitrophenol,  $C_6H_4(SO_3^R H)N^1 = N.C_6H_3.(NO_2^2).O^1H$ . Diese Verbindung wurde von Griefß<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Paradiazobenzolsulfosäure (s. o. Amidoazoverbindungen) auf Orthonitrophenol erhalten; sie krystallisirt aus Alkohol, worin sie schwer löslich ist, entweder in schönen gelben Nadeln, oder auch in wohl aus-

<sup>1)</sup> Deutsch. Pat. 6715, 19. Nov. 1878. Chem. Znd. 1879, 292. Dingler's Journ. 234, 423. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 43, 574. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 2195.

gebildeten, rhombischen oder sechsseitigen Blättchen. Von heißem Wasser wird sie ziemlich leicht aufgenommen und die heiße wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Kristallbrei. Beim Erhitzen der trocknen Verbindung tritt starke Verpuffung ein.

Das Orthonitrophenol ist die bei  $45^{\circ}$  schmelzende, bei  $214^{\circ}$  siedende Verbindung, welche sich durch Nitrirung des Phenols neben Paranitrophenol bildet; es läßt sich von diesem durch Destillation mit Wasserdämpfen trennen, mit denen sich nur die Orthoverbindung verflüchtigt (s. Volley, S. 235. Dort ist noch die Paraverbindung als Monitrophenol oder Orthonitrophenol bezeichnet).

Azonitrobenzol-Sulfoxyphenol,  $C_6H_4(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_6H_3(SO_3H)OH$ , dem vorigen isomer, ist ein Farbstoff, welcher nach dem patentirten Verfahren von Roussin und Poirrier gerade so aus Phenolsulfosäure dargestellt wird, wie das Azonitrobenzol-Phenol (s. o.) aus dem Phenol.

Azobenzol-Salicylsäure,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(COO^1H) \cdot OH^2$ , stellte Stebbins<sup>1)</sup> dar durch Mischen von 1 Mol. salpetersaurem Diazobenzol und einer alkalischen Lösung von 1 Mol. Salicylsäure. Nach einiger Zeit fällt sich die Lösung mit orangerothern Nadeln, welche abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet werden. Der Körper ist in Wasser unlöslich, läßt sich aber aus Alkohol umkrystallisiren.

Parazosulfoxybenzol-Salicylsäure,  $C_6H_4(SO_3^4H) \cdot N^1 = N \cdot C_6H_3(COO^1H) \cdot OH^2$ , von Griefß (l. c.) dargestellt durch Einwirkung von Paradiazobenzolsulfosäure auf Salicylsäure. — Dieselbe Verbindung scheint zu entstehen durch gelindes Erwärmen der vorigen mit Schwefelsäure. Schöne goldgelbe Nadeln, die in heißem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer und in Aether unlöslich sind; von Alkohol werden sie leichter aufgenommen.

Saures Bariumsalz,  $(C_{13}H_9N_2SO_6)_2Ba$ . Durch Einwirkung von Chlorbarium auf eine heiße, wässrige Lösung der freien Säure erhalten, bildet es einen hellgelben, anfangs etwas schleimigen Niederschlag, der sich beim Kochen in stark glänzende, unregelmäßig sechsseitige Blättchen verwandelt. In kochendem Wasser sind dieselben schwer, in kaltem sehr schwer löslich.

Azobenzol-Parakresol,  $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OH^4$ , stellte Mazzara<sup>2)</sup> dar durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf eine gemischte Lösung von Anilinnitrat und Parakresol (s. o. Darstellung des Diazobenzols). Ueber die Eigenschaften ist nichts angegeben. Diese Verbindung wäre aber von besonderem Interesse, weil nach den bei den Amidoazoverbindungen mitgetheilten Erfahrungen bei allen Körpern dieser Classe die Amido- und die Azogruppe in der Parastellung zu stehen und daher Paraamidokörper der Bildung von Amidoazoverbindungen nicht fähig zu sein scheinen. Es wäre natürlich von Interesse zu wissen, ob dieselbe Regel auch für die Diazoverbindungen gültig ist.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1880, 716. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 2367.

**Azobenzol-Sulfokresol**,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_7H_6(SO_3H)OH$ , bildet<sup>1)</sup> sich nach Stebbins<sup>1)</sup> durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf eine alkalische Lösung von Kresolsulfosäure. Die tief orangefarbene Lösung liefert, mit Salzsäure versetzt, nach einigem Stehen die freie Säure in langen, braunen Nadeln mit starkem metallischen Glanz. Sie wird von Wasser wenig, mehr von Alkohol aufgenommen und färbt Seide und Wolle schön gelb.

Das zur Darstellung dieser Verbindung benutzte Kresol stammte aus dem Steinkohlentheer. Da nun das Steinkohlentresol ein untrennbares Gemenge isomerer Kresole ist, so läßt sich selbstverständlich nicht sagen, von welchem derselben sich der soeben besprochene Farbstoff ableitet.

**Azonitrotoluol-Phenol**,  $C_7H_6(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , und

**Azoxylol-Phenol**,  $C_8H_8(NO_2)N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , stellten Roussin und Poirrier (l. c.) ganz entsprechend dem Azonitrobenzol-Phenol (s. o.) dar.

**Azobenzol- $\alpha$ -Naphthol**,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot \alpha C_{10}H_8 \cdot OH$ . Diesen kräftigen Farbstoff erhielt Typle<sup>2)</sup> durch Eingießen einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Diazobenzol in eine ziemlich verdünnte alkalische Lösung von  $\alpha$ -Naphthol<sup>3)</sup>. Nach etwa 10 Stunden scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag ab, dem noch ziemlich viel Naphthol beigemischt ist. Letzteres wird durch wiederholtes Auskochen des Niederschlags mit Wasser und Heißfiltriren entfernt. Der Rückstand wird dann durch Lösen in Alkohol und partielles Fällen mit Wasser rein erhalten. Braune, mikroskopische Nadeln, welche aus zwei isomeren Modificationen bestehen. Die eine ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei  $166^\circ$ ; die andere ist schwer löslich und schmilzt bei  $175^\circ$ . — Die Sulfosäuren dieser Verbindungen scheinen sich aus ihnen durch Einwirkung von Schwefelsäure nicht darstellen zu lassen; sie werden aber leicht erhalten, wenn man die Sulfosäuren des Diazobenzols mit Naphthol zusammenbringt:

**Metazosulfobenzol- $\alpha$ -Naphthol**,  $C_6H_4(SO_3^B H)N^1 = NaC_{10}H_8 \cdot OH^4)$ . Aus seiner orangefarbenen, wässerigen Lösung durch Salzsäure abgeschieden, erhält man es in sehr kleinen, schwarzgrünen Blättchen, die, auf einem Uhrglase verrieben, im auffallenden Lichte goldgrün, im durchfallenden Lichte violett erscheinen. In heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich; ebenso verhält es sich gegen Alkohol. Von Aether wird es nicht aufgenommen. (Grieff<sup>5)</sup>).

**Parazosulfobenzol- $\alpha$ -Naphthol**,  $C_6H_4(SO_3^A H) \cdot N^1 = NaC_{10}H_8 \cdot OH$ , wird von A. Poirrier in Paris durch Einwirkung von Paradiazobenzol-sulfosäure auf  $\alpha$ -Naphthol fabrikmäßig dargestellt und als Orange Nr. 1 in den Handel gebracht; Witt fabricirte denselben Körper in der Fabrik von

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 718. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1580. — <sup>3)</sup> Ueber die Darstellung der beiden Naphthole s. Volley S. 369, 372. — <sup>4)</sup> Grieff l. c. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 2197.

Williams, Thomas und Dower in London, welche ihn als Tropäolin 000 Nr. 1 bezeichnet haben.

**Metazosulfobenzol- $\beta$ -Naphthol**,  $C_6H_4(SO_3^S H)N^1 = N\beta C_{10}H_6.OH$ .  
Durch Salzsäure wird es aus seinen Lösungen zunächst als braunrothes Del ab-  
geschieden, das erst nach einiger Zeit zu feinen Nadeln erstarrt. In Wasser und  
Alkohol ist es schon in der Kälte sehr leicht, in Aether dagegen sehr schwer löslich.  
Auf einem Uhrglase verrieben, zeigt es, wie das vorhergehende, goldgrünen Glanz,  
erscheint aber im durchfallenden Lichte roth.

**Saures Bariumsalz**,  $(C_{16}H_{11}N_2SO_4)_2Ba + 5H_2O$ , wird durch  
Behandeln einer heißen wässerigen Lösung der freien Säure mit Chlorbarium in  
Form gelbrother, goldglänzender Schuppen erhalten. Es ist selbst in kochendem  
Wasser nur sehr schwer löslich (Grieß l. c.).

**Parazosulfobenzol- $\beta$ -Naphthol**,  $C_6H_4(SO_3^4 H)N^1 = N\beta C_{10}H_6.OH$ .  
Auch diesen Körper stellt A. Poirrier in Paris fabrikmäßig dar, und zwar durch  
Einwirkung von Paradiazobenzolsulfosäure auf  $\beta$ -Naphthol; er  
führt die Marke Drangé Nr. 2. Auch er wurde von Williams,  
Thomas und Dower, und zwar in der Form seines Natriumsalzes,  
 $C_6H_3(SO_3Na)N_2.C_{10}H_6OH$ , unter dem Namen Tropäolin 000 Nr. 2  
in den Handel gebracht. — Derselbe Farbstoff wird auch als Mandarin  
bezeichnet. — Ein als Rouge français bezeichneter Farbstoff ist nach einer  
Untersuchung von W. von Miller<sup>1)</sup> eine Mischung dieses Körpers mit  
Sulfoazonaphthalin- $\beta$ -Naphthol (s. u.).

Einer der zuletzt genannten Farbstoffe ist von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> ein-  
gehender untersucht worden, und zwar, wie Grieß annimmt, das Drangé  
Nr. 2, obwohl Hofmann den von ihm untersuchten Körper irrthümlich für  
eine isomere Verbindung, nämlich für das unten zu beschreibende Azobenzol-  
Sulfo- $\alpha$ -Naphthol, hielt.

Das Handelsproduct, welches Hofmann vorgelegen hat, bildete ein hell-  
roth gefärbtes, schwach krystallinisches Pulver, dessen Farbe an Jodquecksilber er-  
innerte. Es war das Natronsalz, dem nicht unerhebliche Mengen von Thonerde  
beigemischt waren. In siedendem Alkohol löste es sich mit tiefvioletter Farbe;  
mit concentrirter Salzsäure versetzt, schied die Lösung beim Erkalten die Säure in  
haarfeinen rothen Nadeln aus, denen hartnäckig eine Quantität Mineralsubstanz  
anhastete. Die letztere konnte nur durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol  
und Salzsäure entfernt werden.

Der reine Farbstoff stellt schön braunrothe Nadeln dar, welche sich in  
Wasser ziemlich leicht, noch leichter in Alkohol lösen, in Aether ist er unlöslich.  
Alkalien lösen ihn mit brauner Farbe; Säuren scheiden ihn aus dieser Lösung  
krystallinisch wieder aus. Die Flüssigkeit nimmt in diesem Falle eine tiefviolette  
Färbung an.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 268. — <sup>2)</sup> Ibid. 1877, 1378.

Das Silber Salz,  $C_{16}H_{11}AgN_2SO_4$ , wird auf Zusatz von Silbernitrat zu der wässerigen Lösung in schönen ziegelrothen Nadeln erhalten; fällt man die ammoniakalische Lösung, so entsteht ein braunrother, nicht krystallinischer Niederschlag.

Bariumsalz,  $(C_{16}H_{11}N_2SO_4)_2Ba$ , und Calciumsalz werden ebenfalls durch doppelte Zersetzung als krystallinische Niederschläge erhalten.

Eine interessante und in gewisser Hinsicht wichtige Anwendung haben einige Dry- und Amidoazoverbindungen als Indicatoren für die Alkalimetrie gefunden.

W. v. Miller<sup>1)</sup> wies zuerst darauf hin, daß das Tropäolin OO, phenylamidoazobenzolsulfosaures Kalium (s. o. S. 726) in wässeriger Lösung seine gelbe Farbe durch Zusatz von Säuren in Carmoisinroth verwandelt. Dabei hat es vor dem Lackmus den Vorzug, daß es von Kohlensäure und sauren Carbonaten nicht verändert wird. Dieser Umstand erlaubt, die Normalösungen der Alkalkalien durch solche von Natriumcarbonat zu ersetzen und die Titrirung der Alkalicarbonate in der Kälte vorzunehmen. Auch die neutralen Salze der schweren Metalle bringen keine Farbenveränderung hervor, was den Nachweis freier Säuren neben jenen Salzen ermöglicht. — Das Tropäolin OOO, Drynaphthylazosulfosäure (s. o.), verhält sich gerade umgekehrt wie das vorige<sup>2)</sup>: es wird durch Kali carmoisinroth und ist ein höchst empfindliches Reagens auf Basen. — Lunge<sup>3)</sup> fand, daß das Tropäolin OO nicht nur gegen Kohlensäure, sondern auch gegen Schwefelwasserstoff unempfindlich ist. Auch eine weitere Anzahl von Azofarbstoffen sind gegen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff indifferent; am besten eignen sich, außer den genannten, Poirrier's Drangé Nr. 3 (s. o. S. 725) zc.

**Azobenzol- $\alpha$ -Sulfoxylnaphthol**,  $C_6H_5N = N\alpha C_{10}H_7(SO_3H)OH$ . Diesen Körper erhielt A. W. Hofmann<sup>4)</sup> durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf  $\alpha$ -naphtholsulfosaures Natrium. Die Reaction wurde herbeigeführt, indem die Lösung des  $\alpha$ -naphtholsulfosauren Natriums mit einer Lösung von Anilinnitrat und von Kaliumnitrit vermischt wurde. Es entstand sogleich ein tiefrother Niederschlag von starkem Färbevermögen. Er wurde in Ammoniak gelöst, wobei harzartige Materien zurückblieben, darauf mit Säure gefällt und mehrmals aus einer siedenden Mischung von Salzsäure und Alkohol umkrystallisirt. Der Körper bildet schöne, haarfeine Nadeln. — Das Silber Salz,  $C_{16}H_{11}AgN_2SO_4$ , ist schön krystallinisch und roth.

**Azobenzol- $\beta$ -Sulfonaphthol**,  $C_6H_5N = N\beta C_{10}H_7(SO_3H)OH$ , wird durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf eine alkalische Lösung von  $\beta$ -Naphtholsulfosäure erhalten und krystallisirt in rothbraunen Nadelchen von gold-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 461. — <sup>2)</sup> W. von Miller, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1878, 475. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1944. — <sup>4)</sup> Ibid. 1877, 1880.

grünem Flächenschimmer, welche in Alkohol und Wasser viel schwerer löslich sind, als das isomere Metazosulfonylbenzol- $\beta$ -Naphtol (s. o.).

Saures Bariumsalz,  $(C_{16}H_{11}N_2SO_4)_2Ba$ , scheidet sich beim Versetzen einer verdünnten, heißen, wässerigen Lösung der Säure mit Chlorbarium in sehr kleinen, aus mikroskopischen Blättchen zusammengesetzten, gelbrothen Wätzchen ab, deren Löslichkeit selbst in heißem Wasser äußerst gering ist.

Mit einem der zuletzt beschriebenen Farbstoffe ist vielleicht das Tropäolin 0000 von Williams, Thomas und Dower identisch, ein Einwirkungsproduct des Diazobenzols auf eine „unter eigenthümlichen Verhältnissen gebildete Naphtolsulfosäure“. Seine Darstellung hat sich als zu kostspielig erwiesen und wurde daher wieder eingestellt; Witt<sup>1)</sup>.

Auf ähnliche Körper bezieht sich ferner ein Patent von Swan Lewin-stein<sup>2)</sup>, in welchem angegeben ist, daß die Orange-Farbstoffe, welche durch Einwirkung von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtolsulfosäure auf Diazobenzol oder dessen Homologe entstehen, aus einem rothen und einem orange Farbkörper bestehen. Durch Digeriren mit ammoniakalischem Holzgeist oder Spiritus, in welchem das Scharlachroth unlöslich ist, werden dieselben von einander getrennt. Die Lösung des Orange-Farbstoffs wird eingedampft. — Der einfachste der hier angedeuteten Körper wird wahrscheinlich der Formel  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(SO_3H)OH$  entsprechen. (Siehe S. 897.)

Nitroazobenzol-Naphtol,  $C_6H_4(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot OH$ ,

Nitroazotoluol-Naphtol,  $C_7H_5(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot OH$ , und

Nitroazoxylol-Naphtol,  $C_8H_3(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot OH$ ,

lassen sich nach dem bereits mehrfach erwähnten Patent von Roussin und Poirrier<sup>3)</sup> darstellen, indem man in der Kälte zwei Lösungen auf einander einwirken läßt, von denen die erste ein Äquivalent des Diazoderivates des Nitranilins (Diazonitrobenzol), des Nitrotoluidins oder Nitroxylibins, die andere ein Äquivalent  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtol enthält, welchem die zur Auflösung nothwendige Menge Aetznatron zugefügt ist. — Die so dargestellten Körper sind orangefarbene Farbstoffe, welche zwar in Wasser unlöslich sind, die aber durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure bei 150° in wasserlösliche Sulfosäuren übergeführt werden können. Diese letzteren werden auch erhalten, wenn man 1 Äquivalent der nitrirten Diazoverbindung mit 1 Äquivalent  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtolsulfosäure (erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure bei 170° auf Naphtol) in wässriger Lösung vermischt. Dem betreffenden Derivat des Nitroazobenzols kommt offenbar die Formel  $C_6H_4(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(SO_3H)OH$  zu.

Azosulfobenzoësäure- $\alpha$ -Oxynaphtoësäure,

$C_6H_3(SO_3H)(COOH) \cdot N_2 \cdot \alpha C_{10}H_5(COOH) \cdot OH$ ,

stellte Griefß<sup>4)</sup> dar durch Einwirkung von Diazosulfobenzoësäure<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 259. — <sup>2)</sup> Chem. Industrie, 1880, 60. — <sup>3)</sup> Chem. Industr. 1879, 292. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 2199. — <sup>5)</sup> Diese Diazosulfobenzoësäure wurde aus der von Griefß beschriebenen (Journ. f. prakt. Chem. V, 245) schwerlöslichen Amidosulfobenzoësäure dargestellt.



auf eine alkalische Lösung der von Eller<sup>1)</sup> beschriebenen  $\alpha$ -Orynaphtoäure. Sie krystallisirt in mikroskopischen Nadeln und Blättchen von brauner Farbe und bronzefarbigem Flächenschimmer, die sich in heißem Wasser schwer, noch schwerer in kaltem lösen.

Von ganz besonderer technischer Wichtigkeit sind in allerneuester Zeit diejenigen Diazoverbindungen geworden, welche sich von den Disulfosäuren des  $\beta$ -Naphthols ableiten. Es sind rothe, braune und gelbe Farbstoffe, welche in der Fabrik von Meister, Lucius und Brüning entdeckt wurden und deren Darstellung von dieser Firma patentirt worden ist<sup>2)</sup>.

Einige der nach ihrem Verfahren erzeugten Verbindungen sind in kurzer Zeit zu allgemeiner Anerkennung gelangt, so daß ihre Herstellung bald auch von anderen Fabriken in die Hand genommen wurde. In Deutschland, wo die Erfindung durch das Patent geschützt ist, wurde die Berechtigung hierzu durch Vertrag erworben; in der patentlosen Schweiz hat sich die dortige Industrie einfach des neuen wichtigen Fabrikationszweiges bemächtigt. — Vor allem sind es die rothen Farbstoffe dieser Classe, welche sich durch Schönheit und Widerstandsfähigkeit der Färbungen auszeichnen, und welche vielleicht berufen sind, die Cochenille in der Wollen- und Tuchfärberei zu ersetzen. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß sie, falls diese Erwartungen sich bestätigen sollten, zugleich eine höchst erwünschte Verwendung für das so massenhaft zur Verfügung stehende Naphthalin abgeben würden.

Wir geben die Darstellung dieser Körper im Zusammenhange nach den Angaben der Patentbeschreibung.

Bei der energischen Einwirkung von Schwefelsäure auf  $\beta$ -Naphthol entstehen zwei isomere Disulfosäuren, welche sich durch das verschiedene Verhalten ihrer Natronsalze gegen Spiritus von einander trennen lassen. Das eine von ihnen giebt mit Diazokörpern Farbstoffe von rother, das andere solche von gelber Nuance.

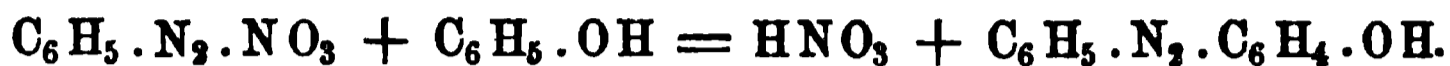
### 1. Darstellung und Trennung der Disulfosäuren.

Es werden z. B. 10 kg  $\beta$ -Naphthol mit 30 kg englischer Schwefelsäure 12 Stunden auf 100 bis 110° erhitzt. Von den gebildeten Disulfosäuren werden die Natronsalze dargestellt — jedenfalls durch Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit Kalk, Abscheidung des gebildeten Gypses und Zersetzung der sulfosauren Calciumsalze durch Natriumcarbonat — und getrocknet. Das Gemenge der beiden isomeren  $\beta$ -naphtholdisulfosauren Natronsalze wird mit 3 bis 4 Theilen Spiritus von 80 bis 90° Tralles digerirt, das unlösliche Salz, als Salz R. bezeichnet, abfiltrirt und getrocknet. Das gelöste Salz G wird eingeampft und getrocknet. Während nun Salz R die rothen Nuancen liefert,

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 152, 275. — <sup>2)</sup> D. R. P. Nr. 3229 vom 24. April 1878. Chem. Industr. 1878, 410.

getrocknet und in Aether gelöst wird. Dabei bleibt eine geringe Menge eines braunen Körpers zurück. — Die ätherische Lösung hinterläßt dann das Dyazobenzol als gelbrothe, krystallinische Verbindung, welche durch mehrmals wiederholtes Auflösen in absolutem Aether und schließliches Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Weingeist rein erhalten wird.

Rekulé und Hübner<sup>1)</sup> endlich erhielten das Dyazobenzol durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf Phenolkalium:



Die vorhergehende Bildung eines isomeren, dem Diazoamidobenzol entsprechenden Diazoorybenzols,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ , scheint dabei nicht stattzufinden.

Mazzara<sup>2)</sup> stellt das Dyazobenzol dar, indem er 30 g Kaliumnitrit in 4 l Wasser löst und dazu 20 g Anilinnitrat und 20 g Phenol, in 2 l Wasser gelöst, hinzufügt. Nach 24 Stunden wird abfiltrirt und der gewaschene Niederschlag mit verdünntem Ammoniak erwärmt. Die von einem harzigen Rückstand getrennte Lösung giebt beim Ansäuern mit Salzsäure die noch aus Alkohol umzukrystallisirende Verbindung. — Endlich beobachteten Wallach und Belli<sup>3)</sup> die interessante Thatsache, daß ein Dyazobenzol durch moleculare Umlagerung aus dem isomeren Azorybenzol entsteht, wenn dieses unter schwachem Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure gelöst wird. Wasser fällt dann den Körper neben unverändertem Azorybenzol, von welchem er durch seine Löslichkeit in Alkalien getrennt werden kann. — Nach den angegebenen Eigenschaften ist wohl anzunehmen, daß der so erhaltene Körper mit dem hier als Dyazobenzol beschriebenen identisch ist.

Einige Angaben über die Verbindung sind auch von Tschirvinsky<sup>4)</sup> gemacht worden. Das Dyazobenzol krystallisirt aus Alkohol und Aether in gelben bis braunen Warzen und Prismen, aus heißem Wasser in rhombischen Prismen mit violettem Schimmer. Es schmilzt bei 152 bis 153° (nach Grieff bei 148 bis 154°) zu einem braungelben Del, das sich in höherer Temperatur unter Bildung gelber Dämpfe zersetzt. Es besitzt schwach saure Eigenschaften: in ammoniakalischer Lösung mit Metallsalzen versetzt, tauscht es den Hydroxylwasserstoff gegen Metall aus; die kohlensauren Salze aber zersetzt es nicht und beim Eindampfen seiner Lösung in Ammoniak oder Kaliumcarbonat bleibt es unverbunden zurück.

Die Silberverbindung,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{AgN}_2\text{O}$ , ist ein gelber bis scharlachrother, amorpher, bei 100° verpuffender Niederschlag. Die Bleiverbindung ist ebenfalls gelb und amorph.

Bringt man Dyazobenzol bei 100° mit  $\text{PCl}_5$  zusammen, so entweicht Salzsäure und es entsteht ein rothbraunes Del, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Mit Wasser behandelt und aus siedendem Alkohol krystallisirt bildet es orangegelbe Nadeln von der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ . Dieselben lösen sich in Wasser kaum und auch in siedendem Alkohol nur wenig. Sie schmelzen bei 143 bis 145°.

Das Dyazobenzol ist ein gelbrother Farbstoff.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1870, 233. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 2367. — <sup>3)</sup> Ibid. 1880, 525. — <sup>4)</sup> Ibid. 1873, 560.

Substitutionsproducte des Diazobenzols<sup>1)</sup>.

Es sind drei isomere Monosulfosäuren des Diazobenzols bekannt, von denen zwei die Sulfogruppen im Diazobenzolreste, eine dieselbe im Phenolreste enthält.

Parasulfoxybenzol-Phenol,  $C_6H_4(\overset{4}{S}O_2H).\overset{1}{N}=\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{4}{O}H$ , erhielt Griefß<sup>2)</sup>, indem er in eine Lösung von Phenol in der 10fachen Menge 10procentiger Kalilauge eine dem Phenol äquivalente Menge Paradiazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure; s. Amidoazoverbindungen) nach und nach unter Umrühren eintrug. Die in Folge der Reaction sich tief gelbroth färbende Flüssigkeit wird kurze Zeit der Ruhe überlassen und hierauf mit Essigsäure übersättigt, worauf beim Erkalten eine reichliche Ausscheidung hellgelber Blättchen erfolgt, welche sich als das saure Kaliumsalz der darzustellenden Verbindung erweisen. Sie werden durch Abfiltriren und mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit wenig Thierkohle gereinigt. Werden sie in concentrirter wässeriger Lösung heiß mit sehr viel überschüssiger starker Salzsäure versetzt, so scheidet sich die freie Säure krystallinisch aus. Sie wird abfiltrirt, mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und hierauf aus kochendem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure umkrystallisirt. — Dieselbe Säure entsteht auch durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Diazobenzol, und wurde so bereits 1873 von Eschirvinsky dargestellt<sup>3)</sup>; Griefß wies die Identität der beiden auf verschiedene Weise erhaltenen Verbindungen nach.

Die freie Säure krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in gelbrothen Prismen mit stark violettem Flächenschimmer, die schon von kaltem Wasser leicht, sehr leicht von heißem aufgenommen werden. Auch von heißem Alkohol werden sie reichlich gelöst, dagegen fast gar nicht von Aether oder Salzsäure. Salpetersäure, selbst wenn sie mit dem 3- bis 4fachen Volum Wasser verdünnt ist, zersetzt sie beim Kochen, und zwar unter Bildung von zunächst ölig sich abscheidenden, später zu gelben Krystallen erstarrenden Producten. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe und Hinterlassung schwer verbrennbarer Kohle.

Das Parasulfoxybenzol-Phenol ist eine sehr starke Säure; es bildet mit Basen saure und neutrale Salze, die meist gut krystallisiren.

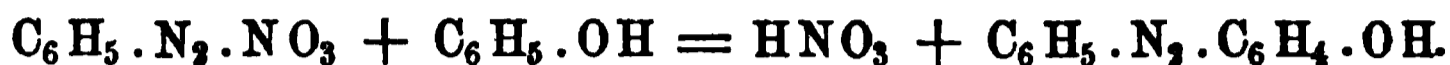
Das saure Natriumsalz,  $C_6H_4(SO_2Na)N_2C_6H_4.OH$ , ist von der Firma Williams, Thomas und Dower als Tropäolin Y in den Handel gebracht worden<sup>4)</sup>.

Saures Kaliumsalz,  $C_{12}H_9N_2SO_4K$ , kann außer auf die schon erwähnte Weise auch durch Kochen einer concentrirten wässerigen Lösung der freien

<sup>1)</sup> Die Nomenclatur der substituirtten Diazoverbindungen bietet einige Schwierigkeiten. Wir bedienen uns im Folgenden der etwas ungewöhnlichen Bezeichnungsweise von Griefß, welche den Vortheil hat, daß sie die Stellung der substituirtten Gruppen deutlich hervortreten läßt. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 2191. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1873, 560. — <sup>4)</sup> Witt, Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 259.

getrocknet und in Aether gelöst wird. Dabei bleibt eine geringe Menge eines braunen Körpers zurück. — Die ätherische Lösung hinterläßt dann das Dyazobenzol als gelbrothe, krystallinische Verbindung, welche durch mehrmals wiederholtes Auflösen in absolutem Aether und schließliches Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Weingeist rein erhalten wird.

Rekulé und Hiegh<sup>1)</sup> endlich erhielten das Dyazobenzol durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf Phenolnatrium:



Die vorhergehende Bildung eines isomeren, dem Diazoamidobenzol entsprechenden Diazoorybenzols,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ , scheint dabei nicht stattzufinden.

Mazzara<sup>2)</sup> stellt das Dyazobenzol dar, indem er 30 g Kaliumnitrit in 4 l Wasser löst und dazu 20 g Anilinnitrat und 20 g Phenol, in 2 l Wasser gelöst, hinzusetzt. Nach 24 Stunden wird abfiltrirt und der gewaschene Niederschlag mit verdünntem Ammoniak erwärmt. Die von einem harzigen Rückstand getrennte Lösung giebt beim Ansäuern mit Salzsäure die noch aus Alkohol umzukrystallisirende Verbindung. — Endlich beobachteten Wallach und Belli<sup>3)</sup> die interessante Thatsache, daß ein Dyazobenzol durch moleculare Umlagerung aus dem isomeren Azorybenzol entsteht, wenn dieses unter schwachem Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure gelöst wird. Wasser fällt dann den Körper neben unverändertem Azorybenzol, von welchem er durch seine Löslichkeit in Alkalien getrennt werden kann. — Nach den angegebenen Eigenschaften ist wohl anzunehmen, daß der so erhaltene Körper mit dem hier als Dyazobenzol beschriebenen identisch ist.

Einige Angaben über die Verbindung sind auch von Tschirvinsky<sup>4)</sup> gemacht worden. Das Dyazobenzol krystallisirt aus Alkohol und Aether in gelben bis braunen Warzen und Prismen, aus heißem Wasser in rhombischen Prismen mit violettem Schimmer. Es schmilzt bei 152 bis 153° (nach Griefß bei 148 bis 154°) zu einem braungelben Del, das sich in höherer Temperatur unter Bildung gelber Dämpfe zersetzt. Es besitzt schwach saure Eigenschaften: in ammoniakalischer Lösung mit Metallsalzen versetzt, tauscht es den Hydroxylwasserstoff gegen Metall aus; die kohlensauren Salze aber zersetzt es nicht und beim Eindampfen seiner Lösung in Ammoniak oder Kaliumcarbonat bleibt es unverbunden zurück.

Die Silberverbindung,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{AgN}_2\text{O}$ , ist ein gelber bis scharlachrother, amorpher, bei 100° verpuffender Niederschlag. Die Bleiverbindung ist ebenfalls gelb und amorph.

Bringt man Dyazobenzol bei 100° mit  $\text{PCl}_5$  zusammen, so entweicht Salzsäure und es entsteht ein rothbraunes Del, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Mit Wasser behandelt und aus siedendem Alkohol krystallisirt bildet es orangegelbe Nadeln von der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ . Dieselben lösen sich in Wasser kaum und auch in siedendem Alkohol nur wenig. Sie schmelzen bei 143 bis 145°.

Das Dyazobenzol ist ein gelbrother Farbstoff.

1) Ber. d. d. Chem. Ges. 1870, 233. — 2) Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 2367. — 3) Ibid. 1880, 525. — 4) Ibid. 1873, 560.

Substitutionsproducte des Diazobenzols<sup>1)</sup>.

Es sind drei isomere Monosulfosäuren des Diazobenzols bekannt, von denen zwei die Sulfogruppen im Diazobenzolreste, eine dieselbe im Phenolreste enthält.

Parasulfonylbenzol-Phenol,  $C_6H_4(SO_3H).N \equiv N.C_6H_4.OH$ , erhielt Grief<sup>2)</sup>, indem er in eine Lösung von Phenol in der 10fachen Menge 10 procentiger Kalilauge eine dem Phenol äquivalente Menge Paradiazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure; s. Amidoazoverbindungen) nach und nach unter Umrühren eintrug. Die in Folge der Reaction sich tief gelbroth färbende Flüssigkeit wird kurze Zeit der Ruhe überlassen und hierauf mit Essigsäure übersättigt, worauf beim Erkalten eine reichliche Ausscheidung hellgelber Blättchen erfolgt, welche sich als das saure Kaliumsalz der darzustellenden Verbindung erweisen. Sie werden durch Abfiltriren und mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit wenig Thierkohle gereinigt. Werden sie in concentrirter wässriger Lösung heiß mit sehr viel überschüssiger starker Salzsäure versetzt, so scheidet sich die freie Säure krystallinisch aus. Sie wird abfiltrirt, mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und hierauf aus kochendem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure umkrystallisirt. — Dieselbe Säure entsteht auch durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Diazobenzol, und wurde so bereits 1873 von Tschirvinsky dargestellt<sup>3)</sup>; Grief wies die Identität der beiden auf verschiedene Weise erhaltenen Verbindungen nach.

Die freie Säure krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in gelbrothen Prismen mit stark violettem Flächenschimmer, die schon von kaltem Wasser leicht, sehr leicht von heißem aufgenommen werden. Auch von heißem Alkohol werden sie reichlich gelöst, dagegen fast gar nicht von Aether oder Salzsäure. Salpetersäure, selbst wenn sie mit dem 3- bis 4fachen Volum Wasser verdünnt ist, zersetzt sie beim Kochen, und zwar unter Bildung von zunächst ölig sich abscheidenden, später zu gelben Krystallen erstarrenden Producten. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe und Hinterlassung schwer verbrennbarer Kohle.

Das Parasulfonylbenzol-Phenol ist eine sehr starke Säure; es bildet mit Basen saure und neutrale Salze, die meist gut krystallisiren.

Das saure Natriumsalz,  $C_6H_4(SO_3Na)N_2C_6H_4.OH$ , ist von der Firma Williams, Thomas und Dower als Tropäolin Y in den Handel gebracht worden<sup>4)</sup>.

Saures Kaliumsalz,  $C_{12}H_9N_2SO_4K$ , kann außer auf die schon erwähnte Weise auch durch Kochen einer concentrirten wässrigen Lösung der freien

<sup>1)</sup> Die Nomenclatur der substituirtten Diazoverbindungen bietet einige Schwierigkeiten. Wir bedienen uns im Folgenden der etwas ungewöhnlichen Bezeichnungsweise von Grief, welche den Vortheil hat, daß sie die Stellung der substituirtten Gruppen deutlich hervortreten läßt. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 2191. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1873, 560. — <sup>4)</sup> Witt, Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 259.

Säure mit Chlorkalium erhalten werden. Es bildet starkglänzende, gelbe, zarte, rhombische oder sechsseitige Blättchen, welche meist unvollkommen ausgebildet sind und sich in heißem Wasser leicht, in kaltem nur sehr schwer lösen.

Saures Bariumsalz,  $(C_{12}H_9N_2SO_4)_2Ba + 5H_2O$ . Wird durch Einwirkung von Chlorbarium auf eine heiße, wässrige Lösung der Säure erhalten und krystallisirt in rothgelben, mikroskopischen Täfelchen, die selbst in kochendem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer löslich sind.

Neutrales Bariumsalz,  $C_{12}H_9N_2SO_4Ba$ , wird aus heißer, stark ammoniakalischer Lösung der Säure durch Versetzen mit Chlorbarium als ein orangefarbiger, aus kleinen Würzchen bestehender Niederschlag gewonnen, der in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich ist.

Metazosulfoxybenzol-Phenol,  $C_6H_4(SO_3H)^3.N^1 = N^1.C_6H_4.OH^4$ , mit dem vorigen isomer, entsteht wenn man Metadiazobenzolsulfosäure (s. u.) auf eine alkalische Lösung von Phenol einwirken läßt. Es ist leicht löslich in Wasser, und zwar in der Kälte und Wärme wenig verschieden; ebenso verhält es sich gegen Alkohol, dagegen ist es unlöslich in Aether. Aus wässriger Lösung krystallisirt es beim freiwilligen Verdunsten in fünfseitigen, langen, schmalen, violettstimmernden Blättchen.

Saures Kaliumsalz,  $C_{12}H_9N_2SO_4K$ , krystallisirt in langen Nadeln, die in Wasser etwas leichter löslich sind als das entsprechende Salz der vorhergehenden Verbindung.

Die Metadiazobenzolsulfosäure erhält man durch Behandlung der entsprechenden Amidobenzolsulfosäure mit salpetriger Säure. Diese letztere wurde von K. Schmitt dargestellt<sup>1)</sup> durch Reduction einer Nitrobenzolsulfosäure, welche er durch Behandlung von Nitrobenzol mit Schwefelsäure erhalten hat:

1 Thl. Nitrobenzol wird mit 5 bis 6 Thln. stark rauchender Schwefelsäure zusammengebracht und das Gemisch unter öfterem Umschlütteln an einem mäßig (nicht zu!) warmen Orte mehrere Tage stehen gelassen. Es entsteht, neben kleinen Mengen der Isomeren, fast ausschließlich die Metasäure. Das Bariumsalz derselben bildet warzenförmige Krystalle. Es kann direct zur Bereitung der entsprechenden Amidobenzolsulfosäure verwendet werden, indem man es in viel Wasser löst, einen großen Ueberschuß von Bariumhydrat hinzusetzt und Schwefelwasserstoff einleitet, bis der intensiv bittere Geschmack der Nitrosäure verschwunden ist. Man erhitzt zum Kochen, entfernt Schwefel und unterschwefligsaures Barium durch Filtration, fällt aus dem Filtrat das Barium genau mit Schwefelsäure aus und dampft die Lösung zur Krystallisation ein. Um einer vollständigen Ueberführung der Nitrosäure in Amidosäure sicher zu sein, behandelt man zweckmäßig das erste Filtrat nochmals mit Schwefelwasserstoff, &c.

Die Metaamidobenzolsulfosäure (in Kekulé's Lehrb. d. organ. Chemie III, 209 noch als Parasäure aufgeführt) bildet lange, spießige Krystalle,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 120, 163.

oder aus sehr concentrirten Lösungen erhalten, kleine Nadeln. Die krystallisirte Säure hat die Formel  $C_6H_4.NH_2.SO_3H + 1\frac{1}{2}H_2O$ ; sie verwittert bei gewöhnlicher Temperatur und wird bei  $100^\circ$  wasserfrei. In siedendem Wasser ist sie leicht, in kaltem schwer löslich, aber leichter als die isomere Sulfanilsäure: bei  $15^\circ$  in 68 Thln. (letzte in 112 Thln). Von Alkohol und Aether wird sie kaum gelöst.

Azobenzolsulfoxybenzol,  $C_6H_5.N = \overset{1}{N}.C_6H_3(SO_3H)O^4H$ . Es wurde von Grief durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf eine äquivalente Menge Orthophenolsulfosäure in alkalischer Lösung erhalten. Die freie Säure ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether so gut wie nicht löslich. Aus einer concentrirten kalten wässerigen Lösung wird sie auf Zusatz von starker Salzsäure in zarten, rhombischen, gelbroth glänzenden Blättchen abgeschieden, welche sich beim Umrühren in mikroskopische Nadeln verwandeln. Beim langsamen Verdunsten ihrer wässerigen Lösung erscheint sie zuweilen in großen rhombischen, kirschrothen Tafeln oder Säulen. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure giebt sie Anilin und Amidophenolsulfosäure.

Saures Kaliumsalz,  $C_{12}H_9N_2.SO_4K$ , bildet längliche, meist vierseitige, zarte, stark glänzende Blättchen oder auch Nadeln.

Azonitrobenzol-Phenol,  $C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_4.OH$ . Die Darstellung dieses gelben Farbstoffes geschieht nach einem Patente von Roussin und Poirrier<sup>1)</sup>, indem man in der Kälte 1 Äquivalent des Diazoderivates des Nitranilins in wässeriger und 1 Äquivalent Phenol in alkalischer Lösung auf einander einwirken läßt. In der Form des Natriumsalzes krystallisirt der Körper äußerst leicht.

Azobenzoltrinitrophenol,  $C_6H_5.N_2.C_6H(NO_2)_3.OH$ , erhielt Stebbins<sup>2)</sup> durch Uebergießen von 1 Mol. Pikrinsäure in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. salpetersaurem Diazobenzol. Nach einigem Stehen erfüllt sich die Flüssigkeit mit langen braunen Nadeln, die rasch von der Mutterlauge getrennt werden müssen, da sie sich äußerst leicht zersetzen. Sie werden einige Male mit Alkohol gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet. — Sie besitzen starken Metallglanz, zersetzen sich bei etwa  $70^\circ$  und sind sehr explosiv. In kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in heißem, leicht in Alkohol. Bei längerem Kochen mit Wasser oder Alkohol findet unter Entwicklung von Stickstoff Zersetzung statt. — Der Körper färbt Seide und Wolle orange.

Parasulfoxybenzol-Orthonitrophenol,  $C_6H_4(SO_3H)N^1 = N.C_6H_3.(NO_2).O^1H$ . Diese Verbindung wurde von Grief<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Paradiazobenzolsulfosäure (s. o. Amidoazoverbindungen) auf Orthonitrophenol erhalten; sie krystallisirt aus Alkohol, worin sie schwer löslich ist, entweder in schönen gelben Nadeln, oder auch in wohl aus-

<sup>1)</sup> Deutsch. Pat. 6715, 19. Nov. 1878. Chem. Ind. 1879, 292. Dingler's Journ. 234, 423. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 43, 574. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 2195.

gebildeten, rhombischen oder sechsseitigen Blättchen. Von heißem Wasser wird sie ziemlich leicht aufgenommen und die heiße wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Beim Erhitzen der trocknen Verbindung tritt starke Verpuffung ein.

Das Orthonitrophenol ist die bei 45° schmelzende, bei 214° siedende Verbindung, welche sich durch Nitrirung des Phenols neben Paranitrophenol bildet; es läßt sich von diesem durch Destillation mit Wasserdämpfen trennen, mit denen sich nur die Orthoverbindung verflüchtigt (s. Volley, S. 235. Dort ist noch die Paraverbindung als Monitrophenol oder Orthonitrophenol bezeichnet).

Azonitrobenzol-Sulfoxyphenol,  $C_6H_4(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_6H_3(SO_3H)OH$ , dem vorigen isomer, ist ein Farbstoff, welcher nach dem patentirten Verfahren von Roussin und Poirrier gerade so aus Phenolsulfosäure dargestellt wird, wie das Azonitrobenzol-Phenol (s. o.) aus dem Phenol.

Azobenzol-Salicylsäure,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(COO^1H) \cdot O^2H$ , stellte Stebbins<sup>1)</sup> dar durch Mischen von 1 Mol. salpetersaurem Diazobenzol und einer alkalischen Lösung von 1 Mol. Salicylsäure. Nach einiger Zeit füllt sich die Lösung mit orangerothern Nadeln, welche abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet werden. Der Körper ist in Wasser unlöslich, läßt sich aber aus Alkohol umkrystallisiren.

Parazosulfoxybenzol-Salicylsäure,  $C_6H_4(SO_3^4H) \cdot N^1 = N \cdot C_6H_3(COO^1H) \cdot O^2H$ , von Griefß (l. c.) dargestellt durch Einwirkung von Paradiazobenzolsulfosäure auf Salicylsäure. — Dieselbe Verbindung scheint zu entstehen durch gelindes Erwärmen der vorigen mit Schwefelsäure. Schöne goldgelbe Nadeln, die in heißem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer und in Aether unlöslich sind; von Alkohol werden sie leichter aufgenommen.

Saures Bariumsalz,  $(C_{13}H_9N_2SO_6)_2Ba$ . Durch Einwirkung von Chlorbarium auf eine heiße, wässrige Lösung der freien Säure erhalten, bildet es einen hellgelben, anfangs etwas schleimigen Niederschlag, der sich beim Kochen in stark glänzende, unregelmäßig sechsseitige Blättchen verwandelt. In kochendem Wasser sind dieselben schwer, in kaltem sehr schwer löslich.

Azobenzol-Parakresol,  $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OH$ , stellte Mazzara<sup>2)</sup> dar durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf eine gemischte Lösung von Anilinnitrat und Parakresol (s. o. Darstellung des Diazobenzols). Ueber die Eigenschaften ist nichts angegeben. Diese Verbindung wäre aber von besonderem Interesse, weil nach den bei den Amidoazoverbindungen mitgetheilten Erfahrungen bei allen Körpern dieser Classe die Amido- und die Azogruppe in der Parastellung zu stehen und daher Paraamidokörper der Bildung von Amidoazoverbindungen nicht fähig zu sein scheinen. Es wäre natürlich von Interesse zu wissen, ob dieselbe Regel auch für die Diazoverbindungen gültig ist.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 716. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 2367.



**Azobenzol-Sulfokresol**,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_7H_6(SO_3H)OH$ , bildet<sup>1)</sup> sich nach Stebbins<sup>1)</sup> durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf eine alkalische Lösung von Kresolsulfosäure. Die tief orangefarbene Lösung liefert, mit Salzsäure versetzt, nach einigem Stehen die freie Säure in langen, braunen Nadeln mit starkem metallischen Glanz. Sie wird von Wasser wenig, mehr von Alkohol aufgenommen und färbt Seide und Wolle schön gelb.

Das zur Darstellung dieser Verbindung benutzte Kresol stammte aus dem Steinkohlentheer. Da nun das Steinkohlentresol ein untrennbares Gemenge isomerer Kresole ist, so läßt sich selbstverständlich nicht sagen, von welchem derselben sich der soeben besprochene Farbstoff ableitet.

**Azonitrotoluol-Phenol**,  $C_7H_6(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , und

**Azoxylol-Phenol**,  $C_8H_8(NO_2)N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , stellten Roussin und Poirrier (l. c.) ganz entsprechend dem Azonitrobenzol-Phenol (s. o.) dar.

**Azobenzol- $\alpha$ -Naphthol**,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot \alpha C_{10}H_6 \cdot OH$ . Diesen kräftigen Farbstoff erhielt Typle<sup>2)</sup> durch Eingießen einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Diazobenzol in eine ziemlich verdünnte alkalische Lösung von  $\alpha$ -Naphthol<sup>3)</sup>. Nach etwa 10 Stunden scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag ab, dem noch ziemlich viel Naphthol beigemischt ist. Letzteres wird durch wiederholtes Auskochen des Niederschlags mit Wasser und Heißfiltriren entfernt. Der Rückstand wird dann durch Lösen in Alkohol und partielles Fällen mit Wasser rein erhalten. Braune, mikroskopische Nadeln, welche aus zwei isomeren Modificationen bestehen. Die eine ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei  $166^\circ$ ; die andere ist schwer löslich und schmilzt bei  $175^\circ$ . — Die Sulfosäuren dieser Verbindungen scheinen sich aus ihnen durch Einwirkung von Schwefelsäure nicht darstellen zu lassen; sie werden aber leicht erhalten, wenn man die Sulfosäuren des Diazobenzols mit Naphthol zusammenbringt:

**Metazosulfobenzol- $\alpha$ -Naphthol**,  $C_6H_4(SO_3^3H)N^1 = NaC_{10}H_6 \cdot OH^4)$ . Aus seiner orangefarbenen, wässerigen Lösung durch Salzsäure abgeschieden, erhält man es in sehr kleinen, schwarzgrünen Blättchen, die, auf einem Uhrglase verrieben, im auffallenden Lichte goldgrün, im durchfallenden Lichte violett erscheinen. In heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich; ebenso verhält es sich gegen Alkohol. Von Aether wird es nicht aufgenommen. (Grieff<sup>5)</sup>).

**Parazosulfobenzol- $\alpha$ -Naphthol**,  $C_6H_4(SO_3^4H) \cdot N^1 = NaC_{10}H_6 \cdot OH$ , wird von A. Poirrier in Paris durch Einwirkung von Paradiazobenzol-sulfosäure auf  $\alpha$ -Naphthol fabrikmäßig dargestellt und als Orangé Nr. 1 in den Handel gebracht; Witt fabricirte denselben Körper in der Fabrik von

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 718. — 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1580. — 3) Ueber die Darstellung der beiden Naphthole s. Volley S. 369, 372. — 4) Grieff l. c. — 5) Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 2197.

Williams, Thomas und Dower in London, welche ihn als Tropäolin 000 Nr. 1 bezeichnet haben.

**Metazosulfobenzol- $\beta$ -Naphthol**,  $C_6H_4(SO_3^sH)N^1 = N\beta C_{10}H_6.OH$ .  
Durch Salzsäure wird es aus seinen Lösungen zunächst als braunrothes Del ab-  
geschieden, das erst nach einiger Zeit zu feinen Nadeln erstarrt. In Wasser und  
Alkohol ist es schon in der Kälte sehr leicht, in Aether dagegen sehr schwer löslich.  
Auf einem Uhrglase verrieben, zeigt es, wie das vorhergehende, goldgrünen Glanz,  
erscheint aber im durchfallenden Lichte roth.

**Saures Bariumsalz**,  $(C_{16}H_{11}N_2SO_4)_2Ba + 5H_2O$ , wird durch  
Behandeln einer heißen wässerigen Lösung der freien Säure mit Chlorbarium in  
Form gelbrother, goldglänzender Schuppen erhalten. Es ist selbst in kochendem  
Wasser nur sehr schwer löslich (Grieß l. c.).

**Parazosulfobenzol- $\beta$ -Naphthol**,  $C_6H_4(SO_3^4H)N^1 = N\beta C_{10}H_6.OH$ .  
Auch diesen Körper stellt A. Poirrier in Paris fabrikmäßig dar, und zwar durch  
Einwirkung von Paradiazobenzolsulfosäure auf  $\beta$ -Naphthol; er  
führt die Marke Drangé Nr. 2. Auch er wurde von Williams,  
Thomas und Dower, und zwar in der Form seines Natriumsalzes,  
 $C_6H_3(SO_3Na)N_2.C_{10}H_6OH$ , unter dem Namen Tropäolin 000 Nr. 2  
in den Handel gebracht. — Derselbe Farbstoff wird auch als Mandarin  
bezeichnet. — Ein als Rouge français bezeichneter Farbstoff ist nach einer  
Untersuchung von W. von Miller<sup>1)</sup> eine Mischung dieses Körpers mit  
Sulfoazonaphthalin- $\beta$ -Naphthol (s. u.).

Einer der zuletzt genannten Farbstoffe ist von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> ein-  
gehender untersucht worden, und zwar, wie Grieß annimmt, das Drangé  
Nr. 2, obwohl Hofmann den von ihm untersuchten Körper irrthümlich für  
eine isomere Verbindung, nämlich für das unten zu beschreibende Azobenzol-  
Sulfo- $\alpha$ -Naphthol, hielt.

Das Handelsproduct, welches Hofmann vorgelegen hat, bildete ein hell-  
roth gefärbtes, schwach krystallinisches Pulver, dessen Farbe an Jodquecksilber er-  
innerte. Es war das Natronsalz, dem nicht unerhebliche Mengen von Thonerde  
beigemischt waren. In siedendem Alkohol löste es sich mit tiefvioletter Farbe;  
mit concentrirter Salzsäure versetzt, schied die Lösung beim Erkalten die Säure in  
haarfeinen rothen Nadeln aus, denen hartnäckig eine Quantität Mineralsubstanz  
anhastete. Die letztere konnte nur durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol  
und Salzsäure entfernt werden.

Der reine Farbstoff stellt schön braunrothe Nadeln dar, welche sich in  
Wasser ziemlich leicht, noch leichter in Alkohol lösen, in Aether ist er unlöslich.  
Alkalien lösen ihn mit brauner Farbe; Säuren scheiden ihn aus dieser Lösung  
krystallinisch wieder aus. Die Flüssigkeit nimmt in diesem Falle eine tiefviolette  
Färbung an.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 268. — <sup>2)</sup> Ibid. 1877, 1378.

Das Silber Salz,  $C_{16}H_{11}AgN_2SO_4$ , wird auf Zusatz von Silbernitrat zu der wässrigen Lösung in schönen ziegelrothen Nadeln erhalten; fällt man die ammoniakalische Lösung, so entsteht ein braunrother, nicht krystallinischer Niederschlag.

Barium Salz,  $(C_{16}H_{11}N_2SO_4)_2Ba$ , und Calcium Salz werden ebenfalls durch doppelte Zersetzung als krystallinische Niederschläge erhalten.

Eine interessante und in gewisser Hinsicht wichtige Anwendung haben einige Oxy- und Amidoazoverbindungen als Indicatoren für die Alkalimetrie gefunden.

W. v. Miller<sup>1)</sup> wies zuerst darauf hin, daß das Tropäolin OO, phenylamidoazobenzolsulfosaures Kalium (s. o. S. 726) in wässriger Lösung seine gelbe Farbe durch Zusatz von Säuren in Carmoisinroth verwandelt. Dabei hat es vor dem Lackmus den Vorzug, daß es von Kohlensäure und sauren Carbonaten nicht verändert wird. Dieser Umstand erlaubt, die Normallösungen der Alkalisalzen durch solche von Natriumcarbonat zu ersetzen und die Titrirung der Alkalicarbonate in der Kälte vorzunehmen. Auch die neutralen Salze der schweren Metalle bringen keine Farbenveränderung hervor, was den Nachweis freier Säuren neben jenen Salzen ermöglicht. — Das Tropäolin OOO, Orydnaphthylazosulfosaure (s. o.), verhält sich gerade umgekehrt wie das vorige<sup>2)</sup>: es wird durch Kali carmoisinroth und ist ein höchst empfindliches Reagens auf Basen. — Lunge<sup>3)</sup> fand, daß das Tropäolin OO nicht nur gegen Kohlensäure, sondern auch gegen Schwefelwasserstoff unempfindlich ist. Auch eine weitere Anzahl von Azofarbstoffen sind gegen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff indifferent; am besten eignen sich, außer den genannten, Poirrier's Drangé Nr. 3 (s. o. S. 725) u.

**Azobenzol- $\alpha$ -Sulfoxyl-naphthol**,  $C_6H_5N = N\alpha C_{10}H_7(SO_3H)OH$ . Diesen Körper erhielt A. W. Hofmann<sup>4)</sup> durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf  $\alpha$ -naphtholsulfosaures Natrium. Die Reaction wurde herbeigeführt, indem die Lösung des  $\alpha$ -naphtholsulfosauren Natriums mit einer Lösung von Anilinnitrat und von Kaliumnitrit vermischt wurde. Es entstand sogleich ein tiefrother Niederschlag von starkem Färbevermögen. Er wurde in Ammoniak gelöst, wobei harzartige Materien zurückblieben, darauf mit Säure gefällt und mehrmals aus einer siedenden Mischung von Salzsäure und Alkohol umkrystallisirt. Der Körper bildet schöne, haarfeine Nadeln. — Das Silber Salz,  $C_{16}H_{11}AgN_2SO_4$ , ist schön krystallinisch und roth.

**Azobenzol- $\beta$ -Sulfonaphthol**,  $C_6H_5N = N\beta C_{10}H_7(SO_3H)OH$ , wird durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf eine alkalische Lösung von  $\beta$ -Naphtholsulfosaure erhalten und krystallisirt in rothbraunen Nadelchen von gold-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 461. — <sup>2)</sup> W. von Miller, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1878, 475. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1944. — <sup>4)</sup> Ibid. 1877, 1380.

grünem Flächenschimmer, welche in Alkohol und Wasser viel schwerer löslich sind, als das isomere Metazosulforylbenzol- $\beta$ -Naphtol (s. o.).

Saures Bariumsalz,  $(C_{16}H_{11}N_2SO_4)_2Ba$ , scheidet sich beim Versetzen einer verdünnten, heißen, wässerigen Lösung der Säure mit Chlorbarium in sehr kleinen, aus mikroskopischen Blättchen zusammengesetzten, gelbrothen Wäzchen ab, deren Löslichkeit selbst in heißem Wasser äußerst gering ist.

Mit einem der zuletzt beschriebenen Farbstoffe ist vielleicht das Tropäolin 0000 von Williams, Thomas und Dower identisch, ein Einwirkungsproduct des Diazobenzols auf eine „unter eigenthümlichen Verhältnissen gebildete Naphtolsulfosäure“. Seine Darstellung hat sich als zu kostspielig erwiesen und wurde daher wieder eingestellt; Witt<sup>1)</sup>.

Auf ähnliche Körper bezieht sich ferner ein Patent von Swan Lewin-stein<sup>2)</sup>, in welchem angegeben ist, daß die Orange-Farbstoffe, welche durch Einwirkung von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtolsulfosäure auf Diazobenzol oder dessen Homologe entstehen, aus einem rothen und einem orange Farbkörper bestehen. Durch Digeriren mit ammoniakalischem Holzgeist oder Spiritus, in welchem das Scharlachroth unlöslich ist, werden dieselben von einander getrennt. Die Lösung des Orange-Farbstoffs wird eingedampft. — Der einfachste der hier angeedeuteten Körper wird wahrscheinlich der Formel  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(SO_3H)OH$  entsprechen. (Siehe S. 897.)

**Nitroazobenzol-Naphtol**,  $C_6H_4(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ ,

**Nitroazotoluol-Naphtol**,  $C_7H_6(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ , und

**Nitroazoxylol-Naphtol**,  $C_8H_8(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ ,

lassen sich nach dem bereits mehrfach erwähnten Patent von Roussin und Poirrier<sup>3)</sup> darstellen, indem man in der Kälte zwei Lösungen auf einander einwirken läßt, von denen die erste ein Aequivalent des Diazoderivates des Nitranilins (Diazonitrobenzol), des Nitrotoluidins oder Nitroxyldins, die andere ein Aequivalent  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtol enthält, welchem die zur Auflösung nothwendige Menge Natrium zugesetzt ist. — Die so dargestellten Körper sind orangefarbene Farbstoffe, welche zwar in Wasser unlöslich sind, die aber durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure bei 150° in wasserlösliche Sulfosäuren übergeführt werden können. Diese letzteren werden auch erhalten, wenn man 1 Aequivalent der nitrirten Diazoverbindung mit 1 Aequivalent  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtolsulfosäure (erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure bei 170° auf Naphtol) in wässriger Lösung vermischt. Dem betreffenden Derivat des Nitroazobenzols kommt offenbar die Formel  $C_6H_4(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(SO_3H)OH$  zu.

**Azosulfobenzoësäure- $\alpha$ -Oxynaphtoësäure**,

$C_6H_3(SO_3H)(COOH) \cdot N_2 \cdot \alpha C_{10}H_5(COOH) \cdot OH$ ,

stellte Griefß<sup>4)</sup> dar durch Einwirkung von Diazosulfobenzoësäure<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 259. — <sup>2)</sup> Chem. Industrie, 1880, 60. — <sup>3)</sup> Chem. Industr. 1879, 292. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 2199. — <sup>5)</sup> Diese Diazosulfobenzoësäure wurde aus der von Griefß beschriebenen (Journ. f. prakt. Chem. V, 245) schwerlöslichen Amidosulfobenzoësäure dargestellt.

auf eine alkalische Lösung der von Eller<sup>1)</sup> beschriebenen  $\alpha$ -Drynaphthoësäure. Sie krystallisirt in mikroskopischen Nadeln und Blättchen von brauner Farbe und bronzefarbigem Flächenschimmer, die sich in heißem Wasser schwer, noch schwerer in kaltem lösen.

Von ganz besonderer technischer Wichtigkeit sind in allerneuester Zeit diejenigen Diazoverbindungen geworden, welche sich von den Disulfosäuren des  $\beta$ -Naphthols ableiten. Es sind rothe, braune und gelbe Farbstoffe, welche in der Fabrik von Meister, Lucius und Brünig entdeckt wurden und deren Darstellung von dieser Firma patentirt worden ist<sup>2)</sup>.

Einige der nach ihrem Verfahren erzeugten Verbindungen sind in kurzer Zeit zu allgemeiner Anerkennung gelangt, so daß ihre Herstellung bald auch von anderen Fabriken in die Hand genommen wurde. In Deutschland, wo die Erfindung durch das Patent geschützt ist, wurde die Berechtigung hierzu durch Vertrag erworben; in der patentlosen Schweiz hat sich die dortige Industrie einfach des neuen wichtigen Fabrikationszweiges bemächtigt. — Vor allem sind es die rothen Farbstoffe dieser Classe, welche sich durch Schönheit und Widerstandsfähigkeit der Färbungen auszeichnen, und welche vielleicht berufen sind, die Cochenille in der Wollen- und Tuchfärberei zu ersetzen. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß sie, falls diese Erwartungen sich bestätigen sollten, zugleich eine höchst erwünschte Verwendung für das so massenhaft zur Verfügung stehende Naphthalin abgeben würden.

Wir geben die Darstellung dieser Körper im Zusammenhange nach den Angaben der Patentbeschreibung.

Bei der energischen Einwirkung von Schwefelsäure auf  $\beta$ -Naphthol entstehen zwei isomere Disulfosäuren, welche sich durch das verschiedene Verhalten ihrer Natronsalze gegen Spiritus von einander trennen lassen. Das eine von ihnen giebt mit Diazokörpern Farbstoffe von rother, das andere solche von gelber Nuance.

### 1. Darstellung und Trennung der Disulfosäuren.

Es werden z. B. 10 kg  $\beta$ -Naphthol mit 30 kg englischer Schwefelsäure 12 Stunden auf 100 bis 110° erhitzt. Von den gebildeten Disulfosäuren werden die Natronsalze dargestellt — jedenfalls durch Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit Kalk, Abscheidung des gebildeten Gypses und Zersetzung der sulfosauren Calciumsalze durch Natriumcarbonat — und getrocknet. Das Gemenge der beiden isomeren  $\beta$ -naphtholdisulfosauren Natronsalze wird mit 3 bis 4 Theilen Spiritus von 80 bis 90° Tralles digerirt, das unlösliche Salz, als Salz R. bezeichnet, abfiltrirt und getrocknet. Das gelöste Salz G wird eingedampft und getrocknet. Während nun Salz R die rothen Nuancen liefert,

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 152, 275. — <sup>2)</sup> D. R. P. Nr. 3229 vom 24. April 1878. Chem. Industr. 1878, 410.

erhält man mit Salz G gelbe, und man kann somit beliebige durch die entsprechenden Diazoverbindungen bestimmte Farbentöne erzielen.

## 2. Darstellung der Farbstoffe.

**I. Ponceau R**,  $C_6H_3(CH_3)_2N=N\beta C_{10}H_4(SO_3H)_2OH$  <sup>1)</sup>. Es werden z. B. 6,5 kg Xylidin in 12 kg Salzsäure von 20° B. und 100 kg Wasser gelöst und zu dieser Lösung unter Abkühlen 4,5 kg salpetrigsaures Kalium von 100 Procent hinzugesetzt. Die Lösung des auf diese Weise entstandenen Diazoxylchlorids wird nun in eine Lösung von 20 kg disulfosaurem Salz R in 200 kg Wasser und 10 kg Salmiakgeist von 10 Procent gegossen, wobei sich der Farbstoff als hellrothe Paste abscheidet. Derselbe wird durch Wiederauflösen und Fällen mit Salz rein erhalten und getrocknet als Natron- oder Kalisalz in den Handel gebracht. Er bildet ein hellrothes Pulver, färbt Seide und Wolle wie Cochenille und ist ebenso wasch- und lichtecht wie diese.

**II. Ponceau R R**,  $C_6H_2(C_2H_5)(CH_3)_2N=N\beta C_{10}H_4(SO_3H)_2OH$ . Durch Anwendung des Amidoäthylxylols in gleicher Weise wie oben an Stelle des Xylidins erhält man einen Farbstoff, der Seide und Wolle schöner, rother und ebenso echt wie Cochenille färbt <sup>2)</sup>.

**III. Bordeaux R**,  $C_{10}H_7N=N\beta C_{10}H_4(SO_3H)_2OH$ . Durch Ersetzung des Xylidins in obengenanntem Verfahren durch Naphthylamin erhält man einen Farbstoff, der ein sattes durch seine große Beständigkeit ausgezeichnetes Bordeauxroth liefert.

**IV. Orangegelb**,  $C_6H_5N=N\beta C_{10}H_4(SO_3H)_2OH$ . 5 Thle. Anilin werden, wie angegeben, in die Diazoverbindung übergeführt, und diese läßt man auf 20 Thle. Salz G in 200 Thln. Wasser und 10 Thln. Salmiakgeist einwirken. Hierbei entsteht ein gelber Farbstoff, der etwas rother wie Phosphin färbt und dabei vollständig echt ist.

<sup>1)</sup> Wir geben für diesen und die folgenden Farbstoffe der Uebersichtlichkeit wegen die Formeln, welche ihnen nach ihrer Bereitungsweise wahrscheinlich zukommen, obwohl sie bisher noch nicht belegt sind.

<sup>2)</sup> Dies ist wohl das erste Mal, daß ein Derivat eines äthylirten Kohlenwasserstoffes in der Farbentechnik Verwendung findet. Daß es bisher nicht geschehen, hat einfach seinen Grund in der Thatfache, daß diese Kohlenwasserstoffe im Steinkohlentheer nicht vorkommen. Offenbar sind es die ausgezeichneten Eigenschaften der aus dem Amidoäthylxylol zu erhaltenden Farbstoffe, welche veranlaßten, gerade diese Base zum Ausgangspunkte der Fabrikation zu wählen. Ihre Darstellung beruht vielleicht auf „Atomwanderung im Molekül“: Darstellung von Äthylxylidin,  $C_6H_3(CH_3)_2NHC_2H_5$ , und Umlagerung des letzteren zu  $C_6H_2(C_2H_5)(CH_3)_2 \cdot NH_2$  durch Einwirkung der Wärme (s. S. 604).

V. **Bordeaux G**,  $C_{10}H_7N = N\beta C_{10}H_4(SO_3H)_2OH$ . Wenn man in Verfahren IV. das Anilin durch Naphthylamin ersetzt, so entsteht ein Farbstoff, der ein gelberes Bordeaux liefert als III.

VI. **Ponceau G**,  $C_6H_2(C_2H_5)(CH_3)_2N = N\beta C_{10}H_4(SO_3H)_2OH$ . Wenn man in IV. das Anilin durch Amidoäthylxyhol ersetzt, so entsteht ein Farbstoff, welcher gelbponceau färbt.

**Parazosulfoxybenzol- $\beta$ -Naphtholsulfosäure**,  $C_6H_4(SO_3^4H)N^1 = N\beta C_{10}H_5(SO_3H)OH$ . Diese Verbindung ist dem Orange gelb von Meister, Lucius und Brüning isomer und unterscheidet sich von diesem nur dadurch, daß in ihr die beiden Sulfogruppen auf beide Componenten vertheilt sind, während in dem „Orange“ beide im Naphtholreste stecken. Der Körper wurde von Griefß<sup>1)</sup> erhalten durch Eintragen von Paradiazobenzolsulfosäure in eine alkalische Lösung von  $\beta$ -Naphtholsulfosäure. Nach einiger Zeit wird mit Essigsäure angesäuert und kochend heiß mit Chlorbarium versetzt. Das beim Erkalten sich abscheidende Bariumsalz wird durch Umkrystallisiren gereinigt und mit einer quantitativen Menge Schwefelsäure zersetzt. Beim Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade hinterbleibt die Säure als gelbrothe krystallinische Masse, die in Alkohol und Wasser in jedem Verhältnisse löslich ist.

**Saures Bariumsalz**,  $C_{16}H_{10}N_2S_2O_7Ba + 7\frac{1}{2}H_2O$ , krystallisirt in tief orangerothern mikroskopischen Nadeln, welche sich sehr schwer in kaltem und schwer in heißem Wasser lösen.

**Oxyazonaphthalin**,  $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . Die Darstellung der beiden isomeren Derivate des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthols und des Naphthylamins ( $\alpha$ -), welchen diese Formel zukommt, sowie einer ganzen Reihe von Substitutionsproducten derselben ist der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen patentirt worden<sup>2)</sup>. Naphthylamin wird durch salpetrige Säure in seine Diazoverbindung übergeführt und gleiche Moleküle des erhaltenen Diazokörpers und eines der beiden isomeren Naphthole werden der gegenseitigen Einwirkung unterworfen. Zweckmäßig verfährt man in der Weise, daß man in die aus salzsaurem Naphthylamin und Natriumnitrit bereitete Auflösung des Diazonaphthalinchlorids eine kalte und verdünnte alkalische Auflösung des Naphthols nach und nach einträgt, bis die sofort eintretende Fällung nicht mehr zunimmt. Bis zum Schluß der Operation erhält man die Flüssigkeit alkalisch, dann säuert man schwach an und filtrirt das dadurch ausgefällte Oxyazonaphthalin ab.

Nach dem Waschen und Trocknen wird der Niederschlag durch Erwärmen mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure von 80 Procent Anhydridgehalt auf dem Wasserbade in die Sulfosäure übergeführt. Nach beendigter Einwirkung löst sich die Mischung klar in Wasser. — Man wandelt die Sulfosäure in ihr Natriumsalz um, das man durch Abdampfen in fester Form erhält.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 2198. — <sup>2)</sup> D. P. 5411. 12. März 1878. Chem. Industr. 1878, 240.

**Azonaphthalin-Sulfonaphthol**,  $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot (SO_3H)OH$ , und

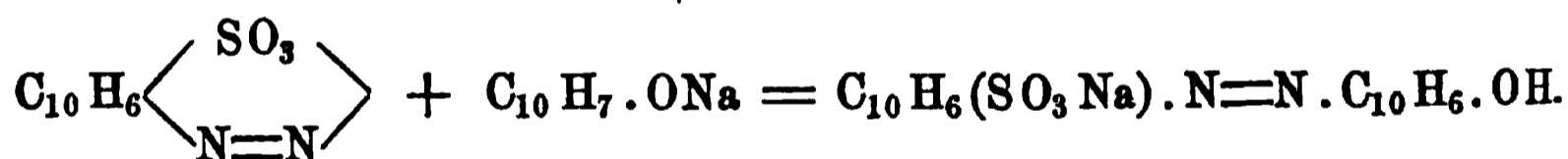
**Azonaphthalin-Disulfonaphthol**,  $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_4(SO_3H)_2 \cdot OH$ .  
Eine Mischung dieser beiden Körper stellt die Badische Anilin- und Sodafabrik dar durch Einwirkung von Diazonaphthalinchlorid auf eine kalte und stark alkalische Lösung der „Naphtholsulfosäuren“. Unter letzterer Bezeichnung ist das Gemisch von Mono- und Disulfosäuren zu verstehen, welches sich durch mehrstündiges Erwärmen der Naphthole mit Schwefelsäure auf ungefähr  $100^\circ$  bildet. — Eine dieser Verbindungen ist offenbar identisch mit dem Bordeaux R, eine andere mit dem Bordeaux G von Meister, Lucius und Brüning. Nach den Thatsachen, welche aus dem Patente dieser Firma hervorgehen, können in dem Producte des soeben beschriebenen Verfahrens mindestens drei verschiedene Verbindungen — 1 Mono- und 2 Disulfonazonaphthaline — enthalten sein.

**Sulfoazonaphthalin-Naphthole**,  $C_{10}H_6(SO_3H) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ .

**Sulfoazonaphthalin- $\beta$ -Naphthol**. Dieser schöne rothe Farbstoff wurde zuerst von Caro durch Einwirkung der von Clève beschriebenen

Diazonaphthionsäure,  $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{c} SO_3 \\ N=N \end{array} \right\rangle$  (s. u.) auf  $\beta$ -Naphthol dar-

gestellt, und wird von der Badischen Anilin- und Sodafabrik seit einigen Jahren unter dem Namen Echthroth in den Handel gebracht. — Ferner besteht ein als Rouge français bezeichneter Farbstoff nach einer Untersuchung von W. v. Miller <sup>1)</sup> aus einer Mischung von Sulfoazonaphthalin- $\beta$ -Naphthol mit Sulfoazobenzol- $\beta$ -Naphthol (s. d.). Die Bildung des Sulfoazonaphthalin- $\beta$ -Naphthols erfolgt nach der Gleichung:



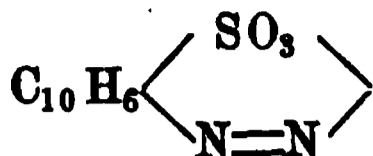
Das Sulfoazonaphthalin- $\beta$ -Naphthol wurde von P. Griess in seiner oft citirten Abhandlung <sup>2)</sup> beschrieben. Es ist schon in kaltem Alkohol mit blutrother Farbe sehr leicht löslich und scheidet sich aus der zum Kochen erhitzten Lösung auf Zusatz von Salzsäure in kleinen, rothbraunen Nadelchen aus, die beim Zerreiben ein blutrothes Pulver liefern. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, in heißem ziemlich leicht, dagegen fast unlöslich in Aether. Es ist geschmacklos und zerfällt sich beim Erhitzen in einer Probirrohre unter Hinterlassung einer sehr schwer verbrennlichen Kohle.

Saures Bariumsalz,  $(C_{20}H_{13}N_2SO_4)_2Ba$ , wird beim Versetzen der ziemlich concentrirten, heißen, wässerigen Lösung der freien Säure mit Chlorbarium als braunrother aus mikroskopischen Nadelchen bestehender Niederschlag erhalten.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 268. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 2199.



## Diazonaphthionsäure, Diazonaphthalinsulfosäure,



entspricht, wie die Formel zeigt, den Diazobenzolsulfosäuren (s. Amidoazoverbindungen). Sie wurde von Clève<sup>1)</sup> erhalten durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Naphthylaminsulfosäure.

Sie bildet ein gelbliches, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, welches durch Hitze und heftigen Stoß detonirt. Mit Salzsäure erhitzt, geht sie in Chlornaphthalinsulfosäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}(\text{SO}_3\text{H})$ , über.

Die zur Bereitung der Diazonaphthalinsulfosäure dienende Naphthylamin-sulfosäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \diagup \text{SO}_3\text{H} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ , stellten Schmidt und Schaal<sup>2)</sup> dar durch

Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Naphthylamin unter vorsichtigem Erwärmen. Durch Verdünnen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus heißem Wasser wird die Säure in kleinen, glänzenden Nadeln von der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3\text{H})\text{NH}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  erhalten. In kaltem Wasser ist sie nur schwer löslich, etwas leichter in heißem. Die freie Säure und ihre Salze zeigen selbst in den verdünntesten Lösungen lebhaftes Fluorescenz. Die Salze sind durch schöne Krystallform charakterisirt. — Die auf die angegebene Weise dargestellte Naphthylamin-sulfosäure ist mit der Naphthionsäure identisch, welche Piria durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammonium auf Nitronaphthalin erhalten hat. Eine isomere Naphthylamin-sulfosäure bildet sich gleichzeitig mit der hier beschriebenen bei der Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf Naphthylamin. Sie findet sich in den Mutterlauge von der Bereitung jener; ihre Salze sind leichter löslich und weniger gut krystallisirbar.

Eine dritte Isomere entsteht durch Reduction der von Laurent dargestellten Nitronaphthalinsulfosäure. Auch hier scheinen zwei Isomere, eine leicht- und eine schwerlösliche, zu entstehen (s. u.), so daß also im Ganzen 4 Naphthylamin-sulfosäuren existiren würden.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik beschreibt in dem schon angeführten Patente<sup>3)</sup> auch die Darstellung verschiedener Farbstoffe, welche nach ihrer Bildungsweise dieselbe Zusammensetzung haben dürften, wie das Sulfoazonaphthalin-Naphtol. Die Sulfosäuren des Naphthylamins (wir sahen soeben, daß hier verschiedene Isomere bekannt sind) werden in Diazoverbindungen übergeführt, und zu gleichen Molekülen mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtol combinirt.

Die entstehenden Sulfosäuren sind sehr schwer löslich. Die besten Resultate hinsichtlich der Qualität des erzeugten Farbstoffes werden mit  $\beta$ -Naphtol und Naphthionsäure oder der schwerlöslichen Naphthylamin-sulfosäure erzielt, wodurch also der eben näher beschriebene Körper (Echthroth) erzeugt wird.

Als Beispiel werden die folgenden Einzelheiten angegeben:

1) Jahresber. d. Chemie 1876, 676. — 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 1367. —

3) Chem. Industr. 1879, 240.

1 Thl. Nitronaphthalin wird in ein Gemisch von 2 Thln. concentrirter und 1 Thl. rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydridgehalt eingetragen, die entstandene Lösung bis zur vollständigen Umwandlung in Sulfosäure auf dem Wasserbade erwärmt. Die mit 10 Thln. Wasser verdünnte Lösung der Nitronaphthalinsulfosäure wird durch Eisen reducirt und die Mischung der entstandenen Naphthylaminsulfosäuren durch Uebersättigen mit Kalkmilch und Filtriren in die Kalksalze übergeführt. Aus den durch Eindampfen concentrirten Lösungen wird die schwerlösliche Modification der Naphthylaminsulfosäure durch Salzsäure abgeschieden und von der leicht löslichen Sulfosäure durch Filtration getrennt.

Die schwerlösliche Säure wird durch Natriumnitrit in die gleichfalls schwerlösliche Diazoverbindung übergeführt und letztere in kleinen Antheilen in eine kalte und bis zum Schluß der Operation alkalisch zu haltende  $\beta$ -Naphtholösung eingetragen, bis sich keine fernere Zunahme des Farbstoffniederschlages zeigt.

Das sich krystallinisch abscheidende, dunkel rothbraune Natronsalz der  $\beta$ -Dyazonaphthalinsulfosäure wird filtrirt, gewaschen und getrocknet.

In derselben Weise verfährt man bei der Verwendung der schwerlöslichen Naphthylaminsulfosäure, welche man durch mehrstündiges Erwärmen von 1 Thl. Naphthylamin mit 3 Thln. rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydridgehalt bei 70 bis 80° darstellt und durch Eintragen in 20 Thle. Wasser und Filtriren von der gleichzeitig entstehenden leicht löslichen Sulfosäure getrennt erhalten kann.

Bei der Verarbeitung der leicht löslichen Naphthylaminsulfosäuren entstehen die leicht löslichen Alkalisalze der entsprechenden Farbstoffsäuren. Zur Abscheidung des Farbstoffes in fester Form fällt man in diesem Falle die Lösungen durch Kochsalz oder übersättigt sie mit Salzsäure und führt die sich abscheidende Sulfosäure in Natriumsalz über.

#### Sulfoazonaphthalin - Sulfonaphthole,



Auch diese Farbstoffe, welche mit den Azonaphthalin-Disulfonaphtholen (s. o.) isomer sind, hat die Badische Anilin- und Sodafabrik in ihre Patentbeschreibung (l. c.) aufgenommen. Die Naphthylaminsulfosäuren werden diazotirt und mit gleichen Molekülen der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtholsulfosäuren in alkalischer Lösung combinirt.

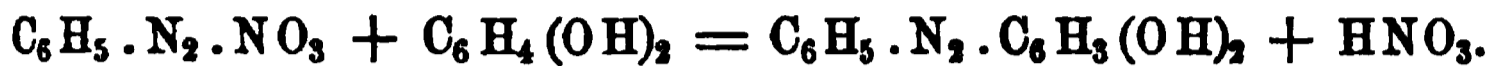
**Nitroazonaphthalin-Naphthole**,  $C_{10}H_6(NO_2)N_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot OH$ . Die Darstellung dieser und ähnlicher Körper aus der Diazoverbindung des Nitronaphthylamins ist in das Patent von Roussin und Poirrier (s. o.)<sup>1)</sup> eingegriffen. Es sind Orange-Farbstoffe.

#### Dioxyazoförper.

**Dioxyazobenzol, Azobenzol-Resorcin**,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ , der einfachste Vertreter der Dioxyazoverbindungen und wohl auch der erste, welcher

<sup>1)</sup> Chem. Industrie 1879, 292.

dargestellt worden ist. Er kann als das saure Analogon des Chrysoïdins (Diamidoazobenzol) bezeichnet werden. Seine Bildung wurde zuerst von Baeyer und Jäger<sup>1)</sup> beobachtet, welche fanden, daß sich salpetersaures Diazobenzol mit Resorcin vereinigt, wenn man eine verdünnte Lösung des ersteren mit einem Ueberschuß des letzteren versetzt und darauf verdünnte Kalilauge hinzufügt. Säuren fällen dann einen schön rothen Niederschlag, welcher aus Aether in dunkelrothen Nadeln krystallisirt. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Typke<sup>2)</sup>, welcher die Reaction später genauer untersuchte, fand, daß sich dabei zwei isomere Körper von analoger Constitution bilden. Die Scheidung kann durch kalten Alkohol bewirkt werden, worin der eine von beiden löslicher ist, als der andere. Typke bezeichnet die leichter lösliche Verbindung mit dem Zeichen  $\alpha$ ; die schwerer lösliche mit  $\beta$ .

$\alpha$ -Dioxyazobenzol bildet den Hauptbestandtheil des Reactionproductes. Es schmilzt bei  $161^\circ$ , ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform und Benzol, ganz unlöslich in Wasser. Aus seiner alkoholischen Lösung wird es durch Wasser in prachtvollen kleinen rothen Krystallnadeln gefällt. In verdünnten Alkalien löst es sich mit schön gelbrother Farbe und wird durch Säuren wieder gefällt. — Die essigsäure Lösung, mit überschüssigem Brom versetzt, erstarrt in wenigen Augenblicken zu einem rothen Krystallbrei von Tribrom- $\alpha$ -Dioxyazobenzol,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Br}_3\text{N}_2(\text{OH})_2$ . (Schmelzpunkt  $186^\circ$ .)

$\beta$ -Dioxyazobenzol ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leicht dagegen in heißem, woraus es beim Erkalten in ganz kleinen, feinen, dunkelrothen Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkt  $215^\circ$ . Verhält sich gegen Alkalien und Säuren wie die  $\alpha$ -Verbindung.

Parazosulfobenzol-Resorcin<sup>3)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\overset{4}{\overset{1}{\text{N}}} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ . Zur Darstellung dieser Verbindung läßt man Paradiazobenzolsulfosäure auf eine alkalische Lösung von Resorcin einwirken. Die alkalische Flüssigkeit wird nach kurzem Stehen mit Essigsäure versetzt, wodurch sich beim Erkalten das saure Kaliumsalz der Säure abscheidet; dies wird durch Umkrystallisiren gereinigt und durch Zusatz eines großen Ueberschusses starker Salzsäure zu seiner wässerigen Lösung die Säure in Freiheit gesetzt. Durch verdünnte Salzsäure kann das Salz nicht zerlegt werden. — Dieselbe Verbindung erhielt Witt<sup>4)</sup>, indem er das von Baeyer und Jäger aus salpetersaurem Diazobenzol und Resorcin dargestellte Dioxyazobenzol (s. o.) mit Schwefelsäure behandelte. Das Kaliumsalz (s. u.) wird von der Firma Williams, Thomas und Dower in London als Tropäolin R in den Handel gebracht.

Die freie Säure krystallisirt in spitzen, rhombischen, oft nabelförmig verlängerten Blättchen, die im auffallenden Lichte stahlblau, im durchfallenden rubinroth erscheinen. Sie ist in heißem Wasser schwer, in Alkohol und kaltem Wasser sehr

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1875, 148. — <sup>2)</sup> Ibid. 1877, 1576. — <sup>3)</sup> Grieb, l. c. —

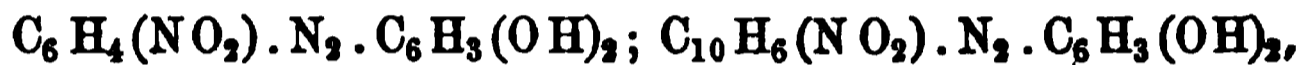
<sup>4)</sup> Privatmittheilung an P. Grieb; s. die oben citirte Abhandlung von Grieb.

schwer, in Aether fast unlöslich. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird sie zersetzt. — Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure zerfällt sie in Sulfanilsäure und Amidoresorcin.

Saures Kaliumsalz,  $C_{12}H_9N_2SO_5K$ , krystallisirt in rothgelben, rhombischen oder sechseckigen Blättchen, welche in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem dagegen schwer löslich sind. Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Salzsäure gefällt.

**Metaazosulfobenzol-Resorcin**,  $C_6H_4(SO_3H) \cdot N = N \cdot C_6H_3(OH)_2$ , isomer dem vorigen (Grieß l. c.), krystallisirt in feinen, gelbrothen Nadeln, die in heißem und kaltem Wasser etwas leichter löslich als die vorhergehende Verbindung, aber wie diese in Aether unlöslich sind. — Das saure Kaliumsalz bildet in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwerlösliche, hygroskopische Nadeln.

Das Metaazosulfoxylobenzol-Resorcin wird durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Metaamidobenzolsulfosäure und Amidoresorcin gespalten. Verbindungen des Resorcins mit nitrirten Azokörpern, z. B.

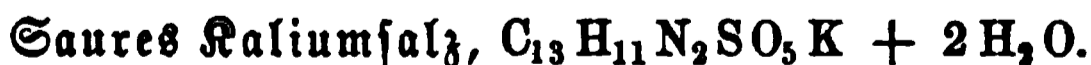


und andere sind als Orangefarbstoffe in dem Patente von Roussin und Boirrier aufgeführt (s. o. Azonitrobenzolphénol).

**Azobenzol-Orcin**,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_7H_5(OH)_2$  <sup>1)</sup>. Dieser Körper scheidet sich bei mehrstündigem Stehen einer gemischten wässerigen Lösung von salpetersaurem Diazobenzol und Orcin als ein schön rother Niederschlag aus, welcher durch Waschen mit Wasser und ein- oder zweimaliges Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser rein erhalten wird. Er schmilzt bei 183°, löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform und in Alkalien; aus der letzteren Lösung wird er durch Säuren wieder abgeschieden. Am schönsten krystallisirt er beim Verdunsten einer Lösung in Essigäther und Eisessig. — Er besitzt ein starkes Färbevermögen.

Dibromazobenzol-Orcin,  $C_{13}H_8Br_2N_2(OH)_2$ , bildet sich weniger leicht als das Bromderivat der entsprechenden Resorcinderbindung und ist ziemlich leicht zersetzbar. Am besten gelingt die Bromirung in alkoholischer Lösung durch Bromwasser. Die Behandlung mit letzterem muß mehrfach wiederholt werden, bis der Schmelzpunkt constant ist. Die Verbindung löst sich in Alkohol, Aether und verdünnten Alkalien mit tiefer Orangefarbe; Wasser fällt sie aus alkoholischer Lösung in mikroskopischen Nadeln. — Schmelzpunkt 183°.

**Parazosulfobenzol-Orcin** <sup>2)</sup>,  $C_6H_4(SO_3H) \cdot N = N \cdot C_7H_5(OH)_2$ , krystallisirt in kleinen gelbrothen Nadeln, die in heißem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer löslich sind.



**Azosulfoxylo-Resorcin**,  $C_8H_8(SO_3H) \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ , bildet nach Grieß (l. c.) feine, gelbrothe Nadeln, die sich schwer in heißem, sehr schwer in

<sup>1)</sup> Typpke, Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1579. — <sup>2)</sup> Grieß, l. c.

kaltem Wasser lösen, dagegen in Aether unlöslich sind. Von Alkohol werden sie leichter als von Wasser aufgenommen.

**Azodibromsulfoxybenzol-Dioxynaphthalin**,  $C_6H_2Br_2(SO_3H)N = N \cdot C_{10}H_5(OH)_2$ , entsteht durch Einwirkung von Diazobrombenzolsulfosäure<sup>1)</sup> auf Dioxynaphthalin,  $C_{10}H_6(OH)_2$ . Aus kochendem Wasser, worin dasselbe ziemlich leicht mit gelber Farbe löslich ist, wird es auf Zusatz von Salzsäure in violettbraunen, mikroskopischen Nadelchen abgeschieden (G r i e ß).

**Azonaphthalin-Dioxynaphthalin**,  $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(OH)_2$ . Die Darstellung dieses Körpers und seiner Sulfosäuren:  $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_4(SO_3H)(OH)_2$ ;  $C_{10}H_7N_2C_{10}H_3(SO_3H)_2(OH)_2$ ;  $C_{10}H_6(SO_3H)N_2C_{10}H_5(OH)_2$  und  $C_{10}H_6(SO_3H)N_2C_{10}H_4(SO_3H)(OH)_2$ , geschieht nach der Patentbeschreibung der Badischen Anilin- und Sodafabrik ganz in gleicher Weise wie die Bereitung der entsprechenden Verbindungen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthols (s. o. Oxazonaphthalin ff.), wenn man diese Körper durch das Dioxynaphthalin ersetzt. Sie besitzen denselben Farbstoffcharakter wie die entsprechenden Naphtholderivate.

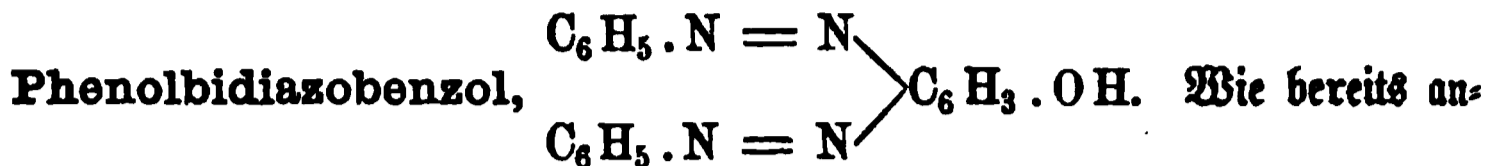
### Trioxazoförper.

**Azobenzol-Pyrogallol**,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(OH)_3$ . Zur Darstellung dieses Körpers versetzt man nach Stebbins<sup>2)</sup> eine alkalische Lösung von 1 Mol. Pyrogallussäure mit 1 Mol. salpetersaurem Diazobenzol. Die Lösung färbt sich ziegelroth und setzt nach einigem Stehen ein rothes Pulver ab, welches filtrirt, gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt wird. Kleine rothe Nadeln, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Nitrobenzol und Eisessig. Färbt Seide und Wolle orangegelb.

**Parazosulfobenzol-Phloroglucin**,  $C_6H_4(SO_3H)N = NC_6H_2(OH)_3$ . Auch diese Verbindung ist von Stebbins<sup>3)</sup> dargestellt worden durch Eintragen von Paradiazobenzolsulfosäure in eine alkalische Lösung von Phloroglucin (erhalten durch Schmelzen von Resorcin mit Natrium). Der sofort gebildete Niederschlag wird in heißem Wasser gelöst und mit Kochsalz als Natriumsalz wieder niedergeschlagen. — Das Natriumsalz,  $C_6H_4(SO_3Na)N_2 \cdot C_6H_2(OH)_3$ , ist in Wasser leicht, in Alkohol weniger löslich. Aus heißem Wasser krystallisirt es in gelben Blättchen. Wird seine gesättigte Lösung mit einem Ueberschuß an Salzsäure versetzt, so erhält man die freie Säure in schönen, gelben Blättchen mit starkem metallischen Glanz.

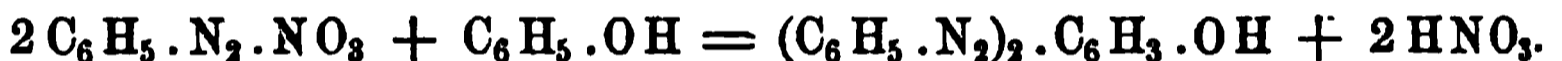
1) R. Schmitt, Liebig's Annalen 120, 156. — 2) Ber. d. d. Chem. Ges. 1880, 44. — 3) Ibid. 1880, 716.

## Complicirtere Orhazoverbindungen.

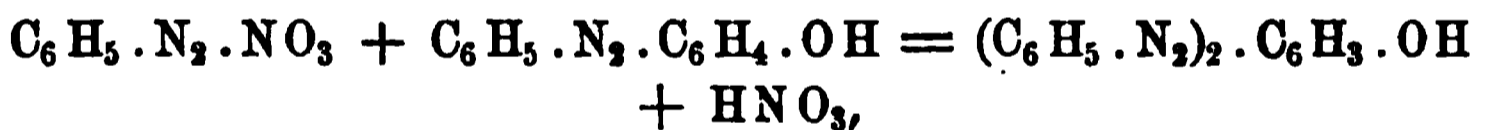


geführt (s. Orhazobenzol) erhielt P. Griess<sup>1)</sup> das Phenolbidiazobenzol neben Phenoldiazobenzol durch Behandlung — mehrtägige Digestion — von salpetersaurem Diazobenzol mit Bariumcarbonat. Die Zersetzung findet unter schwacher Gasentwicklung statt. Zur Trennung vom Phenoldiazobenzol (Orhazobenzol) wird die abgetrennte Masse durch Salzsäure zunächst vom Bariumcarbonat befreit, darauf mit wenig kaltem Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung verdampft, und aus dem Rückstand mit Ammoniak das Orhazobenzol aufgenommen. Das rückständige, in kaltem Alkohol schwerlösliche Phenolbidiazobenzol wird in verdünnter Kalilauge aufgelöst (wobei eine amorphe braune Substanz zurückbleibt), aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure gefällt und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Diese Bildungsweise des Phenolbidiazobenzols erklärt sich leicht, wenn man die leichte Zersetzbarkeit des Diazobenzols unter Bildung von Phenol berücksichtigt. Durch Vereinigung von 1 Mol. Phenol mit 1 Mol. Diazobenzol entsteht dann Orhazobenzol; durch Verbindung von 1 Mol. Phenol mit 2 Mol. Diazobenzol aber bildet sich das Phenolbidiazobenzol:



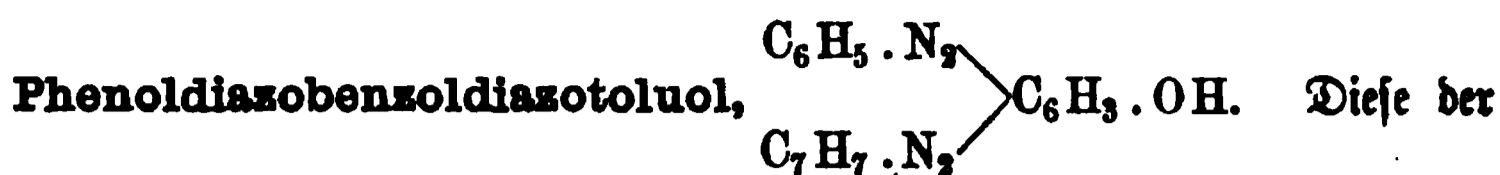
Es war daher zu erwarten, daß der Körper sich auch durch Vereinigung von Orhazobenzol und Diazobenzol bilden würde:



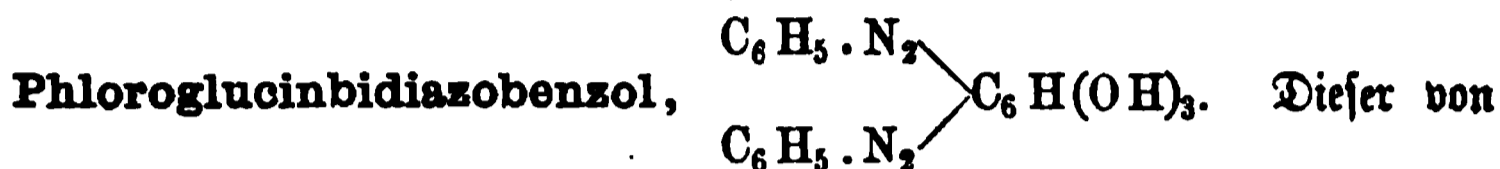
und in der That gelang es vor Kurzem P. Griess<sup>2)</sup>, diese Synthese zu verwirklichen. Versetzt man die Lösung von Orhazobenzol in Kalilauge mit wässrigem salpetersaurem Diazobenzol, so entsteht sofort ein braunrother Niederschlag, welcher fast vollständig aus Phenolbidiazobenzol besteht und nur durch Krystallisation aus heißem Alkohol gereinigt zu werden braucht.

Das Phenolbidiazobenzol krystallisirt aus heißem Alkohol in rothbraunen, metallisch glänzenden Blättchen oder Nadeln. Es schmilzt bei 131°. — Von Ammoniak wird es nur schwer, von wässrigen kohlensauren Alkalien und verdünnten Säuren nicht aufgenommen, dagegen ist es in Kalilauge löslich und wird durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Kalte, concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure lösen es mit rother Farbe; beim Kochen damit — mit Salpetersäure schon in der Kälte — tritt Zersetzung ein. — Schon bei der ersten Beschreibung des Phenolbidiazobenzols im Jahre 1866 wies P. Griess darauf hin, daß dasselbe als gelbrother Farbstoff Verwendung finden könnte.

<sup>1)</sup> Siebig's Annalen 137, 85. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 627.

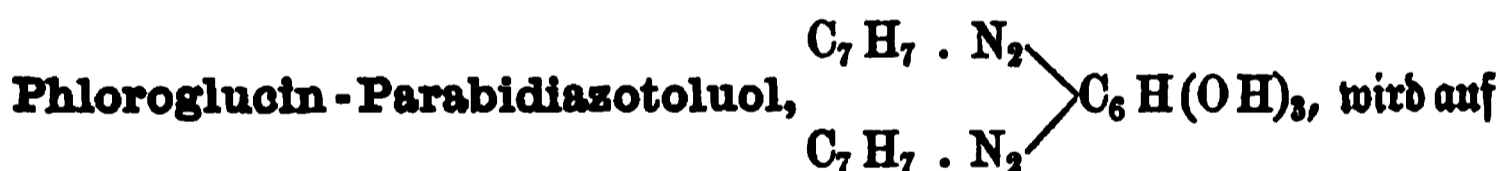


vorigen homologe Verbindung erhielt Griefß (l. c.) auf ganz analoge Weise, wie jene durch Vermischen einer Lösung von Orhazobenzol in Kalilauge mit 1 Mol. salpetersaurem Parabidiazotoluol. Die Erscheinungen sind genau dieselben wie die bei der Darstellung des Phenolbidiazobenzols, auch die Eigenschaften der Verbindung gleichen ganz denen des genannten Körpers, nur liegt der Schmelzpunkt des Phenoldiazobenzoldiazotoluols bei 110°.



Wefelsky und Benedikt<sup>1)</sup> entdeckte Körper entsteht durch Einwirkung von Phloroglucin auf die Lösung eines Diazobenzolsalzes. Man kann auch stark verdünnte Lösungen von 1 Mol. Phloroglucin, 2 Mol. salpetersaurem Anilin und 2 Mol. salpetrigsaurem Kalium vermischen. Die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich nach kurzer Zeit durch Ausscheidung eines schön rothen Körpers, der sich als amorpher Niederschlag zu Boden setzt. Durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure, Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Körper in mikroskopischen Krystallen erhalten. — Am schönsten erhält man die Verbindung durch Wechselwirkung warmer alkoholischer Phloroglucin- (1 Mol.) und Diazoamidobenzollösungen (2 Mol.). Die Flüssigkeit färbt sich rasch blutroth und geseht beim Erkalten zu einem Haufwerk von Krystallen, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol rein sind.

Der Farbstoff bildet mikroskopische Blättchen, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit rubinrother Farbe unverändert lösen.



gleiche Weise erhalten wie die vorige Verbindung und unterscheidet sich von dieser nur durch eine lebhafter rothe Farbe und die Fähigkeit, in langen, feinen Nadeln zu krystallisiren. In concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe löslich. Der Körper hat ein starkes Färbevermögen für Wolle und Seide; er giebt, je nach der Dauer des Ausfärbens, gelbe bis zinnoberrothe Töne.

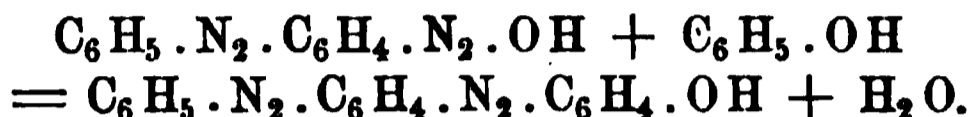
Eine andere Classe complicirterer Orhazoverbindungen ist von Caro entdeckt worden. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Phenolen auf die Diazoverbindungen der Amidoazokörper; die einzelnen Glieder dieser Reihe sind mit entsprechenden Verbindungen der zuletzt beschriebenen Classe isomer; doch geht aus ihrer Bildungsweise hervor, daß ihnen eine von jenen durchaus verschiedene Constitution zukommt.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 226.

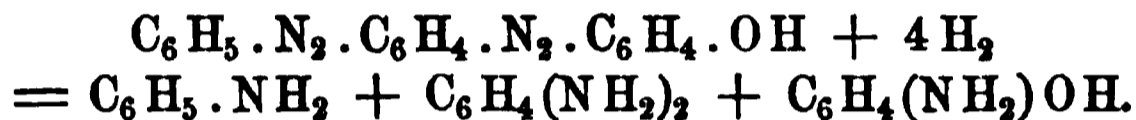
**Azobenzol - Azobenzol - Phenol**,  $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , erhielten Caro und Schraube<sup>1)</sup> durch Einwirkung der Diazoverbindung des Amidoazobenzols auf Phenolkalium. Der erstere dieser beiden Körper entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Amidoazobenzol<sup>2)</sup>, scheint aber noch nicht näher untersucht zu sein. Seine Bildung erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:



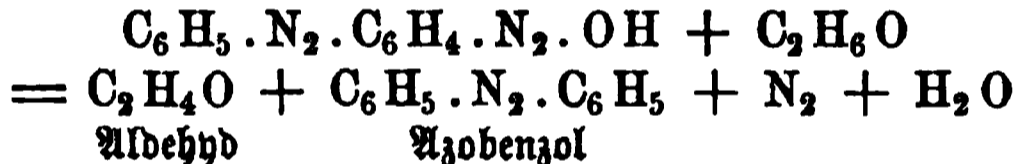
Die Bildung des Azobenzol-Azobenzol-Phenols aus der so erhaltenen Diazoverbindung durch Addition von Phenol formuliren Caro und Schraube durch die folgende Gleichung:



Die hier angenommene Constitution der neuen Verbindung findet ihre Bestätigung in ihrem Verhalten bei der Reduction, wodurch sie in Anilin, Paraphenylendiamin und Paramidophenol gespalten wird:



Gegen Wasser, Alkohol, Phenole, Amide, Jodwasserstoffsäure zc. verhält sich die Diazoverbindung des Amidoazobenzols genau wie die Diazoverbindung des Amidobenzols selbst (d. h. wie das Diazobenzol); durch Alkohol wird sie z. B. in Azobenzol übergeführt:



Diazobenzol liefert bekanntlich bei analoger Behandlung Benzol:



Anilin giebt mit der Diazoverbindung des Amidoazobenzols einen neuen Amidoazokörper, der wiederum die Bildung einer Diazoverbindung zuläßt. Dies führt zum Aufbau sehr complicirter Azoketten. Da auch mehrfach hydroxyrirte, amidirte, sulfonirte und andere Verbindungen sich mit den Diazoverbindungen immer wieder zu farbigen Verbindungen vereinigen lassen, so ist man im Stande, eine ungemein große Classe derartiger Körper herzustellen, von denen bereits einige technische Bedeutung als Farbstoffe erlangt haben.

Das Azobenzol-Azobenzol-Phenol scheint direct eine technische Anwendung nicht gefunden zu haben. Dagegen befinden sich seit einiger Zeit Farbstoffe im Handel, welche demselben nahe verwandt sind. Ueber einen derselben, den sogenannten Viebricher Scharlach, ist durch eine Untersuchung von W. von Miller<sup>3)</sup>, ergänzt durch eine Mittheilung von Niegski<sup>4)</sup>, einiges bekannt geworden. Der Viebricher Scharlach wurde zuerst von N. Niegski dargestellt; er

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 2230. — 2) Refuló, Lehrb. d. organ. Chem. II, 700. — 3) Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 542, 803, 980. — 4) Ibid. 1880, 801.



wurde im Februar 1879 durch die Anilinfarbenfabrik von Kalle & Co. in Biebrich, und bald darauf auch durch Friedr. Bayer in Elberfeld in den Handel gebracht. Auch die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin hat Farbstoffe derselben Classe als Ponceau S, SS etc. in den Handel gebracht.

Der Biebricher Scharlach ist eine Mischung des Parazosulfobenzol- $\beta$ -Naphthols (Poirrier's Orangé Nr. 2 s. o.) mit verschiedenen Sulfosäuren eines Körpers von der Formel  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . Er wird erhalten durch Einwirkung von  $\beta$ -Naphthol auf die Sulfosäuren des Amidoazobenzols (das sogenannte Säuregelb; s. Amidoazoverbindungen).

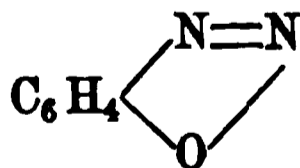
Nach Angabe von Nieski sind die Verbindungen des  $\beta$ -Naphthols die einzigen in dieser Classe, welche eine technische Bedeutung haben. Sie zeigen ein sehr charakteristisches Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Diejenigen von ihnen, welche die Sulfogruppe im Azokörper enthalten, färben sich damit prachtvoll grün; diejenigen aber, welche ihn im Naphtholreste haben, geben unter denselben Umständen eine dunkelblaue Färbung. — Die von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin fabricirten Farbstoffe sind anscheinend Verbindungen aus Amidoazobenzol und Naphtholdisulfosäure.

Diazoverbindungen, welche aus der Vereinigung von Diazophenolen mit Phenolen hervorgehen.

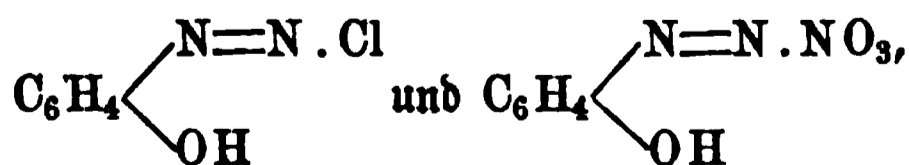
Wie die Diazoverbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe, so haben auch die Diazophenole die Fähigkeit, Amine und Phenole zu fixiren, und es werden so Verbindungen gebildet, welche gleichfalls färbende Eigenschaften besitzen.

Die Diazophenole lassen sich auf gleiche Weise darstellen, wie die Diazoderivate der Kohlenwasserstoffe, nämlich durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidophenole; aber sie zeigen in mancher Beziehung ein von jenen abweichendes Verhalten. Während z. B. das freie Diazobenzol kaum bekannt ist und wahrscheinlich nur als Hydroxylverbindung,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH$ , existirt, bilden dagegen die Phenole wohlcharakterisirte freie Diazoderivate.

Wegen ihres besonderen chemischen Verhaltens glaubte Kekulé<sup>1)</sup> diesen Verbindungen eine von den übrigen Diazokörpern abweichende Constitution zuschreiben zu müssen, und gab z. B. dem freien Diazophenol die folgende Formel:

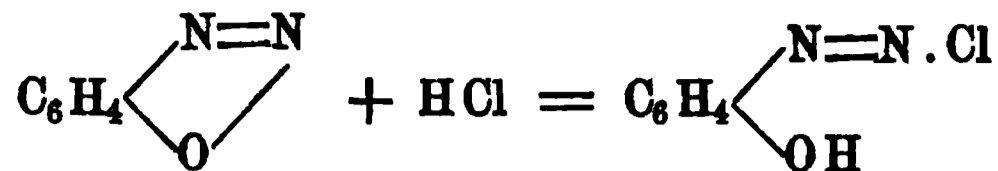


Für die Salze wird man aber jedenfalls eine Constitution annehmen müssen, welche der der übrigen Diazoverbindungen analog ist, z. B.:

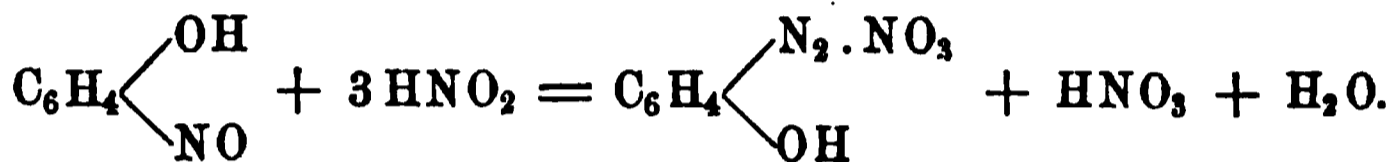


<sup>1)</sup> Lehrb. d. organ. Chemie III, 67.

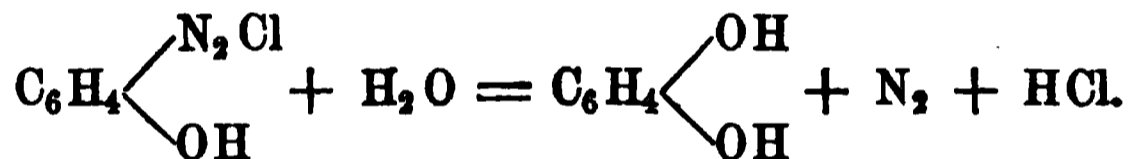
so daß die Salzbildung nach folgender Gleichung erfolgen würde:



Die Diazoverbindungen des Phenols selbst lassen sich nur schwierig darstellen. Schmitt und Cool<sup>1)</sup> erhielten aus dem Ortho- und dem Paraamidophenol durch Einwirkung von salpetriger Säure auf ihre Chlorhydrate die salzsauren Salze der entsprechenden Diazophenole. Wefelsky<sup>2)</sup> fand, daß die Dämpfe der salpetrigen Säure von einer mit Eis gekühlten ätherischen Phenollösung reichlich absorbiert werden, unter Bildung von salpetersaurem Paradiazophenol, von Ortho- und Paranitrophenol. (Letzteres ist von Wefelsky als Metanitrophenol bezeichnet, ist aber nach dem von ihm angegebenen Schmelzpunkt 110° die Paraverbindung.) Diese Bildungsweise findet ihre Erklärung in der von Jäger<sup>3)</sup> studirten Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitrosophenol. Dabei entsteht das Nitrat des Diazophenols:



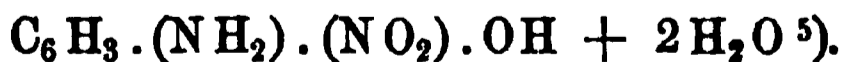
Das salpetersaure Paradiazophenol ist sehr explosiv, ebenso das Chlorhydrat, das Sulfat aber läßt sich ohne Explosion bei 100° trocknen. Durch alkalische Flüssigkeiten sowie durch Kochen mit Alkohol oder Wasser werden die Salze des Diazophenols zerlegt; das Paradiazophenol geht dabei unter Stickstoffentwicklung in Hydrochinon über:



Jodwasserstoff giebt unter Entwicklung von Stickstoff die entsprechenden Jodphenole.

Leichter als die Darstellung der Diazophenole selbst gelingt die ihrer Substitutionsproducte, und beispielsweise möge hier die Bereitung des zuerst von Griess<sup>4)</sup> erhaltenen Diazonitrophenols,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{O}$ , kurz angegeben werden.

Dinitrophenol (Bollen, S. 235) wird in das Ammoniumsalz übergeführt, und dieses mit Schwefelammonium erwärmt. Sehr bald tritt eine heftige Reaction ein und es entsteht eine fast schwarze Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten große, schwarzbraune Nadeln absetzen, die durch Kochen mit Essigsäure von dem überschüssigen Schwefelammonium befreit und dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden können. Diese Krystalle sind das Amidonitrophenol, ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1868, 67. — <sup>2)</sup> Ibid. 1875, 98; 1876, 1159. — <sup>3)</sup> Ibid. 1875, 894. — <sup>4)</sup> Liebig's Annalen 113, 201. — <sup>5)</sup> Laurent und Gerhard, ibid. 75, 68.

Leitet man salpetrige Säure in eine kalte ätherische Lösung von Amidonitrophenol, so fällt das Diazonitrophenol als bräunlich gelbe, krystallinische Masse nieder und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Geht man allgemein von Nitrophenolen aus, in denen ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod, Nitro-, Sulfo- oder Carboxylgruppen ersetzt sind, führt diese in die entsprechenden Amidophenole über und behandelt letztere mit salpetriger Säure oder salpetrigsauren Salzen, so erhält man eine ganze Reihe von substituirten Diazophenolen.

Diese hat nun Griefß<sup>1)</sup> benutzt, um sie mit Phenolen zu combiniren, und er gelangte so zu einer großen Anzahl von Farbstoffen, deren Herstellung er durch Patent geschützt hat.

Die Lösungen der substituirten Diazophenole, mit einer alkalischen Lösung von Phenol oder substituirten Phenolen versetzt, geben auf Zusatz von Säure gelbe, rothe, braune Farbstoffe, die man durch Filtriren, Waschen, Auspressen in fester Form gewinnt. Die Zusammensetzung dieser neuen Farbstoffe ist noch nicht bekannt; aber es ist wohl mindestens wahrscheinlich, daß dem einfachsten Gliede die folgende Constitutionsformel zukommt:



Diese Vermuthung findet eine Bestätigung in der Zusammensetzung der unten besprochenen Verbindung aus Diazophenol und Phloroglucin.

Folgendes sind die Diazophenole und Phenole, durch deren gegenseitige Einwirkung Griefß bisher Azofarbstoffe von praktischer Bedeutung erhalten hat:

### I. Diazophenole.

Diazonitrophenol,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{O}$ , von Griefß entdeckt (s. o.).

Diazonitrochlorphenol,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{O}$ <sup>2)</sup>, desgleichen. Als Ausgangspunkt zur Darstellung dieses Körpers dient ein rohes Product, welches durch 15stündige Einwirkung eines raschen Chlorstromes auf Phenol entsteht. Aus diesem erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure Dinitrochlorphenol,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{OH}$ , hieraus durch Schwefelammonium Amidonitrochlorphenol,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)\text{OH}$ , und endlich aus dem letzteren die Diazoverbindung.

Diazonitrobromphenol,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{O}$ , von Griefß aus Dinitrobromphenol,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{NO}_2)_2\text{OH}$ , in analoger Weise dargestellt. Das Letztere stellte Laurent durch Einwirkung von Brom auf Dinitrophenol (Volley, S. 235) dar.

<sup>1)</sup> Engl. Pat. Nr. 3698, 4. Oct. 1877; D. R. Pat. 8224, 12. März 1878; Chem. Industrie 1878, 304, 409. — <sup>2)</sup> Griefß, Ann. Chem. Pharm. 113, 201.

**Diazodichlorphenol**,  $C_6H_2Cl_2N_2O$ , von Schmitt und Gluz<sup>1)</sup> erhalten, indem sie phenolsulfosaures Natron nitrirten, das Product durch Einleiten von Chlor in Dichlornitrophenol (unter Elimination der Sulfogruppe) überführten, amidirten und azotirten.

**Diazodinitrophenol**,  $C_6H_2(NO_2)_2N_2O$ <sup>2)</sup>, erhalten durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von Pikraminsäure (Amidodinitrophenol),  $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)OH$ ; die letztere entsteht, wenn eine kalt gesättigte Auflösung von Pikrinsäure in Ammoniak mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird.

**Diazosulfophenol**,  $C_6H_3(SO_3H)N_2O$ , von Bennewig<sup>3)</sup> erhalten durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidophenolsulfosäure.

**Orthodiazosulfophenol**,  $C_6H_3(SO_3H)N_2O$ , aus Orthoamidofulfophenol,  $C_6H_3(SO_3H)(NH_2)OH$ <sup>4)</sup>.

**Diazochlorsulfophenol**,  $C_6H_2Cl(SO_3H)N_2O$ , von Griefß aus Nitrochlorphenolsulfosäure,  $C_6H_2Cl(SO_3H)(NO_2)OH$ <sup>5)</sup>, durch Amidirung und Diazotirung erhalten.

**Diazobromsulfophenol**,  $C_6H_2Br(SO_3H)N_2O$ , von Griefß aus Nitrobromphenolsulfosäure,  $C_6H_2Br(SO_3H)(NO_2)OH$ <sup>5)</sup>, dargestellt.

**Diazojodsulfophenol**,  $C_6H_2J(SO_3H)N_2O$ , ebenso aus Nitroiodphenolsulfosäure,  $C_6H_2J(SO_3H)(NO_2)OH$ <sup>5)</sup>.

**Diazonitrokresol**,  $C_7H_5(NO_2)N_2O$ , von Griefß aus Dinitrokresol,  $C_7H_5(NO_2)_2OH$ , durch Amidirung und Diazotirung bereitet.

Das Dinitrokresol ist selbst ein als Victoriagelb bekannter Farbstoff (Bolley, S. 247), welcher von Martius und Michelhaus<sup>6)</sup> untersucht worden ist.

**Diazosulfokresol**,  $C_7H_5(SO_3H)N_2O$ , von Griefß aus Nitrosulfokresol,  $C_7H_5(SO_3H)(NO_2)OH$ , auf gleiche Weise wie das vorige bereitet. Nitrosulfokresol wurde von Duclos<sup>7)</sup> aus Kresolsulfosäure dargestellt.

**Diazosalicylsäure**,  $C_6H_3(COOH)N_2O$ , von Schmitt<sup>8)</sup> aus Salicylsäure durch Nitrirung, Amidirung und Diazotirung erhalten.

**Diazosulfosalicylsäure**, von Griefß aus der von Mandt<sup>9)</sup> beschriebenen Amidosulfosalicylsäure,  $C_6H_2(CO_2H)(SO_3H)(NH_2)OH$ , dargestellt.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1869, 51. — 2) Griefß, Ann. Chem. Pharm. 113, 201. — 3) Bennewig, Journ. f. prakt. Chem. VIII, 52; Post, Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 165. Anmerkung. — 4) Post, Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 164. — 5) Armstrong und Brown, Ber. d. d. chem. Ges. 1872, 540; 1874, 923. — 6) Ber. d. d. chem. Ges. 1869, 206. — 7) Ann. Chem. Pharm. 109, 135. — 8) Jahresber. d. Chemie 1864, 384. — 9) Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1702.

## II. Phenole.

Phenol.

Kresol, aus Steintohlentheeröl.

 $\alpha$ -Naphthol. $\beta$ -Naphthol.

$\alpha$ -Naphtholsulfosäure, } beide von Schäffer<sup>1)</sup> durch Einwirkung von  
 $\beta$ -Naphtholsulfosäure, } Schwefelsäure auf die entsprechenden Naphthole er-  
halten.

Resorcin.

Orcin.

Dioxynaphthalin,  $C_{10}H_6(OH)_2$ , von Dufart<sup>2)</sup> durch Schmelzen der Naphthalindisulfosäure mit Kali dargestellt.

Dioxysulfonaphthalin, von Griefß durch Erhitzen von 1 Thl. Dioxynaphthalin und 2 Thln. englischer Schwefelsäure auf  $100^\circ$  erhalten.

Ueber die allgemeine Darstellungsmethode macht Griefß folgende Angaben:

Durch Combination von je einem Gliede der vorstehend angeführten Diazophenolclasse mit je einem Gliede der Phenolreihe ist ein neuer Azofarbstoff darzustellen.

Alle Farbstoffe, welche durch Einwirkung der oben verzeichneten Diazophenole auf Phenol, Kresol, Resorcin und Orcin entstehen, sind gelb, orange oder braun, während vermittelst der Diazoverbindungen aus  $\alpha$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthol und Dioxynaphthalin, sowie aus deren Sulfoderivaten braune, violette und rothe Farbstoffe erhalten werden.

In allen Fällen gelangen gleiche Moleküle des Diazophenols und des Phenolkörpers zur Verwendung. Da die Darstellung der Diazoverbindungen aus den entsprechenden Amidoverbindungen in theoretisch glatter Weise verläuft, so können auch gleiche Moleküle der letzteren und der Phenolkörper in Arbeit genommen werden. Zur Darstellung der Diazophenole bedient man sich in bekannter Weise der salpetrigen Säure oder der salpetrigsauren Salze nebst einer zur Freimachung der darin enthaltenen salpetrigen Säure hinreichenden Menge von Schwefelsäure oder Salzsäure.

Der Zusammenschluß der Diazophenole mit den erforderlichen Phenolen vollzieht sich in der Kälte und in einer Lösung, welche bis zum Schluß der Operation schwach alkalisch erhalten wird. Freie Mineralsäuren verhindern die Farbstoffbildung, wogegen freie Essigsäure nicht schädlich wirkt. Das Diazophenol wird der Phenollösung langsam und unter stetem Umrühren zugesetzt, und schließlich die Mischung zur Vollendung der Reaction mindestens eine Stunde sich selbst überlassen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 152, 284, 294, 296. — <sup>2)</sup> Ibid. 144, 124.

In manchen Fällen scheidet sich der Farbstoff am Schluß der Operation in Form einer schwer löslichen Alkaliverbindung aus, und kann von der Mutterlauge durch Filtration getrennt und rein erhalten werden; in anderen Fällen bleibt derselbe in Lösung und wird durch Zusatz von Kochsalzlösung in Salzform, oder durch Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure in freier Form abgeschieden.

In die Classe der von G r i e ß patentirten Farbstoffe gehört auch eine Anzahl von Verbindungen, deren Darstellung Meister, Lucius und Brüning<sup>1)</sup> durch Patent für sich in Anspruch nehmen. Dieselben entstehen durch Einwirkung der Disulfosäuren des  $\beta$ -Naphthols auf die Diazoverbindungen des Phenols, der Naphthole und deren Aether, sie entsprechen also ganz denjenigen Farbstoffen, welche dieselben Fabrikanten durch Addition der  $\beta$ -Naphtholdisulfosäuren mit den Diazoverbindungen des Benzols und seiner Homologen dargestellt haben (s. o.).

Während die Diazophenole rothgelbe Farbstoffe liefern, geben die Diazophenoläther rothe bis blaurothe Nuancen. Die Diazonaphtholäther dagegen geben rothviolette bis violette Farbstoffe. Sie zeigen also hinsichtlich ihrer tingirenden Eigenschaften einen wesentlich anderen Charakter, als die übrigen Diazoverbindungen.

Einer der in die hier besprochene Reihe gehörigen Farbstoffe ist bisher genauer charakterisirt worden: Das

**Paraazophenolphloroglucin**,  $C_6H_4(OH) \cdot N_2 \cdot C_6H_2(OH)_3$ . Diesen Körper erhielten W e s e l s k y und B e n e d i k t<sup>2)</sup> durch Einwirkung von salpetersaurem Paradiazophenol auf Phloroglucin als einen braunrothen Niederschlag. Derselbe ist ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen, von denen die eine in siedendem Alkohol löslich, die andere unlöslich ist. Beide werden durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt.

Die in Alkohol lösliche Verbindung enthält 3 Mol. Krystallwasser, welches bei  $120^\circ$  nicht entweicht. Sie bildet ein rothes, krystallinisches Pulver, welches sich in concentrirter Schwefelsäure und Alkalien mit dunkel orangerother Farbe löst.

Die in Alkohol unlösliche Verbindung ist wasserfrei. Sie bildet eine grüne, metallglänzende, amorphe Masse, welche zur Reinigung in concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Wasser gefällt wird. — Ihre Lösung in Schwefelsäure und Alkalien ist roth gefärbt.

<sup>1)</sup> D. P. 7217 (Zusatz-Pat. zu D. P. 3229). 3. Dec. 1878. — Chem. Industrie 1879, 412. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 227.

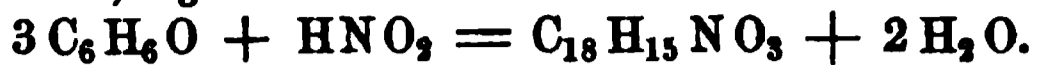
## Farbstoffe, entstanden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole.

Schon S. 457 ff. ist über Farbstoffe berichtet worden, welche Wesselky durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcin dargestellt hat. (E. Liebermann<sup>1)</sup>) hat mehrere Phenole einer ganz ähnlichen Reaction unterworfen, und ist dadurch zur Entdeckung einer Anzahl neuer Farbstoffe geführt worden. Er bediente sich einer von der Wesselky'schen abweichenden Methode des Operirens, indem er zur Darstellung der Farbstoffe ein Reagens benutzte, welches durch Eintragen von 5 Proc. salpetrigsaurem Kalium in reine concentrirte Schwefelsäure und Schütteln zur Absorption der Dämpfe bereitet worden war. Unter sehr wenig abweichenden Bedingungen entstehen bei der Einwirkung dieses Reagens auf Phenole verschiedene, schwer trennbare und nicht krystallisirende Farbstoffe. Ihre Reinheit läßt sich am besten aus den Farbtönen ihrer alkalischen Lösungen beurtheilen. Für die Darstellung reiner Verbindungen ist es durchaus nothwendig, Temperatur und Mengenverhältnisse genau einzuhalten, und es ist rathsam, nicht große Mengen auf einmal, sondern mehrere kleine Portionen in Arbeit zu nehmen.

**Farbstoff aus Phenol,  $C_{18}H_{15}NO_3$ .** 5 g Phenol werden mit ihrem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure gemischt, und zwar unter guter Abkühlung um die Bildung von Paraphenolsulfosäure zu vermeiden. Darauf setzt man 20 g des angegebenen Reagens in Portionen zu, indem man beobachtet, daß die Temperatur dauernd auf 40 bis 50° steigt, ohne diese Grenze wesentlich zu überschreiten; die Operation erfordert etwa 15 Minuten. — Die Phenollösung wird zuerst braun, dann schön blau; zuletzt tritt gewöhnlich schwache Gasentwicklung ein. Nach dem Erkalten trägt man unter gutem Rühren in viel kaltes Wasser ein, filtrirt den Niederschlag, saugt ihn auf Porzellan ab und trocknet ihn im Exsiccator. Der so erhaltene Farbstoff kann ohne Veränderung bei 130° getrocknet werden. Er stellt ein braunes Pulver dar, das sich in Alkohol leicht löst

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1874, 247, 806, 1098.

und von Alkalien mit rein königsblauer Farbe gelöst wird. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Baeyer und Caro<sup>1)</sup> erhielten denselben Farbstoff durch Einwirkung von Phenol auf Paranitrosophenol. Dieser Körper entsteht, wie wir früher (S. 596) sahen, neben Dimethylamin durch Zersetzung des Nitrosodimethylanilins mit Natronlauge.

Die Darstellung des Nitrosophenols,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})\text{OH}$ , aus Phenol gelingt leicht in folgender Weise: 5 Thle. Phenol und 20 Thle. salpetrigsaures Kalium werden in 1000 Thln. Wasser gelöst, mit Eiswasser gekühlt und mit 10 bis 12 Thln. Essigsäure, welche mit ihrem zehnfachen Volumen Wasser verdünnt ist, in kleinen Portionen unter Umschütteln versetzt. Nach 12- bis 16stündigem Stehen wird die braune Flüssigkeit von etwa ausgeschiedenen Harztröpfchen abfiltrirt und mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug wird darauf mit concentrirter Natronlauge geschüttelt, die breiartige, rothbraune Nadeln enthaltende Masse auf Thonplatten gebracht und darauf vollkommen abgesaugt. Etwa vorhandenes Phenol, salpetrige Säure und Salpetersäure werden auf diese Weise entfernt und es hinterbleibt fast reines Nitrosophenolnatrium. Dasselbe wird in Wasser gelöst, das Nitrosophenol mit Schwefelsäure ausgefällt und ausgewaschen. Der Niederschlag wird in heißem Wasser schnell gelöst, die Flüssigkeit abfiltrirt, erkaltet und mit Aether extrahirt. Beim Abdestilliren des letzteren hinterbleibt eine reichliche Menge von reinem Nitrosophenol.

Der Körper bildet, erhalten durch Verdunsten der ätherischen Lösung, große, flache, rhombische Blätter oder Prismen von bräunlich-grüner Farbe und starkem Glanz. Bei  $120^\circ$  bis  $130^\circ$  verpufft er ohne vorher zu schmelzen. In Wasser ist er löslich; Alkali färbt diese Lösung rothgelb. Durch Oxidation mit Salpetersäure oder Ferrichlorid geht das Paranitrosophenol in Paranitrophenol über.

Das Nitrosophenol giebt, wenn man es in einem Ueberschuß von Phenol löst und wenig concentrirte Schwefelsäure hinzufügt, eine dunkel kirschrothe Färbung, welche auf Zusatz von Wasser und Kalilauge in ein prachtvolles Blau übergeht, indem der von Liebermann erhaltene Farbstoff entsteht. Alle Nitrosverbindungen verhalten sich, wie wir bereits früher erfuhren, gegen Phenol und Schwefelsäure gleich (Liebermann'sche Reaction).

Der Farbstoff ist sehr leicht reducirbar; die reducirte Lösung verhält sich der in der Lex'schen Reaction<sup>2)</sup> auf Phenol erhaltenen ähnlich.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1874, 966.

<sup>2)</sup> Diese besteht in folgendem: Die wässrige Lösung des Phenols wird mit der Lösung eines Nitrits versetzt und dann angesäuert. Es entsteht eine gelbe Färbung und es scheiden sich allmählig dunkelbraune Öltröpfchen ab. Wird die auf diese Weise in der Kälte erhaltene Mischung mit überschüssigem Natron versetzt, so entsteht eine dunkelbraune Lösung, welche beim Erwärmen mit reducirenden Körpern — Zucker, Aluminium, Zink — zunächst heller wird. Darauf nimmt sie von der Oberfläche aus, rascher beim Ausgießen in eine flache Schale, eine intensiv blaue Farbe an. Diese entsteht sofort durch die ganze Flüssigkeit, wenn man dieselbe mit unterchlorigsaurem Natron versetzt. Die Natur des hier gebildeten blauen Farbstoffes ist nicht ermittelt. Derselbe ist gegen Säuren, selbst Kohlensäure, sehr empfindlich: er wird dadurch geröthet.



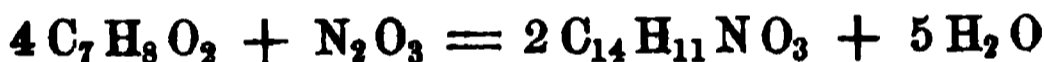
**Farbstoff aus Orcin**,  $C_{21}H_{18}N_2O_6$ . 10 g Orcin werden mit 10 g Schwefelsäure übergossen und allmählig mit 40 g des obigen Reagens versetzt. Die Lösung, welche schön purpurroth werden muß, wird in viel Wasser gegossen, darauf der orangerothe Niederschlag nach mehrtägigem Auswaschen in Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt und verdunstet. Der hierbei als cantharidenglänzende Masse hinterbleibende Farbstoff löst sich in Alkalien purpurn mit starker Zinnoberfluorescenz. Er ist dem Diazoorscin von Wefelstky (S. 457) homolog und entsteht, ganz analog wie dieses, nach der Gleichung:



Bei Behandlung des Orcins mit salpetrige Säure enthaltender Schwefelsäure erhält man meist mehrere Farbstoffe, welche in Alkohol verschieden löslich sind. Der in Alkohol schwer lösliche Theil giebt eine blauviolette alkalische Lösung mit brauner Fluorescenz und enthält weniger Stickstoff.

Ein Chlorsubstitutionsproduct des aus salpetriger Säure und Orcin entstehenden Farbstoffes, von der Formel  $C_{21}H_{17}ClN_2O_6$ , erhielt Reymann<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Königswasser auf Orcin. Dasselbe bildet eine amorphe, dunkelgrün glänzende Masse, löst sich leicht in Alkohol und Essigsäure, schwer in Aether, fast gar nicht in Wasser. In Alkalien löst es sich mit dunkelrother Farbe, desgleichen in concentrirter Schwefelsäure.

Einen anderen Farbstoff von der Formel  $C_{14}H_{11}NO_3$  erhielt Wefelstky<sup>2)</sup> neben zwei isomeren Nitroorcinen, indem er eine in mehrere kleine Gefäße vertheilte ätherische Lösung von Orcin mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure versetzte. Nach 24stündigem Stehen setzt sich die Verbindung in dunkelbraunen mikrokrySTALLINISCHEN Körnern ab. Ihre Bildung kann nach der Gleichung



erfolgen. Die Ausbeute beträgt nur etwa 3 Proc. — Die Verbindung löst sich am leichtesten in schwach alkalischem Wasser. Die Lösung zeigt, besonders bei großer Verdünnung, zinnoberrothe Fluorescenz. Der Körper verpufft beim Erhitzen nicht und erträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne sich zu zersetzen. Behandelt man ihn mit concentrirter heißer Salpetersäure, so erhält man eine dunkelrothbraune Lösung, aus der beim Erkalten glänzende, fast zinnoberrothe Prismen von der Formel  $C_{14}H_7N_5O_{10}$  auskrystallisiren. Diese Verbindung löst sich in Wasser und Weingeist mit carmoisinrother Farbe. Ihre ätherische Lösung zeigt noch in größter Verdünnung zinnoberrothe Fluorescenz. Bis 160° erhitzt, zersetzt sie sich nicht; bei stärkerem Erhitzen verpufft sie.

Endlich scheinen mit den hier besprochenen verwandt zu sein zwei Farbstoffe,  $C_{14}H_{13}NO_4$  und  $C_{14}H_{12}N_2O_3$ , welche sich nach Liebermann und Troschke<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Ammoniak auf Orcin bei Luftzutritt bilden.

**Farbstoff aus Thymol**,  $C_{30}H_{28}N_2O_4$ <sup>4)</sup>. Diesen Körper erhält man durch Vermischen von 10 g sehr fein gepulvertem Thymol mit 10 g Schwefelsäure

1) Ber. d. d. Chem. Ges. 1880, 809. — 2) Ibid. 1874, 439. — 3) Ibid. 1874, 247. —

4) In der Originalabhandlung ist die Formel  $C_{30}H_{30}N_2O_4$  angegeben, offenbar in Folge eines Druckfehlers.

und Hinzufügen von 30 bis 40 g des Reagens aus Schwefelsäure und Kaliumnitrit. Der Zusatz des Reagens muß sofort nach dem Mischen des Thymols mit Schwefelsäure geschehen, da sich sonst eine Thymolsulfosäure bildet, welche der Reaction einen andern Verlauf giebt. Es entsteht eine grüne, dann blaue Lösung; Gasentwicklung ist zu vermeiden. Die Lösung wird mit dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure vermischt, darauf nach mehrstündigem Stehen in sehr viel Wasser eingetragen, der Niederschlag abfiltrirt und vollkommen ausgewaschen. Die so erhaltene, violette, harzige Masse löst sich in Alkohol mit violettrother Farbe. — Die Bildung des Körpers erfolgt nach der Gleichung:



Auch andere Phenole geben mit dem Liebermann'schen Reagens Farbstoffe. So das Resorcin, welches damit eine blaue Lösung giebt. Der entstehende Farbstoff ist in Alkalien mit fuchsinrother, intensiv zinnoberroth fluorescirender Farbe löslich, und hierin, wie in der Farbe seiner Schwefelsäurelösung, mit Wessely's Diazoresorufin (S. 457) identisch. — Auch Parakresol, Orthokresol und Phloroglucin liefern bei gleicher Behandlung Farbstoffe. Bei andern Phenolen wurden zwar Farbenercheinungen beobachtet, wie beim  $\alpha$ -Naphthol, das schon in Spuren intensiv grüne Lösungen giebt; aber die Isolirung der Farbstoffe gelang nicht.

Die Bildung der mittelst salpetrige Säure haltender Schwefelsäure dargestellten Farbstoffe ist fast quantitativ.

Thierische Faser wird durch diese Körper in wässerigen oder schwach alkalischen Bädern nicht angefärbt. Wendet man aber zur Lösung verdünnte, alkoholische, schwach saure Lösungen an, oder versetzt man die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure in geringem Ueberschuß, so färben sie Seide zum Theil recht schön. Der Phenol-, Kresol- und Resorcinfarbstoff geben Oliven- bis Chamois-Färbungen, der Orcinfarbstoff färbt schön rothorange, der Thymolfarbstoff violett.

---

### Farbstoffe aus Phenolen und Glycerin.

Reichl<sup>1)</sup> fand, daß die Phenole sich mit mehratomigen Alkoholen, Glycerin, Glycol, Mannit, Quercit, Erythrit zu Farbstoffen vereinigen können. Er hat einige nähere — aber noch sehr unvollständige — Angaben über die vom Glycerin sich ableitenden Farbstoffe gemacht und bezeichnet dieselben mit dem Namen Glycerine. Wir geben im folgenden das wesentlichste darüber, obwohl die Natur der in Rede stehenden Körper noch nicht als festgestellt zu betrachten ist.

---

<sup>1)</sup> Dingler's Journ. 235, 282.

**Phenolglycerin.** Werden 2 Thle. Phenol, 2 Thle. Glycerin und 1 bis 2 Thle. Schwefelsäure längere Zeit auf 110 bis 120° — nicht höher — erhitzt, so bildet sich eine dunkelrothgelbe, harzartige Schmelze, welche, nach dem Erkalten mit viel Wasser zusammengebracht, einen ungelösten Theil zurückläßt. Dieser wird auf dem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und entweder in Alkohol oder in Natronlauge aufgelöst, um den Farbstoff im ersten Fall durch Verdunsten der Lösung, im zweiten Fall durch Ausfällen mittelst Salzsäure zu gewinnen.

Das Phenolglycerin, eine braungelbe amorphe Masse, ist in Eisessig, Alkohol, sowie in kochendem Wasser löslich, unlöslich in Benzol und in Schwefelkohlenstoff. Seine Lösungen werden durch Ammoniak, durch fixe und kohlensaure Alkalien prächtvoll roth gefärbt. Mit Thonerde, Bleioxyd und anderen Oxyden liefert es farbige Lacke und auf Gewebefasern kann man mit ihm gelbe und violettrothe Töne hervorrufen.

Die Elementaranalyse des neuen Farbstoffes ergab die Formel  $C_9H_{10}O_2$ ; seine Bildung erklärt Reichl durch die folgende Gleichung:



Läßt man concentrirte Schwefelsäure unter Erwärmung auf Phenolglycerin einwirken, so bildet sich ohne Entwicklung von schwefliger Säure eine in kaltem Wasser lösliche Sulfosäure dieses Glycerins, welche durch alkalische Flüssigkeit roth nancirt, durch Alaun aber nicht gefällt wird. Erhitzt man gleiche Theile Phenol und Glycerin mit weniger Schwefelsäure, als für die Darstellung des Phenolglycerins angegeben wurde, so liefert die Schmelze ein in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure und in Alkalien unlösliches, gelbes Pulver, welches von Alkalien nur roth gefärbt wird. Die Eigenschaften seiner Sulfoverbindung jedoch stimmen mit denen des Phenolglycerins wieder überein.

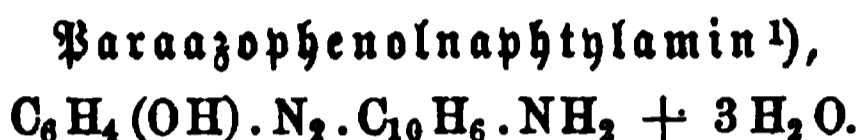
Das Glycerin des flüssigen Cresols (Metacresol) wird erhalten, wenn 5 Thle. Glycerin, 2 bis 5 Thle. Schwefelsäure und 6 Thle. Cresol zusammen auf 110 bis 120° erhitzt werden. Es bildet eine dunkle, glänzende, amorphe Masse und nach dem Zerreiben derselben ein schwarzbraunes Pulver. Durch Alkalien wird es violettroth gefärbt und stimmt in seinen übrigen Eigenschaften mit obigem Phenolfarbstoff überein.

Das Thymolglycerin, erhalten durch Erhitzen von 3 Thln. Thymol, 1 Thl. Glycerin und 5 Thln. Schwefelsäure, hat dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der Phenolfarbstoff, und zwar ist die alkalische Lösung prächtvoll violett gefärbt. Wolle und Seide können mit diesem Farbstoff violett gefärbt werden.

Das Glycerin des Hydrochinons wird erhalten, indem gleiche Moleküle Hydrochinon, Glycerin und Schwefelsäure auf einander einwirken. Die alkoholische Lösung des Farbstoffes fluorescirt schön grün und wird durch Alkalien bräunlich gefärbt, ohne daß sie die grüne Fluorescenz verliert. In gleicher Weise werden auch die Glycerine des Resorcins und des Orcins gewonnen. Ihre alkoholischen Lösungen werden durch Alkalien geröthet und zeigen alsdann eine grüne Fluorescenz. Auf Wolle und Seide liefern dieselben rein gelbe, röthlich- und grünlichgelbe Farbentöne. — Für die Darstellung endlich des Pyro-

gallolglycerins werden 7 Thle. Pyrogallussäure mit 5 Thln. Glycerin und 2 bis 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 120 bis 130° erhitzt. Die hierbei gewonnene rothe Schmelze enthält einen neuen Farbstoff, welcher durch Zinn Salz schön roth nuancirt wird.

An die, in diesem Abschnitte besprochenen Körper reihen sich noch einige, bisher vereinzelt dastehende stickstoffhaltige Phenolfarbstoffe:



Dieser Farbstoff schließt sich an die oben beschriebenen von Griess entdeckten Körper an, welche aus Vereinigung von Diazophenolen mit Phenolen hervorgehen. Er entsteht, wie seine Formel zeigt, durch Verbindung von Paradiazophenol mit Naphthylamin, und scheint bis jetzt der einzige Vertreter seiner Art zu sein. Er bildet orangefarbige, zu Büscheln vereinigte, mehrere Linien lange Nadeln vom Schmelzpunkte 170°. — Das Sulfat,  $(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , bildet grüne Nadeln, welche in Weingeist mit blauer, in verdünnter Essigsäure mit blauvioletter Farbe löslich, in Wasser nahezu unlöslich sind.

#### Farbstoffe aus Nitrosodimethylanilin und Phenolen <sup>2)</sup>.

1 Mol.  $\beta$ -Naphtol wird bei ungefähr 110° in dem gleichen Gewicht Eisessig gelöst und in die Lösung nach und nach 1 Mol. Nitrosodimethylanilinchlorhydrat eingetragen, wobei das Gemenge bald eine schöne blaue Farbe und Bronceglanz annimmt. Nach Beendigung der Reaction wäscht man die Schmelze mit Wasser, löst in heißem Alkohol und setzt zu der Lösung Salzsäure hinzu. Beim Erkalten scheiden sich dann prachtvolle, lange, broncefarbene, kupferglänzende Nadeln aus. Sie sind das salzsaure Salz einer Base und lösen sich in Wasser und Alkohol mit prächtiger blauvioletter Farbe.

$\alpha$ -Naphtol giebt bei der gleichen Behandlung eine in Wasser mit rother Farbe lösliche Verbindung; Resorcin liefert einen dem Körper aus  $\beta$ -Naphtol sehr ähnlichen blauvioletten Farbstoff. Bei diesen beiden Phenolen muß aber zur Vollenbung der Reaction eine höhere Temperatur angewandt werden als beim  $\beta$ -Naphtol.

<sup>1)</sup> Wefelsky und Benedikt, Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 229. — <sup>2)</sup> R. Meldola, Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 2065.

Ueber die Zusammensetzung und Constitution dieser Körper ist noch nichts bekannt <sup>1)</sup>.

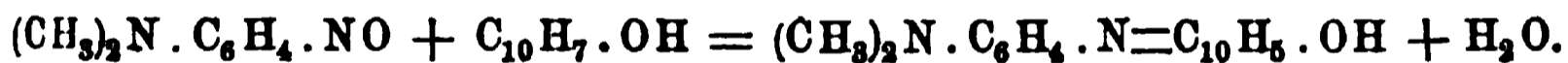
### Farbstoff aus Orthoamidophenol.

G. Fischer <sup>2)</sup> fand, daß Orthoamidophenol bei der Oxydation einen schwach basischen Farbstoff von der Formel  $C_{24}H_{10}N_3O_2$  liefert, welcher bei  $241^\circ$  in granatrothen Nadeln sublimirt. Derselbe ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Chloroform zu rosafarbigem, grün fluorescirenden Flüssigkeiten. Benzol löst mehr davon. — Säuren lösen den Farbstoff mit blauer oder tief violetter Farbe, die Salze zerfallen jedoch in verdünnter Lösung unter Abscheidung der Base. Mit concentrirten Säuren erhält man krystallisirte Salze, die sich in Alkohol mit tief violetter Farbe lösen, doch auch in dieser Lösung bald zerfallen. Am wenigsten beständig ist das essigsaure Salz. Charakteristisch für den Körper ist die reine indigblaue Farbe, die er beim Uebergießen mit concentrirter Schwefelsäure zeigt.

Der Farbstoff bildet sich schon in geringer Menge durch längeres Stehen des Orthoamidophenols an der Luft, wodurch letzteres sich dunkel färbt. Am besten ist er zu gewinnen durch allmähliges Mischen einer Lösung von 15 Thln. Ferricyanid in 300 Thln. Wasser mit einer Lösung von 10 Thln. salzsaurem Orthoamidophenol in 300 Thln. Wasser und Erhitzen in einem geräumigen Kolben. Unter starkem Ausschäumen und Entwicklung von Blausäure scheidet sich ein schiefergrauer Niederschlag ab, der ausgewaschen und getrocknet, bei der Sublimation den Farbstoff liefert. Letzterer wird durch Auswaschen mit Aether und wiederholte Sublimation gereinigt. Die Ausbeute beträgt nur 5 Proc. des angewandten salzsauren Amidophenols.

---

<sup>1)</sup> Während des Druckes erschien eine Notiz von Meldola (Chem. News 42, 39), in welcher er die Bildung und Constitution seiner Farbstoffe durch folgende Gleichung darstellt:



— <sup>2)</sup> Journ. f. pr. Chem. 19, 317.

---

## Chinonfarbstoffe.

---

Die Chinone und ihre Substitutionsproducte besitzen die Fähigkeit, unter verschiedenen Umständen Farbstoffe zu bilden, indem sie sich mit mannigfachen Körperclassen verbinden können. Insbesondere treten sie leicht in Reaction mit Aminen und Phenolen, ein Verhalten, welches einigermaßen an die große Leichtigkeit erinnert, mit welcher Diazokörper Amine und Phenole fixiren.

Unter den Verbindungen, welche durch Vereinigung von Chinonen mit Aminen gebildet werden, sind einige, welche nicht ohne technische Bedeutung zu sein scheinen, weshalb es geboten erscheint, auf den Gegenstand etwas näher einzugehen.

Chinon, Benzochinon,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{array}$ . Das Chinon des Benzols, der

Typus der ganzen Classe, wurde im Jahre 1838 von Wostresensky<sup>1)</sup> entdeckt, welcher es durch Destillation der Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure erhielt. In gleicher Weise entsteht es bei der Oxydation zahlreicher aromatischer Verbindungen, insbesondere solcher, welche zwei nicht kohlenstoffhaltige Seitenketten in der Parastellung enthalten, z. B. Paraphenylendiamin (s. d.), Benzidin (s. d.), Paraamidophenol; ferner aus Amidoazobenzol und besonders leicht aus Hydrochinon,  $(1,4)C_6H_4(OH)_2$ . Es bildet sich ferner durch Oxydation von Paraamidobenzolsulfosäure und von Paraphenolsulfosäure (daher auch aus Phenol durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure). Etard<sup>2)</sup> erhielt es durch Oxydation von Benzol durch Chromylchlorid, und Hofmann durch Oxydation von Anilin. Die letztere Bildungsweise ist in neuerer Zeit von Nießky<sup>3)</sup> studirt und zu einer brauchbaren Dar-

---

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 27, 268. Das Chinon wurde dann genauer bearbeitet von Wöhler, Liebig's Annalen 45, 354; 51, 145. Strecker, Ibid. 52, 233. Stenhouse, Ibid. 89, 244. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1863, 415, 422. Hesse, Liebig's Annalen 114, 299. Gräbe, Ibid. 146, 1 u. a. Von Gräbe rührt die jetzt allgemein angenommene Constitutionsformel des Chinons her. — <sup>2)</sup> Jahresber. d. Chem. 1877, 643. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 1934; 1878, 1102.

stellungsmethode ausgebildet worden. Niezki fand, daß man die Oxydation des Anilins nach Belieben so leiten kann, daß sie bei der Bildung von Hydrochinon stehen bleibt, oder daß dieses letztere gleich weiter zu Chinon oxydirt wird.

Zur Darstellung von Hydrochinon wird 1 Thl. Anilin in 8 Thln. mit 30 Thln. Wasser verdünnter Schwefelsäure gelöst und zu der erkalteten Flüssigkeit  $2\frac{1}{2}$  Thle. gepulvertes Kaliumdichromat allmählig hinzugefügt. Zu starke Erhitzung ist durch Abkühlen zu mäßigen. Anfangs geseht das Gemisch zu einem dicken grünen Brei von Anilinschwarz, nach und nach löst sich jedoch alles zu einer schmutzig braunen Flüssigkeit. Man leitet jetzt einen Ueberschuß von schwefliger Säure ein, filtrirt und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des letzteren erhält man das Hydrochinon in Gestalt einer schwachbräunlichen Krystallmasse. Aus 50 g Anilin wurden so beispielsweise 8,2 g rohes Hydrochinon erhalten.

Um Chinon darzustellen, verfährt man zunächst genau wie bei der Bereitung des Hydrochinons, wendet aber  $3\frac{1}{2}$  Thle. Kaliumdichromat an. Das Einleiten von schwefliger Säure unterbleibt natürlich, man läßt einige Stunden stehen und erwärmt schließlich auf  $35^{\circ}$ . Nach dem Erkalten schüttelt man mit Aether aus. Aus dem durch Destillation eingeengten Extract krystallisirt dann das Chinon in goldgelben Blättern heraus, welche nach dem Abpressen fast rein sind. Die ätherischen Mutterlaugen können noch auf Hydrochinon verarbeitet werden. — Es bilden sich nach dieser Methode 68 Proc. vom angewandten Anilin an Chinon; in Substanz gewonnen werden leicht 50 Proc. an reinen Chinonkrystallen.

Versucht man, das Chinon aus der Oxydationsmischung durch Abdestilliren zu gewinnen, so erhält man ein sehr ungünstiges Resultat, indem jene Mischung zerlegend auf das schon gebildete Chinon einwirkt.

Das nach der angegebenen Methode dargestellte Chinon enthält fast immer Spuren von Chinhydron und ist dann etwas dunkel gefärbt. Völlig läßt es sich davon nur durch Ueberdestilliren mit Wasserdampf befreien, was aber immer mit großen Verlusten verbunden ist. Für die meisten Zwecke wird das Rohproduct genügend rein sein.

Das Chinon sublimirt in schön goldgelben, durchsichtigen Nadeln; aus Wasser krystallisirt es in dunkler farbigen Prismen. Der Schmelzpunkt ist  $115$  bis  $116^{\circ}$ ; in Wasser schmilzt es schon unter  $100^{\circ}$ . Es sublimirt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur; mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Die Dämpfe haben einen eigenthümlichen erstickenden Geruch. — In kaltem Wasser ist es wenig löslich, leicht dagegen in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether. Die Lösungen sind goldgelb und färben die Haut braun.

Das Chinon färbt sich, besonders durch Einwirkung des Lichtes, allmählig braun; auch seine Lösung dunkelt mit der Zeit und scheidet schließlich ein braunes Pulver ab. Alkalische Lösungen absorbiren den Sauerstoff der Luft unter Verzehrung. — Salpetersäure zerstört es unter Bildung von Pittrinsäure, Oxalsäure und etwas Blausäure.

Am bemerkenswerthesten ist das Verhalten des Chinons gegen Reductionsmittel, z. B. schweflige Säure, Zinnchlorür, Ferrosalze und Wasserstoff im Status

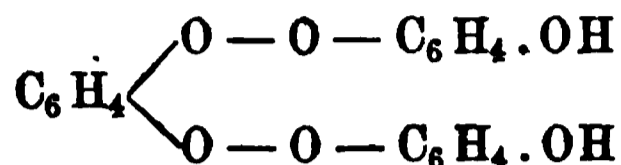
nascendi. Bei mäßiger Einwirkung entsteht Chinhydron (grünes Hydrochinon), bei energischer Hydrochinon. Die Bildung des letzteren erfolgt nach der Gleichung:



Die Constitution des Chinhydrons entspricht der Formel:



(zwar hat in neuerer Zeit Wichelhaus die Formel



aufgestellt<sup>1)</sup>; aber die alte Wöhler'sche Formel ist dagegen durch Liebermann<sup>2)</sup> und Niegk<sup>3)</sup> aufrecht erhalten worden). Nach der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) - \text{O} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$  erscheint das Chinhydron als Mittelglied des Reductionsprocesses: zwei unvollständig reducirte Chinonmoleküle treten durch Sauerstoffbindung zu einem Molekül Chinhydron zusammen. (Nach der Formel von Wichelhaus wäre dagegen anzunehmen, daß sich zwei unvollständig reducirte Chinonmoleküle mit einem intacten Molekül Chinon vereinigen.)

Wie Chinon durch Reduction in Chinhydron und Hydrochinon übergeht, so können diese beiden Körper durch Oxydation leicht wieder in Chinon verwandelt werden.

Die Reduction des Chinons zu Hydrochinon mittelst schwefliger Säure läßt sich nach Niegk<sup>4)</sup> zur quantitativen Bestimmung dieses Körpers benutzen, indem man eine titrirte schweflige Säure anwendet und den Ueberschuß durch  $\frac{1}{10}$  Jodlösung unter Zusatz von Stärkekleister zurückeritirt. Die Reduction erfolgt durch einen Ueberschuß der schwefligen Säure leicht; sie ist beendet, sobald vollständige Lösung eingetreten ist. — Der Versuch wird ganz in der Weise ausgeführt, wie es bei dem Bunsen'schen Titrirverfahren üblich ist. Zweckmäßig bewirkt man die Reduction in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben, den man nach Zusatz der schwefligen Säure gut verstopft.

Hydrochinon, Paradioxybenzol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ . Es entsteht, außer durch Reduction des Chinons, durch trockene Destillation der Chinasäure und der Oxysalicylsäure; ferner durch Eintragen von Bleisuperoxyd in die wässerige Lösung der Chinasäure; durch Behandlung des Arbutins mit Schwefelsäure, wodurch dieses Glycosid in Hydrochinon und Glycose gespalten wird; ferner durch Schmelzen des Parajodphenols mit Kali und durch Kochen des Schwefelsäure-Paradiazophenols mit verdünnter Schwefelsäure (ca. 1:12). Letztere Bildung und die Reduction des Chinons lassen sich am besten zur Darstellung benutzen.

Das Hydrochinon bildet farblose Prismen, welche in 17 Thln. Wasser von 15° löslich sind. In Alkohol und Aether lösen sie sich leicht. Schmelzpunkt 169°. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar. Es giebt mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure krystallinische, leicht zersetzbare Verbindungen.

<sup>1)</sup> Wichelhaus, Ber. d. d. chem. Ges. 1872, 849; 1877, 2005. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1610. — <sup>3)</sup> Ibid. 2003. — <sup>4)</sup> l. c.



Chinhydron, grünes Hydrochinon,  $C_{12}H_{10}O_4$  oder  $C_{18}H_{14}O_6$ . Löst sich, außer durch unvollständige Reduction des Chinons, auch durch Vermischen von Hydrochinon und Chinonlösungen darstellen. Es bildet lange dünne Prismen von prachtvoll grünem Metallglanz, riecht schwach nach Chinon und schmilzt schon bei sehr gelinder Wärme zu einer farblosen Flüssigkeit. Es sublimirt theilweise in grünen Blättchen, während ein anderer Theil unter Bildung von Chinon zerlegt wird. In heißem Wasser löst es sich mit braunrother Farbe und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Von Alkohol und Aether wird es mit gelber Farbe gelöst. Durch Kochen mit Wasser wird es zerlegt: es bildet sich Chinon, Hydrochinon und eine theerartige Masse.

Mit einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligsaurem Natrium erhitzt sich das Chinon unter Bildung einer krystallisirten, farblosen Verbindung. Andere Chinone verhalten sich ähnlich. Näher untersucht ist bisher die Verbindung des Thymochinons (s. d.) <sup>1)</sup>.

Von besonderem Interesse sind die Chlorsubstitutionsproducte des Chinons. Sie lassen sich durch Einwirkung von Chlor oder Chlor entwickelnden Mischungen aus Chinon erhalten, bilden sich aber auch unter denselben Bedingungen aus Körpern, welche leicht Chinon geben; so aus Chinasäure, aus Phenol und aus Anilin, aus Salicylsäure, Katin, Arbutin etc.; besonders leicht bilden sich Tri- und Tetrachlorchinon.

Zur Darstellung der gechlorten Chinone aus Chinasäure wird 1 Thl. eines Salzes derselben (nicht über 20 bis 25 g) mit einer Mischung aus 12 Thln. Kochsalz, 8 Thln. Braunstein, 4 Thln. Schwefelsäure und 24 Thln. Wasser in einem Destillirapparate erhitzt. Das lange und weite Kühlrohr wird nur mäßig abgekühlt, so daß ein großer Theil der gechlorten Chinone flüssig bleibt und sich wesentlich Tetrachlorchinon im Kühlrohr absetzt. Das mit den Wasserdämpfen in die Vorlage übergehende Del erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Man behandelt wiederholt mit kleinen Mengen kalten, 85 procentigen Alkohols, so lange die Lösung noch durch Wasser gefällt wird. Das Mono- und Trichlorchinon gehen in Lösung; Bi- und Tetrachlorchinon bleiben zurück.

Die beiden ersteren werden dann mit Wasser ausgefällt und durch partielle Krystallisationen aus warmem Weingeist möglichst getrennt. Man kann so reines Trichlorchinon erhalten, nicht aber die reine Monochlorverbindung.

Das in Weingeist unlösliche Gemisch von Bi- und Tetrachlorchinon wird zunächst durch Waschen mit warmem Weingeist von beigemengtem Trichlorchinon befreit, darauf in heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Dichlorchinon in kleinen citronengelben Krystallen ab, das Tetrachlorchinon in zarten gelben Blättchen, welche leicht von dem weit schwereren Dichlorchinon abgeschlämmt werden können. — Das Dichlorchinon wird schließlich durch Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol gereinigt.

Tetrachlorchinon wird leichter aus anderem Material bereitet, z. B. aus Phenol, neben Trichlorchinon. Nach Gräbe trägt man in verdünnte Salzsäure

<sup>1)</sup> Carstanjen, Journ. f. pr. Chem. [2], 15, 478.

(1:1) allmählig ein Gemenge von 1 Thl. Phenol und 4 Thln. Kaliumchlorat und erwärmt gelinde. Das Phenol verwandelt sich direct in eine rothgelbe Krystallmasse, welche ein Gemenge von etwa gleichen Theilen Tri- und Tetrachlorchinon ist. Man trennt sie am besten, indem man sie zuerst durch schweflige Säure in die entsprechenden chlorirten Hydrochinone überführt, diese trennt und sie dann durch Oxydation wieder in Tri- und Tetrachlorchinon verwandelt.

Die Trennung des Tri- und Tetrachlorhydrochinons geschieht durch Auskochen mit Wasser; das Tetrachlorhydrochinon bleibt ungelöst, das Trichlorhydrochinon geht in Lösung und scheidet sich nach längerem Stehen in Krystallen ab. Die Umwandlung der gechlorten Hydrochinone in die entsprechenden Chloride des Chinons kann durch Salpetersäure oder auch durch Eisenchlorid ausgeführt werden; sie erfolgt so leicht, daß aus einer wässerigen Lösung von Trichlorhydrochinon durch Eintropfen von rauchender Salpetersäure oder durch Erhitzen mit Eisenchlorid Trichlorchinon erhalten werden kann, welches in Wasser kaum löslich ist.

Um vorwiegend Trichlorchinon zu erhalten, übergießt man 200 g Phenol und 800 g  $\text{KClO}_3$  mit 9 l Wasser und 5 l roher Salzsäure. Das Gemenge erwärmt sich, färbt sich braun und stößt erstickende Dämpfe aus. Nach einigen Tagen ist die Reaction beendet. Die gebildeten Krystalle werden durch Leinwand abfiltrirt, erst mit Wasser, dann mit kaltem Alkohol gewaschen (letzterer entfernt rothes Del und Trichlorphenol) und schließlich Tri- und Tetrachlorchinon wie oben angegeben getrennt<sup>1)</sup>.

Auch aus Anilin wird Chloranil in ganz ähnlicher Weise dargestellt wie aus Phenol.

**Monochlorchinon**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_2$ , bildet lange gelbe Nadeln, welche aber bisher kaum in reinem Zustande bekannt sind.

**Dichlorchinon**,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$ . Es entsteht, außer in der angegebenen Weise, auch bei der Einwirkung von Chlorigsäureanhydrid auf Benzol und durch Oxydation von Trichlorphenol mit Salpetersäure. Große gelbe Prismen, welche bei  $120^\circ$  schmelzen, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig sind; es verflüchtigt sich auch mit Wasserdämpfen. In Wasser unlöslich, auch in kaltem Alkohol fast unlöslich; heißer verdünnter Alkohol löst es wenig, starker leicht.

**Trichlorchinon**,  $\text{C}_6\text{HCl}_3\text{O}_2$ . Große gelbe Blätter, in siedendem Wasser kaum, in kaltem Alkohol wenig, in heißem leicht löslich. Schmelzpunkt  $165$  bis  $166^\circ$ . Sublimirt bei etwa  $130^\circ$ . Mit Kalilauge giebt es eine braune Lösung, welche nach einigen Stunden lange rothe Nadeln von chloranilsaurem Kalium (s. u.) abscheidet.

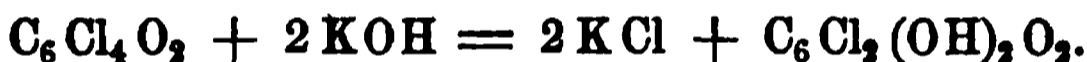
**Tetrachlorchinon**, Chloranil,  $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ . Entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Mono- und Dichlorisatin; ferner durch Einwirkung von Chlormischungen ( $\text{HCl}$  und  $\text{KClO}_3$ ) auf Chinon, Anilin, Phenol, Trichlorphenol, Dinitro- und Trinitrophenol, Salicylsäure, salicylige Säure, Salicin, auf Chinsäure und Arbutin. — Zur Darstellung dient meist Phenol nach dem oben beschriebenen Verfahren.

<sup>1)</sup> Reuhöffer u. Schulz, Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1792.

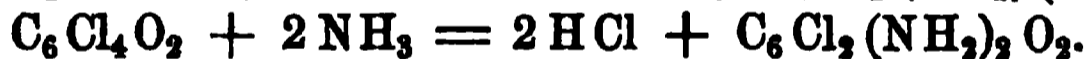
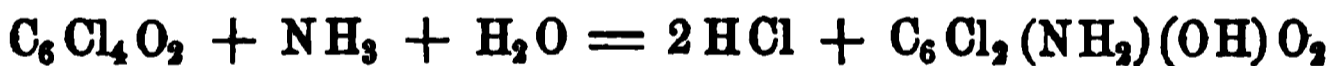
Das Tetrachlorchinon bildet gelbe, goldglänzende Schuppen, welche sich in Wasser nicht, wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol lösen. Es sublimirt ohne Zersetzung, schmilzt aber erst bei hoher Temperatur. Concentrirte Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser greifen es nicht an. Mit Kalilauge giebt es chloranilsaures Kali, mit Ammoniak in wässriger Lösung Chloranilaminsäure, in alkoholischer Chloranilamid (s. u.). Mit Anilin giebt es Chloranilanilid. — Mit Phosphorpentachlorid giebt es Perchlorbenzol,  $C_6Cl_6$ . Durch schweflige Säure wird es in Tetrachlorhydrochinon übergeführt.

Tetrabromchinon, Bromanil,  $C_6Br_4O_2$ , entsteht durch Einwirkung von Brom auf Pikrinsäure, sowie in kleiner Menge durch Erhitzen von Proteinkörpern mit Brom. Am leichtesten wird es erhalten durch Zusatz von 1 Thl. Phenol zu einem unter Wasser befindlichen Gemenge von 10 Thln. Brom und  $3\frac{1}{2}$  Thln. Jod und 1- bis 2 stündiges Erhitzen auf  $100^\circ$ . Bei Behandlung des Reactionproductes mit Schwefelkohlenstoff bleibt das Bromanil zurück. — Es bildet goldgelbe, glänzende Blättchen, welche in ihrem Aeußeren, wie im chemischen Verhalten, die größte Aehnlichkeit mit Chloranil zeigen.

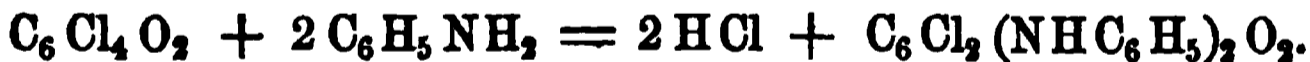
Das Tetrachlorchinon zeigt die bemerkenswerthe Fähigkeit, zwei seiner Chloratome mit Leichtigkeit gegen Hydroxyl- oder Amidgruppen austauschen zu können, was bekanntlich sonst bei Halogenen, welche Benzolwasserstoff ersetzen, durchaus nicht der Fall ist. Durch Einwirkung von Alkalien wird es, wie wir bereits sahen, in Chloranilsäure verwandelt:



Ammoniak verwandelt es, je nach den Versuchsbedingungen, in Chloranilaminsäure oder Chloranilamid:



Anilin wirkt ganz analog dem Ammoniak, indem sich Chloranilanilid bildet:

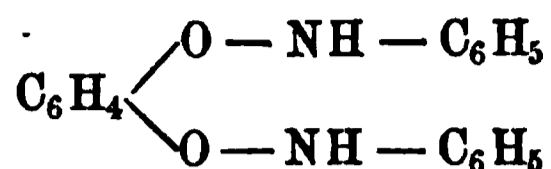


Bromanil verhält sich bei diesen Reactionen wie das Chloranil.

Die so erhaltenen Verbindungen lassen sich als Substitutionsproducte von entsprechenden Derivaten des Chinons ansehen, von denen einige vielleicht dargestellt sind; aber nur eines von ihnen, das Chinonanilid, ist so genau charakterisirt, daß seine Existenz als sicher erwiesen gelten kann. Die folgende Zusammenstellung wird dies erläutern:

$C_6H_4O_2$ Chinon	$C_6H_2(OH)_2O_2$ Chinonsäure (?)	$C_6H_2(OH)(NH_2)O_2$ Chinonaminsäure (?)
$C_6H_2(NH_2)_2O_2$ Chinonamid (?)	$C_6H_2(NHC_6H_5)_2O_2$ Chinonanilid	
$C_6Cl_4O_2$ Chloranil	$C_6Cl_2(OH)_2O_2$ Chloranilsäure	$C_6Cl_2(OH)(NH_2)O_2$ Chloranilaminsäure
$C_6Cl_2(NH_2)_2O_2$ Chloranilamid	$C_6Cl_2(NHC_6H_5)_2O_2$ Chloranilanilid	

Uebrigens sind die hier angenommenen Constitutionformeln mehr oder weniger hypothetisch; für das Chinonanilid hat Wichelhaus (l. c.) im Gegensatz zu der obigen die Formel



aufgestellt, welche diese Verbindung mit dem von ihm dargestellten Phenochinon in Parallele stellt (s. u.).

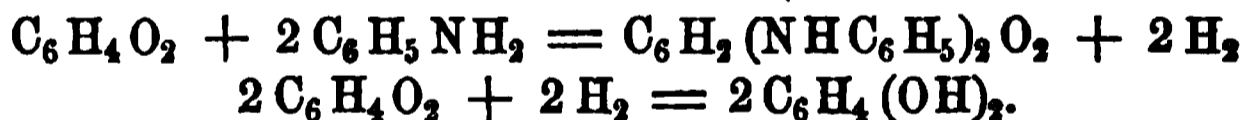
Chinonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{O}_2$  (?). Dieser Körper entsteht vielleicht bei der Einwirkung von Alkalien auf Chinon; es fehlt aber an genaueren Angaben über denselben <sup>1)</sup>.

Chinonamid,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2\text{O}_2$  (?), entsteht als smaragdgrüne krystallinische Masse durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Chinon <sup>2)</sup>. Die wässrige Lösung des Körpers wird rasch schwarz. — Er könnte sich nach der folgenden Gleichung bilden:

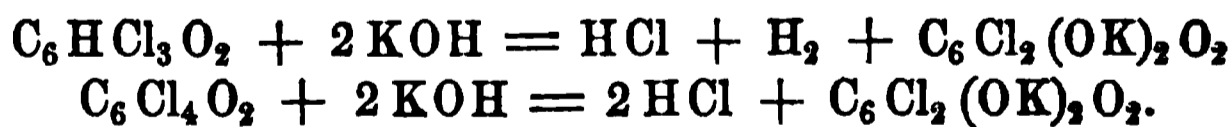


Der nascirende Wasserstoff würde vermuthlich eine entsprechende Menge Chinon zu Hydrochinon oder Chinhydron reduciren.

Chinonanilid <sup>3)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2\text{O}_2$  oder  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ . Eine Lösung von Chinon in Anilin, erstarrt bald zu einer krystallinischen Masse, die sich weder in Wasser, noch in Alkohol oder Aether löst. Läßt man aber Chinon auf Anilin bei Gegenwart einer großen Menge siedenden Alkohols einwirken, so setzen sich aus der braunen erkaltenden Lösung rothe, fast metallglänzende Schuppen von Chinonanilid ab. Die Mutterlauge enthält neben Anilin noch Hydrochinon. Der Proceß entspricht daher den folgenden Gleichungen:



Chloranilsäure,  $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , wurde von Erdmann <sup>4)</sup> entdeckt und von Hesse <sup>5)</sup> noch weiter untersucht. Entsteht, wie bereits angegeben, durch Einwirkung von Alkalien auf Tri- und Tetrachlorchinon:



Zur Darstellung löst man Chloranil in erwärmter, verdünnter Kali- oder Natronlauge. Die Lösung färbt sich dunkel und scheidet beim Erkalten oder längerem Stehen Krystalle von chloranilsaurem Kalium, bezw. Natrium ab, welche durch Umkrystallisiren aus wenig heißem Wasser gereinigt werden. Setzt man zu der wässrigen Lösung eines Salzes Schwefelsäure oder Salzsäure, so wird

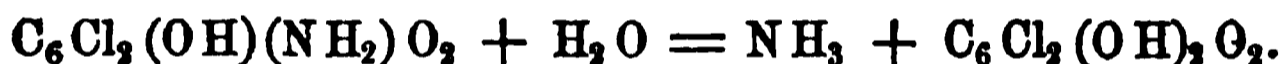
<sup>1)</sup> Wostrensky, Journ. f. prakt. Chem. XXXIV, 215; Schoonbrodt, Jahresber. d. Chem. 1861, 386. — <sup>2)</sup> Ibid. — <sup>3)</sup> Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1863, 415. — <sup>4)</sup> Liebig's Annalen 37, 343; 48, 309, 315. — <sup>5)</sup> Ibid. 114, 304.

daraus die Chloranilsäure nach einiger Zeit in röthlich weißen, glimmerartig glänzenden Blättchen ausgeschieden. Nach dem Trocknen erscheint sie mennigroth.

Die Säure verliert bei  $115^{\circ}$  ihr Krystallwasser; bei höherer Temperatur sublimirt ein Theil unzersezt. Sie löst sich in Wasser mit violettrother Farbe. Schwefelsäure und Salzsäure fällen den größten Theil der Säure aus unter Entfärbung der Lösung. Salpetersäure zerstört die Chloranilsäure; durch rauchende Schwefelsäure wird sie gelöst und durch Wasser wieder ausgefällt.

Die Alkalisalze der Chloranilsäure werden erhalten wie angegeben. Das Kaliumsalz,  $C_6Cl_2(OK)_2O_2 + H_2O$ , und das Natriumsalz,  $C_6Cl_2(ONa)_2O_2 + 4H_2O$ , bilden schöne, dunkelrothe Krystallnadeln; das Bariumsalz,  $C_6Cl_2(O_2Ba)O_2 + 3H_2O$ , ist ein rothbrauner, krystallinischer, das Silber-  
salz,  $C_6Cl_2(OAg)_2O_2$ , ein rothbrauner, pulveriger Niederschlag.

Chloranilaminsäure,  $C_6Cl_2(OH)(NH_2)O_2$  <sup>1)</sup>. Das Ammoniumsalz dieser Säure entsteht, wenn man Chloranil in erwärmtem wässerigem Ammoniak löst. Die tiefbraune Lösung setzt beim Erkalten glänzende, kastanienbraune Nadeln des Ammoniumsalzes ab. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure beim Erkalten die Chloranilaminsäure in diamantglänzenden, fast schwarzen Nadeln aus, welche, wie es scheint, 3 Mol. Krystallwasser enthalten, das sie bei  $100^{\circ}$  verlieren. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird sie in der Kälte nicht angegriffen; in der Wärme wird sie dadurch in Chloranilsäure übergeführt:



Ebenso wirkt wässeriges Ammoniak in der Hitze; Kalilauge schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Ammoniumsalz,  $C_6Cl_2(ONH_4)(NH_2)O_2 + 4H_2O$ , verliert bei  $120^{\circ}$  das Krystallwasser. Es bildet mit Metallsalzlösungen meist braune, voluminöse Niederschläge.

Chloranilamid,  $C_6Cl_2(NH_2)_2O_2$  <sup>2)</sup>, entsteht, wenn eine alkoholische Lösung von Ammoniak in gelinder Wärme auf Chloranil einwirkt. Es scheidet sich ein Brei feiner, rothbrauner Nadeln aus, welcher mit kaltem Alkohol gewaschen, in warmem, mit etwas Kali vermischem Alkohol gelöst und darauf durch eine Säure wieder ausgefällt wird. Das so erhaltene Chloranilamid bildet dunkel carmoisinrothe Nadeln, welche bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. In Wasser unlöslich, auch in Alkohol und Aether kaum, leichter in kalihaltigem Alkohol löslich.

Durch Kochen mit Kalilauge wird es in Ammoniak und Chloranilsäure zerlegt:



Chloranilanilid,  $C_6Cl_2(NHC_6H_5)_2O_2$ , wird nach Hesse <sup>3)</sup> erhalten, wenn man trocknes Anilin mit Chloranil zusammenbringt und die braune Krystallmasse mit siedendem Benzol auszieht. Es scheidet sich beim Erkalten in braun-

<sup>1)</sup> Erdmann, l. c.; Laurent, Journ. f. pr. Chem. 36, 280. — <sup>2)</sup> Laurent, l. c.; Siebig's Annalen 52, 347. — <sup>3)</sup> Journ. f. pr. Chem. 44, 306.

schwarzen Krystallen aus. Nach Hofmann<sup>1)</sup> bildet es sich auch analog dem Chinonanilid durch Einwirkung von Chloranil auf Anilin, wahrscheinlich bei Gegenwart von viel siedendem Alkohol (Gleichung s. o.). Es ist in Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol kaum, in siedendem Benzol etwas löslich.

Wie Chinon und Tetrachlorchinon, so besitzt übrigens auch das Trichlorchinon die Fähigkeit, sich mit Aminen zu verbinden<sup>2)</sup>. Es liefert mit Anilin, Ortho- und Paratoluidin, Parabromanilin, Metanitranilin, Benzidin, Diphenylin, Nitroamidodiphenyl (Para- Para-) und Naphthylamin Niederschläge, die sich meist in dunkelbraunen, metallisch glänzenden Blättchen abscheiden. Die Reaction ist sehr empfindlich. Die erhaltenen Verbindungen lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön blauer Farbe.

Die Verbindung mit Anilin, das Dianilidomonochlorchinon,



scheidet sich in dunkelbraunen, metallisch glänzenden Blättchen ab, wenn eine alkoholische Lösung gleicher Theile Trichlorchinon und Anilin zusammengebracht und erwärmt wird. — In den alkoholischen Mutterlaugen finden sich salzsaures Anilin und Trichlorhydrochinon.

Toluchinon,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ , untersuchte Niezki<sup>3)</sup>, der es durch Oxydation von Paradiamidotoluol ( $\gamma$ -Toluyldiamin, S. 644) mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit anderen Oxydationsmitteln erhielt. Es tritt zunächst eine grüne Reaction ein, welche beim Erhitzen verschwindet; bei der Destillation mit Wasserdämpfen geht das Chinon in gelben, stechend riechenden Deltropfen über, die sich in der Vorlage in eine Krystallmasse verwandeln. — Auch durch Oxydation des Amidoazotoluols entsteht Toluchinon. Dasselbe ist dem Benzochinon ähnlich. Es bildet goldgelbe, sehr flüchtige Blättchen von demselben charakteristischen Geruch, die sich wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser lösen. Alkohol und Aether lösen es leicht. Die goldgelbe wässrige Lösung wird durch Alkalien braunroth gefärbt. Es schmilzt bei  $67^\circ$ .

Durch Reductionsmittel geht es in Hydrotoluchinon,  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{OH})_2$ , über. Krystallisirt aus heißem Benzol in breiten, farblosen Nadeln. Schmelzpunkt  $124^\circ$ . Durch Oxydation geht es leicht wieder in Toluchinon über. — Eine dem Chinhydrin entsprechende Zwischenstufe bildet feine, schwarze Nadeln, welche im durchfallenden Lichte violett sind, im auffallenden gelben Metallschimmer zeigen und bei  $52^\circ$  schmelzen.

Gehlornte Toluchinone<sup>4)</sup> entstehen durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat auf Ortho- und Metakresol; Parakresol giebt unter gleichen Umständen keine gehlornten Chinone, jedenfalls weil die Parastellung die Chinonbildung verhindert. Orthokresol giebt ein Gemisch von Di- und Trichlororthotoluchinon; aus Metakresol scheint nur das entsprechende Dichlorchinon zu entstehen.

<sup>1)</sup> Jahresber. d. Chem. 1863, 415. — <sup>2)</sup> Reuhöffer u. Schulz, Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 1792. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 833. — <sup>4)</sup> Borgmann, Siebig's Annalen 152, 248; Southworth, ibid. 168, 267.

**Phloron**,  $C_8H_8O_2$  <sup>1)</sup>, entsteht durch Oxidation von Steinkohlkreosot — einem zwischen 190 und 220° siedenden Phenolgemische — und ebenso aus gewissen Fractionen des Buchenkreosots. Es bildet sich dabei ohne Zweifel aus Phenolen,  $C_8H_{10}O$ , oder deren Aethern, die aber bis jetzt nicht bekannt sind. (Eine Angabe von Kad, daß es nicht aus Khlphenol, sondern aus Kresol entsteht, entbehrt ebenso der inneren Wahrscheinlichkeit wie der sicheren experimentellen Begründung.) Zur Darstellung mischt man das Buchen- oder Steinkohlkreosot mit der 1½fachen Gewichtsmenge Schwefelsäure, läßt das Gemenge, welches alsbald dunkelrothe Färbung annimmt, stehen, bis es sich mit Wasser nicht mehr trübt und destillirt es dann mit dem 6fachen Volum Wasser und der 1½fachen Gewichtsmenge Braunstein. Es geht eine gelbe Flüssigkeit über, aus der sich bald gelbe Krystalle und erstarrte ölige Tröpfchen abscheiden, während sich das Kühlrohr mit gelben Nadeln füllt. Man sammelt die Krystalle und entzieht dem Destillat den Rest des Chinons durch Ausschütteln mit Aether. Schließlich wird die Substanz aus Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet goldgelbe, schiefe, rhombische Säulen, welche in Geruch, Sublimirbarkeit und Löslichkeit ganz dem Chinon gleichen. Wie dieses färbt es in seinen Lösungen die Haut braun. Der Schmelzpunkt ist nach Komnier und Bouilhou bei 60 bis 62°. — Durch schweflige Säure wird das Phloron zu Hydrophloron,  $C_8H_{10}O_2$ , reducirt.

Leitet man über mäßig erwärmtes Phloron trockenes Chlor, bis keine Salzsäure mehr entweicht, so zerfließt es zu einer gelben Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten Krystalle abscheiden. Wird das Product in heißem Alkohol gelöst, der überschüssige Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet, so scheidet die concentrirte heiße Lösung beim Stehen in der Kälte ein aus Blättchen und Nadeln bestehendes Krystallgemenge ab. Die beiden Körper werden durch Behandeln mit starkem Alkohol, welcher die Nadeln zuerst löst, getrennt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die Nadeln sind annähernd reines Monochlorphloron,  $C_8H_7ClO_2$ . Die Blättchen annähernd reines Dichlorphloron,  $C_8H_5Cl_2O_2$ . (Kad.) — Chlorsubstitutionsproducte von Homologen des Chinons — Chlorxylone — erhielt auch Gorup-Besanez <sup>2)</sup> durch Behandlung von Kreosot mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure, doch ist ihre Natur und Zusammensetzung nicht sicher festgestellt.

**Metaphloron.** Mit diesem Namen ist eine in Nadeln krystallisirende Substanz bezeichnet worden, welche aus den Mutterlaugen von der Krystallisation des rohen Phlorons (aus Steinkohlkreosot) erhalten worden ist. Dieselbe schmilzt bei 125°, ist aber sonst dem Phloron ähnlich.

**Oxyxylolchinon**,  $C_6H(CH_3)_2(OH)O_2$ , erhielt Fittig <sup>3)</sup> durch Behandlung von salzsaurem Diamidomesitylen mit schwachen Oxidationsmitteln

<sup>1)</sup> Komnier und Bouilhou, Jahresber. d. Chem. 1862, 322; Gorup-Besanez und v. Kad, Zeitschr. f. Chemie 1868, 560; v. Kad, Liebig's Annalen 151, 168. — <sup>2)</sup> Liebig's Annalen 86, 237. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 1399; 1875, 16.

(Eisenchlorid, sehr verdünnte Chromsäurelösung); eine sehr auffallende Reaction, bei welcher eine Methylgruppe eliminirt und durch Hydroxyl ersetzt wird.

Lange, rothgelbe Nadeln, welche ziemlich löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Die gelbe wässerige Lösung färbt sich mit allen alkalisch reagirenden Körpern, und auch schon auf Zusatz von Brunnenwasser tief violett. Schmelzpunkt 101 bis 102°.

**Thymochinon**,  $C_{10}H_{12}O_2$ . Es wurde von Vallemant<sup>1)</sup> entdeckt, welcher es durch Destillation einer mit dem 5- bis 6fachen Volum Wasser verdünnten Auflösung von Thymol in Schwefelsäure mit Braunstein oder Kaliumchromat erhielt. Neben Ameisensäure geht ein gelbes Del über, das bald krystallinisch erstarrt und das man aus Aether-Alkohol umkrystallisirt. — Vallemant nannte den Körper Thymoil und schrieb ihm die Formel  $C_{12}H_{16}O_2$  zu. Carstanjen<sup>2)</sup> erkannte zuerst seine Natur und Zusammensetzung. Derselbe räth, die Reinigung statt durch Krystallisation durch Destillation zu bewerkstelligen. — Paternò<sup>3)</sup> erhielt das Thymochinon durch Oxydation von Methylthymol mit Chromsäure in essigsaurer Lösung. R. Schiff und später Armstrong<sup>4)</sup> stellte es dar durch Destillation von Amidothymol mit Eisenchlorid. Carstanjen<sup>5)</sup> erhielt es durch Oxydation des Thymophenols in gleicher Weise wie aus dem Thymol. Endlich erhielt Steiner<sup>6)</sup> das Thymochinon durch Oxydation des Dithymoläthans (Condensationsproduct von Thymol und Paraldehyd).

Das Thymochinon bildet gelbe, prismatische Krystalle, welche in Wasser wenig, auch in Alkohol schwer, in Aether leicht löslich sind. Schmelzpunkt 45,5°; Siedepunkt 200°. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Es riecht eigenthümlich durchdringend. Am Licht verändert es sich leicht; von Kalilauge wird es unter Aufnahme von Sauerstoff zu einer braunrothen Flüssigkeit gelöst.

Schweflige Säure reducirt es zu Thymohydrochinon,  $C_{10}H_{12}(OH)_2$ ; durch Vermischen des letzteren mit Thymochinon in weingeistiger Lösung entsteht Thymochinhydron,  $C_{10}H_{12}O_2 \cdot C_{10}H_{12}(OH)_2$ . Das Thymohydrochinon bildet wasserhelle, glasglänzende, vierseitige Prismen. Es schmilzt bei 139,5°, ist unzersezt sublimirbar, löst sich in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht. Durch Oxydation geht es leicht in Thymochinon über.

Sehr interessant ist die Veränderung, welche das Thymochinon durch die Einwirkung des Lichtes erfährt<sup>7)</sup>. Es geht dadurch in eine polymere Modification über, das Polythymochinon, welche sich besonders durch ihre weiße Farbe und ihre Unlöslichkeit in Aether vom Thymochinon unterscheidet. Stellt man mittelst in Colloidum gelösten Thymochinons eine photographische Platte her, so giebt dieselbe nach sechstägiger Belichtung unter einem Glasnegativ und Entfernung des unveränderten Thymochinons durch Aether ein scharfes positives Bild. — Das Polythymochinon erhält man am leichtesten, indem man Thymochinon in dünnen

1) Siebig's Annalen 101, 120; 102, 121. — 2) Journ. f. pr. Chem. [2], 3, 50. — 3) Ber. d. d. Chem. Ges. 1875, 440. — 4) Ibid. 1877, 297. — 5) Jahresber. d. Chem. 1877, 650. — 6) Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 289. — 7) Liebermann, Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 2177.



Schichten, wie es bei der Verdunstung ätherischer Lösungen zurückbleibt, dem Lichte aussetzt. Es ist in allen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich; aus Alkohol krystallisirt es in langen, hellgelben, geruchlosen, seidglänzenden Nadeln, welche bei 200 bis 201° schmelzen. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Durch Jodwasserstoff und rothen Phosphor wird es zu Thymohydrochinon reducirt.

Beim Erhitzen von Thymochinon mit 2 Mol. Brom unter Wasser entsteht ein Gemenge von Mono- und Dibromthymochinon,  $C_{10}H_{11}BrO_2$  und  $C_{10}H_{10}Br_2O_2$  (Carstanjen). Die Lösung des Productes in heißem Alkohol scheidet beim Erkalten reichlich Dibromthymochinonkrystalle ab; das Monobromderivat wird aus der Mutterlauge gewonnen. Es bildet gelbe Nadeln, ist aber bisher noch nicht rein von der Dibromverbindung erhalten worden. Dibromthymochinon bildet gelbe Blättchen, welche bei 73,5° schmelzen. Es wird von schwefliger Säure nicht verändert; Zinn und Salzsäure reduciren es zu Hydrothymochinon.

Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Dibromthymochinon und Anilin und Eindampfen erhält man braune Krystalle, welche, aus heißem Alkohol umkrystallisirt, lebhaft glänzende, dünne, violette Blättchen bilden. Carstanjen hält dieselben für Dianilidothymochinon (Thymochinonanilid). Die von ihm angenommene Formel  $C_{10}H_{10}(C_6H_5NH_2)_2O_2$  sollte wohl, entsprechend dem Chinonanilid,  $C_{10}H_{10}(NHC_6H_5)_2O_2$  heißen.

Oxythymochinon,  $C_{10}H_{11}(OH)O_2$ , entsteht aus dem Monobromthymochinon durch Auflösen in erwärmter wässriger Kalilauge und wird daraus durch verdünnte Säuren als gelbes flockiges Pulver gefällt. Es bildet sich auch durch Erwärmen einer Lösung von salzsaurem Diamidothymol,  $C_{10}H_{11}(OH)(NH_2)_2$ , 2 HCl, mit Platinchlorid oder Eisenchlorid. Es ist in heißem Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in rhombischen Tafeln. Auch in Aether ist es sehr leicht löslich. Es schmilzt bei 187°; sublimirt in scharlachrothen, diamantglänzenden Krystallen. In Alkalien löst es sich mit purpurrother Farbe und wird durch Säuren wieder gefällt. — Durch Zinn und Salzsäure wird es zu Oxythymohydrochinon,  $C_{10}H_{11}(OH)_2$ , reducirt.

Uebrigens werden die Eigenschaften, besonders der Schmelzpunkt des Oxythymochinons, von verschiedenen Seiten etwas abweichend angegeben <sup>1)</sup> und es ist noch nicht sicher festgestellt, ob diese Differenzen auf Beimengung anderer Verbindungen — Dioxythymochinon — oder auf der Existenz isomerer Oxythymochinone beruhen.

Dioxythymochinon,  $C_{10}H_{10}(OH)_2O_2$ . Eine Verbindung, welcher diese Bezeichnung zukommen scheint, erhielt Carstanjen (l. c.) durch Einwirkung von warmer Kalilauge auf Dibromthymochinon. Der Körper wird aus der braunrothen Lösung durch Säuren in braungelben Flocken gefällt, welche aus

<sup>1)</sup> Liebermann, Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 611. — Carstanjen, Journ. f. pr. Chem. [2] 15, 398. — Ladenburg und Engelbrecht, Ber. d. d. Chem. Ges. 1877, 49, 1218. S. ferner über Oxythymochinon: Liebermann, Ber. d. d. Chem. Ges. 1876, 1778; 1877, 77. Ladenburg, Ibid. 1874, 1137, 1684.

Alkohol in Krystallen erhalten werden, aber schwer von anhängendem Harz zu trennen sind. — Durch Erhitzen mit Eisenchlorid und Erkalten der Lösung erhält man hellgelbe, als Thymodichinon,  $C_{10}H_{10} \cdot O_2 \cdot O_2$ , bezeichnete Krystallflitter. — Ladenburg und Engelbrecht (l. c.) erhielten Diorythymochinon neben Ornythymochinon durch Destillation von Diamidothymoläther,  $C_{10}H_{11}(NH_2)_2OC_2H_5$ , mit Eisenchlorid und Wasserdampf. Dasselbe Diorythymochinon entsteht aus Monochlororythymochinon,  $C_{10}H_{10}Cl(OH)O_2$ . Letzteres wird erhalten durch Uebersführung des Dinitrothymols,  $C_{10}H_{11}(NO_2)_2OH$  mittelst Phosphorpentachlorid in Dinitrochlorchymol,  $C_{10}H_{11}(NO_2)_2Cl$ , Reduction des letzteren zu Diamidochlorchymol,  $C_{10}H_{11}(NH_2)_2Cl$ , und Oxydation dieser Verbindung mit Chromsäure.

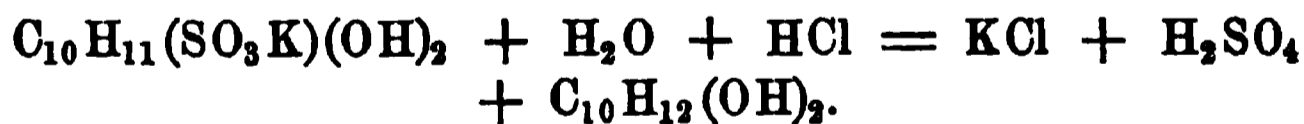
Dieses Chlororythymochinon krystallisirt in citronengelben, bei  $122^\circ$  schmelzenden, in Alkohol und Toluol leicht löslichen und leicht sublimirbaren Prismen. Kocht man seine violette Lösung in Kalilauge, so wird es in Diorythymochinon verwandelt, welches durch Salzsäure ausgefällt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in firschrothen Prismen erhalten wird. — Endlich entsteht dasselbe Diorythymochinon auch durch Einwirkung von Kali auf Ornythymochinon. — Es schmilzt bei  $220^\circ$ , sublimirt unzersezt und ist in Alkohol schwer, in Wasser sehr schwer löslich. In Alkalien löst es sich mit violetter Farbe.

Ob das von Ladenburg und Engelbrecht auf den drei angegebenen Wegen erhaltene Diorythymochinon mit der von Carstanjen aus Dibromthymochinon dargestellten Verbindung identisch ist, steht dahin.

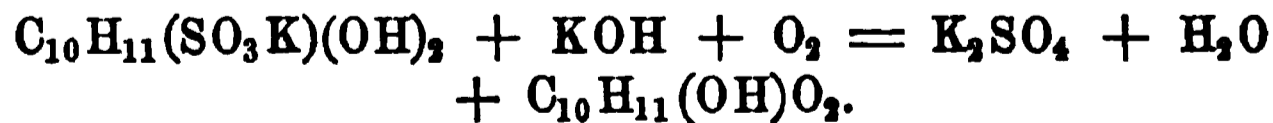
Hydrothymochinonsulfosaures Kalium,  $C_{10}H_{11}(SO_3K)(OH)_2$  <sup>1)</sup>. Wird Thymochinon mit einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligsaurem Kalium auf  $60^\circ$  erhitzt, so erstarrt beim nachherigen Erkalten die Flüssigkeit zu einem Brei prachtvoller Krystalle, welche von der stark alkalisch gewordenen Flüssigkeit getrennt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und schnell durch Abpressen getrocknet werden. Die lufttrockene Verbindung hat die Formel  $C_{10}H_{13}SO_3K$  und entsteht nach der Gleichung:



Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid erst smaragdgrün, dann goldgelb gefärbt. Durch Kochen mit Salzsäure wird es in Hydrothymochinon und Schwefelsäure zerlegt:



Kaustische Alkalien bewirken unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft die Bildung von Ornythymochinon:



<sup>1)</sup> Carstanjen, Journ. f. pr. Chem. [2] 15, 478.

**Naphtochinon**,  $C_{10}H_6O_2$ . Von diesem Körper sind zwei isomere Modificationen bekannt, welche als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinon unterschieden werden<sup>1)</sup>.

**$\alpha$ -Naphtochinon.** Schon seit geraumer Zeit sind Substitutionsproducte dieses Körpers bekannt, von denen auch einige färbende Eigenschaften besitzen, ohne aber die Erwartungen auf technische Verwendung, welche man an ihre Entdeckung knüpfte, zu erfüllen. Dahin gehören: das Chlororhnaphtochinon, auch Chlororhnaphthalinsäure genannt, und das Dioxynaphtochinon oder Naphtoazarin. Das ( $\alpha$ -)Naphtochinon selbst scheint zuerst von Hermann<sup>2)</sup> dargestellt worden zu sein, welcher es in geringer Menge erhielt durch trockne Destillation des chlororhnaphthalinsulfosauren Kaliums,  $C_{10}H_3Cl(OH)O_2 \cdot SO_3K$ . Groves<sup>3)</sup> bereitete es aus dem Naphthalin durch Behandlung einer Lösung von Naphthalin in warmem Eisessig mit einer fast gesättigten Lösung von Chromsäure in Eisessig. Nach Vollendung der unter starker Erhitzung verlaufenden Reaction wird mit Wasser verdünnt, das niedergeschlagene noch unreine Naphtochinon mit Wasserdampf destillirt und von mit übergegangenem Naphthalin durch abwechselnde Krystallisation aus leichtem Petroleum, Schwefelkohlenstoff und Alkohol befreit. Liebermann und Dittler<sup>4)</sup> stellten es dar durch Oxydation einer verdünnten Lösung von salzsaurem Diamidonaphthalin,  $C_{10}H_6(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ , mit dem gleichen Volum einer einprocentigen Chromsäurelösung. Das Naphtochinon bildet sich schon in der Kälte und geht in großer Menge bei der Destillation mit den ersten Wasserdämpfen über. Dieselben<sup>5)</sup> erhielten es auch durch Oxydation von Monoamido- $\beta$ -Naphtol mit Eisenchlorid oder Bromwasser. — Endlich stellten Monnet, Reverdin und Nölting<sup>6)</sup> es dar durch Oxydation des Naphthylamins — analog der Bildung des Benzochinons durch Oxydation des Anilins. 1 Thl. Naphthylamin wird in 6 Thln. Schwefelsäure und 25 Thln. Wasser gelöst und nach und nach  $2\frac{1}{2}$  Thle. gepulvertes Kaliumdichromat unter Abkühlung eingetragen. Es bildet sich ein dicker, schwarzbrauner Niederschlag, der abfiltrirt, über Schwefelsäure getrocknet und mit Aether extrahirt wird. Auch die Mutterlauge wird mit Aether ausgeschüttelt. Beide ätherische Extracte hinterlassen beim Verdunsten einen Rückstand, welcher nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol reines Naphtochinon giebt. — Auch aus Dimethylnaphthylamin entstehen bei der Oxydation kleine Mengen von Naphtochinon.

Das  $\alpha$ -Naphtochinon bildet große, schwefelgelbe, trikline Tafeln von stechendem Geruch. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heißem Alkohol und Aether leicht löslich. Schmelzpunkt  $125^\circ$ . Es sublimirt schon unter  $100^\circ$  und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure giebt es Phtalsäure. — Kalte wässerige schweflige Säure ist fast ohne Einwirkung auf das Naphtochinon, durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor giebt es:

Naphtohydrochinon,  $C_{10}H_6(OH)_2$ , isomer mit Dufart's Dioxynaph-

<sup>1)</sup> Die Unterscheidung durch die Zeichen  $\alpha$  und  $\beta$  hat hier selbstverständlich nichts gemein mit der Anwendung der gleichen Zeichen für die Unterscheidung der isomeren Monoderivate des Naphthalins. — <sup>2)</sup> Siebig's Annalen 151, 63. — <sup>3)</sup> Ibid. 167, 357. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1873, 945. — <sup>5)</sup> Ibid. 1874, 240. — <sup>6)</sup> Ibid. 1879, 2305.

talin (erhalten durch Schmelzen von  $\alpha$ -Naphthalindisulfosäure mit Kali; s. Phenol-Azofarbstoffe). — Das Naphtohydrochinon (Groves) scheidet sich beim Erkalten der jodwasserstoffsauren Lösung in langen, farblosen, bei etwa  $176^\circ$  schmelzenden Nadeln aus. Es ist leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in kaltem Wasser und heißem Benzol. Durch Oxydation geht es wieder in Naphtochinon über.

Naphtochinhydron,  $C_{20}H_{14}O_4$ , (Groves), entspricht dem grünen Hydrochinon und schießt in purpurnen Krystallen an, wenn eine kochende wässrige Lösung von 1 Mol. Naphtochinon und 1 Mol. Naphtohydrochinon erkaltet. Es entsteht auch direct beim Kochen von Naphtochinon mit schwacher Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor. Geht leicht durch Oxydation in Naphtochinon, durch Reduction in Naphtohydrochinon über.

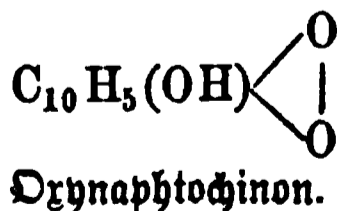
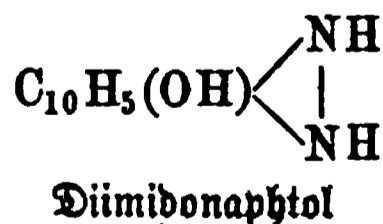
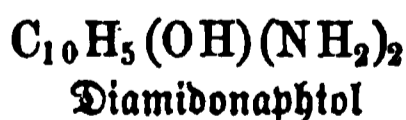
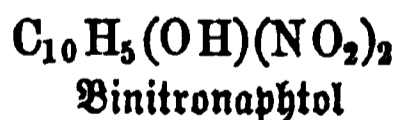
Auch die folgenden Verbindungen sind wohl alle Abkömmlinge des  $\alpha$ -Naphtochinons.

Dichlornaphtochinon, Chloroxy-naphthalinchlorid,  $C_{10}H_4Cl_2 \cdot O_2$ , s. Bollen, S. 367.

Perchlornaphtochinon, Perchloroxy-naphthalinchlorid,  $C_{10}Cl_6O_2$ , erhielt Laurent<sup>1)</sup> durch Kochen von Hexachlornaphthalin mit Salpetersäure neben Chlorphthalsäure und einigen anderen Körpern. Krystallisirt in leichten gelben, stark glänzenden Blättchen.

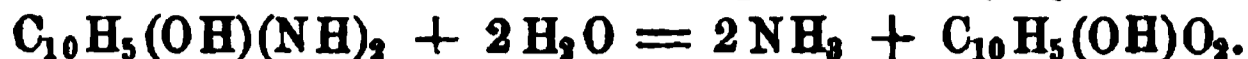
Dibromnaphtochinon,  $C_{10}H_4Br_2 \cdot O_2$ , stellten Diehl und Merz<sup>2)</sup> dar durch Einwirkung von Brom auf  $\alpha$ -Naphtol bei Gegenwart von Jod. In gleicher Weise auch aus Dinitronaphtol zu erhalten. Schöne gelbe Nadelchen, welche bei vorsichtigem Erhitzen unter partieller Verkohlung sublimiren. Schmelzpunkt  $149,5$  bis  $151,5^\circ$ . Geht durch Einwirkung von Alkalien in Bromoxy-naphtochinon über.

Oxy-naphtochinon, Naphthalinsäure,  $C_{10}H_5(OH)O_2$ , wurde von Grief und Martius<sup>3)</sup> entdeckt; später von Gräbe und Ludwig<sup>4)</sup> und zuletzt von Diehl und Merz<sup>5)</sup> genauer untersucht. Es entsteht aus dem Dinitro- $\alpha$ -Naphtol (Martiusgelb), indem dieses durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in das Chlorhydrat des Diamidonaphtols, dieses durch Oxydation mit Eisenchlorid in das des Diimidonaphtols übergeführt und letzteres mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure auf  $120^\circ$  erhitzt wird:



<sup>1)</sup> Compt. rend. 16, 861. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1064. — <sup>3)</sup> Siebig's Annalen 134, 375. — <sup>4)</sup> Ibid. 154, 303. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1878, 1314.

Der letztere Proceß verläuft nach der folgenden Gleichung:



Das Drynaphthochinon bildet ein hellgelbes, stark elektrisches Pulver oder gelbe Nadeln. Es schmilzt bei 179°. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es theilweise. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in siedendem wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Es ist eine ziemlich starke Säure; die Alkalisalze sind blutroth und in Wasser leicht löslich. — Wasserstoff im status nascendi führt es in Trioxy-naphthalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})_3$ , über. (Gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln; die alkalischen Lösungen wirken stark reducirend und färben sich an der Luft braun.)

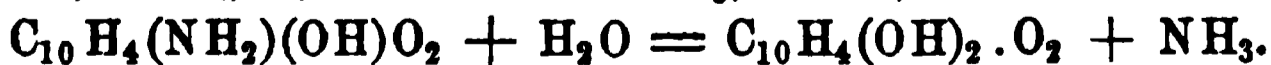
Chloroxy-naphthochinon, Chloroxy-naphthalinsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}(\text{OH})\text{O}_2$ , s. Volley, S. 368.

Perchloroxy-naphthochinon, Perchloroxy-naphthalinsäure,  $\text{C}_{10}\text{Cl}_3(\text{OH})\text{O}_2$ , s. Volley, S. 369.

Bromoxy-naphthochinon, Bromoxy-naphthalinsäure, Bromnaphthalinsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Br}(\text{OH})\text{O}_2$ , stellten Diehl und Merz dar durch Behandeln des Dibromnaphthochinons (s. o.) mit warmer Natronlauge oder siedender Sodaauflösung, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Kann auch durch Bromiren des Drynaphthochinons erhalten werden. Goldgelbe Schuppen oder Nadelchen, in Wasser selbst in der Hitze kaum, auch in Benzol und Aether nur wenig löslich. Schmilzt bei 196,5° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unter theilweiser Verkohlung. Es ist eine starke Säure; die Salze sind schön orange bis roth gefärbt und meist wenig löslich. Bei der Oxydation mit Salpetersäure giebt es Phtalsäure.

Nitronaphthalinsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{OH})\text{O}_2$ , erhielten Diehl und Merz (l. c.) durch allmäligen Zusatz rauchender Salpetersäure zu in Schwefelsäure vertheilter Naphthalinsäure unter guter Kühlung. Krystallisirt aus heißem verdünntem Weingeist oder Chloroform in kleinen, hellgelben Blättchen, schmilzt bei 157° und zerfällt sich bei längerem Erhitzen oder beim Kochen der Lösungen unter Bildung von Phtalsäure, huminartiger Substanz und Blausäure. Bildet durchweg lösliche, gut krystallisirende, schön orange oder roth gefärbte Salze. — Durch Reduction geht sie in Amidonaphthalinsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{OH})\text{O}_2$ , über. Dunkelbraune, in gewissen Richtungen metallisch glänzende Nadeln, welche unter partieller Verkohlung sublimiren. Von Alkalien wird sie mit intensiv blauer Farbe gelöst. Die Salze der Erdalkali- und Schwermetalle sind schwer löslich oder unlöslich. Sie bilden blaue, violette oder graue Niederschläge. — Durch Reduction geht die Amidonaphthalinsäure in Amidotrioxynaphthalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{OH})_3$ , über; durch Salpetersäure wird sie zu Phtalsäure oxydirt.

Dioxy-naphthochinon,  $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})_2\text{O}_2$ . Diese, mit dem Naphthazarin (s. u.) isomere Verbindung, welche zum Unterschiede von letzterem als  $\alpha$ -Dioxy-naphthochinon bezeichnet worden ist, stellten Diehl und Merz dar durch Erhitzen der Amidonaphthalinsäure (s. o.) mit verdünnter Salzsäure auf 170 bis 180°:



Die Ausbeute ist nahezu theoretisch.

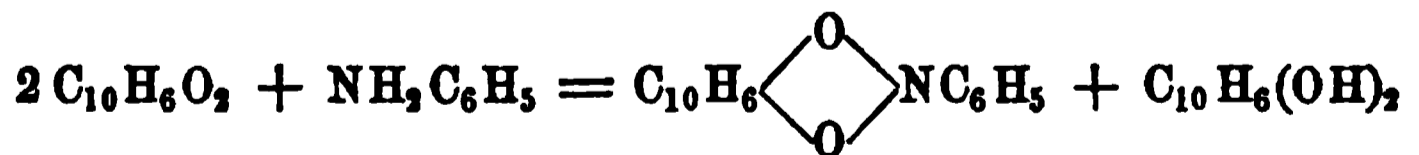
Das  $\alpha$ -Dioxynaphtochinon krystallisirt aus Weingeist in rothbraunen feinen Nadelchen, aus Eisessig in dunkelrothen Schüppchen von lebhaftem Metallglanz. Alkohol und Eisessig lösen es in der Hitze reichlich, in der Kälte wenig, auch in Aether und Benzol ist es wenig löslich. In viel siedendem Wasser löst es sich und scheidet sich beim Erkalten nahezu vollständig in feinen Nadelchen ab. Die Lösungen sind roth. — Alkalien lösen frisch gefälltes Dioxynaphtochinon dunkelviolettblau. Säuren fällen es wieder aus. Der getrocknete Niederschlag verändert sich bei längerem Aufbewahren an der Luft, wird dunkler und in Lösungsmitteln unlöslich. Auch die alkalischen Lösungen verändern sich allmählig an der Luft. — Mäßig rasch erhitzt, sublimirt das  $\alpha$ -Dioxynaphtochinon unter erheblicher Verkohlung zu feinen, zimmerrothen, büschelförmig gruppirten Nadelchen. Die Salze sind dunkel gefärbt, die Alkalisalze leicht löslich, die übrigen schwer oder nicht löslich.

Das  $\alpha$ -Dioxynaphtochinon färbt leicht und lebhaft an, Thonerdebeizen violett, Eisenbeizen dunkelblau. Die Färbung ist waschecht. Seide wird braunviolett tingirt und bekommt starken Metallglanz.

Mit Essigsäureanhydrid bildet das  $\alpha$ -Dioxynaphtochinon ein in braunen Schüppchen krystallisirendes Diacetylderivat,  $C_{10}H_4(O C_2H_3O)_2O_2$ . — Durch Reduction geht es in ein Trioxynaphthalin über. Durch Oxydation mit Salpetersäure giebt es reichlich Phtalsäure (im Gegensatz zum Naph-tazarin, s. u.).

Das  $\alpha$ -Naphtochinon reagirt, ebenso wie das Benzochinon, sehr leicht mit Aminen, und auch mit Ammoniak<sup>1)</sup>, doch scheinen die hierbei sich bildenden Verbindungen keine Analogie mit den entsprechenden Derivaten des Benzochinons zu zeigen. Ammoniak verwandelt das Naphtochinon in alkoholischer oder wässerig alkoholischer Lösung in einen braunen, amorphen Körper. Bei der Einwirkung primärer Amine entstehen dagegen schön krystallisirende Derivate.

Anilinderivat,  $C_{16}H_{11}NO_2$ . Man löst Naphtochinon in heißem Alkohol, setzt überschüssiges Anilin hinzu, erwärmt noch einige Zeit und fällt mit Wasser die entstandene Verbindung aus, indem man zugleich etwas überschüssiges Anilin durch Essigsäure in Lösung bringt. Das fast farblose Filtrat setzt beim Stehen an der Luft noch beträchtliche Mengen desselben Körpers ab, welcher leicht durch Umkrystallisiren aus heißem Alkohol gereinigt werden kann. — Seine Bildung und Constitution entspricht wahrscheinlich der Gleichung:



Naphtochinon

Anilin

Neue Verbindung

Naphtohydrochinon

Glänzende, rothe Nadeln. Schmelzpunkt 190 bis 191°. Sublimirt bei höherer Temperatur unzersezt. In heißem Alkohol, Benzol und Aether leicht löslich, weniger leicht in kaltem Alkohol und Ligroin. In concentrirter Schwefelsäure

<sup>1)</sup> Binde und Plimpton, Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 1644.

ohne Veränderung mit tiefrother Farbe löslich, desgleichen in alkoholischem Kali. — Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid wirken auch bei hoher Temperatur nicht ein. Reducionsmittel spalten die Verbindung in Naphtohydrochinon und Anilin; die reducirten Lösungen regeneriren durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft die ursprüngliche Verbindung.

Paratoluidin giebt mit Naphtochinon eine ähnliche, bei 200° schmelzende Verbindung; ebenso Orthotoluidin, Methyl- und Methylamin. Die Methylverbindung krystallisirt in lebhaft rothen Nadeln und schmilzt bei 225°. — Die Methylverbindung, welche etwas schwieriger rein zu erhalten ist, bildet orangefarbene, lange, glänzende Nadeln; Schmelzpunkt 139 bis 140°. — Diphenylamin verbindet sich mit Naphtochinon bei Gegenwart von Salzsäure zu einem blauen, in glänzenden Nadeln krystallisirenden Körper, dessen Zusammensetzung aber noch nicht sicher festgestellt ist.

Mit Dimethylanilin giebt Naphtochinon bei Gegenwart von Schwefelsäure einen violetten, in Alkohol löslichen Farbstoff <sup>1)</sup>.

$\beta$ -Naphtochinon <sup>2)</sup>.  $\beta$ -Naphtol wird durch Einwirkung von Bleikammerkrystallen in alkalischer Lösung in Nitroso- $\beta$ -Naphtol übergeführt; dieses durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf sein Bariumsalz bei Gegenwart von Ammoniak zu Amidonaphtol reducirt und dieses durch Kaliumdichromat oxydirt. Das Naphtochinon scheidet sich sofort auf Zusatz der Chromatlösung zu der stark schwefelsauren Lösung des Amidonaphtols in zarten, lichtgelben Nadeln aus. Dieselben halten leicht etwas Chromoxyd zurück.

Das  $\beta$ -Naphtochinon schmilzt bei 96°; durch Jodwasserstoff wird es zu Naphtohydrochinon — Dioxy-naphthalin — reducirt; durch Salpetersäure wird es zu Phtalsäure oxydirt. — Es bildet ein bei 158° schmelzendes Nitroderivat,  $C_{10}H_5(NO_2)O_2$ , welches aus Eisessig in rothen, der Chromsäure ähnlichen Krystallen anschießt. — Beim Erhitzen mit Mineralsäuren geht das  $\beta$ -Naphtochinon, indem es sich dunkler färbt, in Dinaphtyldichinhydrin,  $C_{20}H_{12}O_4$ , über, ein blauschwarzes, nur in Eisessig lösliches Pulver. Durch Oxydation wird es in Dinaphtyldichinon,  $C_{20}H_{10}O_4$ , übergeführt; orangefarbene Prismen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich sind; durch Reduction mit Phosphor und Jodwasserstoff oder schweflige Säure giebt es Dinaphtyldihydrochinon,  $C_{20}H_{14}O_4$ ; farblose, bei 176 bis 178° schmelzende, in Eisessig leicht lösliche Nadeln.

Die beiden folgenden Verbindungen leiten sich wahrscheinlich von einem dritten, noch nicht bekannten Naphtochinon ab:

( $\beta$ -) Dioxy-naphtochinon, Naphtoazarin,  $C_{10}H_4(OH)_2O_2$ , s. Volley, S. 356. Hinzuzufügen ist, daß die Ausbeute an Naphtoazarin aus Dinitronaphthalin stets eine sehr geringe ist; das Hauptproduct der Reaction ist allem Anscheine nach Trioxynaphtochinon (s. u.). — Bei der Oxydation mit Salpetersäure konnte Liebermann <sup>3)</sup> nur Oxalsäure, aber keine Phtalsäure auffinden.

<sup>1)</sup> Konnet, Reverdin und Rölting, Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 2305. —

<sup>2)</sup> Stenhouse und Groves, Siebig's Annalen 189, 153; Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1695, 2287. — <sup>3)</sup> Siebig's Annalen 162, 334

Trioxynaphthochinon,  $C_{10}H_3(OH)_3O_2$ , bildet sich neben Naphthazarin und scheint quantitativ das Hauptproduct der Reaction zu sein <sup>1)</sup>. Es ist die bereits S. 357 erwähnte schwarze Substanz. Zur Reinigung wird dieselbe wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, darauf in Natronlauge gelöst, die filtrirte Lösung mit Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag mit heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Amorphes Pulver mit röthlichem Metallglanz; sublimirbar; löst sich in Alkalien mit schmutzig blauvioletter Farbe; in Wasser ist es fast unlöslich. — Unter abweichenden Bedingungen scheint sich neben Trioxynaphthochinon auch Tetraoxynaphthochinon zu bilden.

Zu den Chinonderivaten des Naphthalins gehören vielleicht auch zwei Säuren, deren Zusammensetzung und Constitution aber kaum als festgestellt zu betrachten ist:

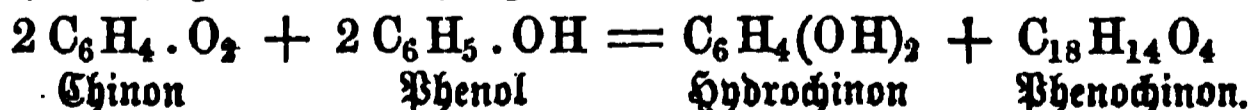
1. Naphtoxalsäure, von Neuhoff <sup>2)</sup> durch Oxydation des Naphthalalkohols dargestellt. Letzterer entsteht, wenn das Additionsproduct des Naphthalins mit unterchloriger Säure — Naphtendichlorhydrin — durch Alkalien zerlegt wird. Die Naphtoxalsäure bildet gelbliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen, welche oberhalb  $100^\circ$  sublimiren.

2. Dioxynaphthalinsäure. Durch Einwirkung von chloriger Säure auf Naphthalin erhielt Hermann <sup>3)</sup> neben anderen Körpern eine chlorhaltige Säure, für welche die Formel  $C_{10}H_7ClO_5$  aufgestellt wird. Sie tauscht schon durch Kochen mit Wasser das Chlor gegen Hydroxyl aus und verwandelt sich in Dioxynaphthalinsäure. Diese bildet monokline, sehr leicht lösliche Prismen. Es ist eine starke zweibasische Säure; die sauren Salze werden leichter krystallisirt erhalten als die neutralen.

Beide genannte Säuren sollen die Formel  $C_{10}H_8O_6$  besitzen.

### Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Chinonen auf Phenole entstehen.

Durch Wechselwirkung von Phenolen und Chinonen erhielt Wichelhaus <sup>4)</sup> eine neue Classe gefärbter Verbindungen, deren einfachster Vertreter, das Phenochinon, aus Phenol und gewöhnlichem Chinon entsteht. Seine Bildung erfolgt nach der folgenden Gleichung:



Derselbe Körper entsteht auch durch directe Oxydation des Phenols, wobei zunächst ein Theil des Phenols in Chinon übergeht, welches dann auf den Rest des Phenols im Sinne der obigen Gleichung einwirkt. Seine Bildung erfolgt wahr-

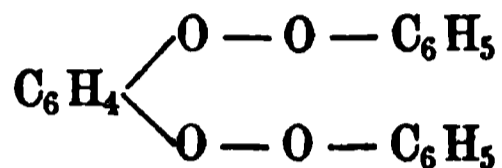
<sup>1)</sup> Aguiar und Bayer, Ber. d. d. Chem. Ges. 1871, 251, 438. — <sup>2)</sup> Liebig's Annalen 136, 342. — <sup>3)</sup> Ibid. 151, 63. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1872, 248, 846.



scheinlich schon durch Oxydation des Phenols an der Luft und ist die Ursache der bekannten Rothfärbung dieses Körpers.

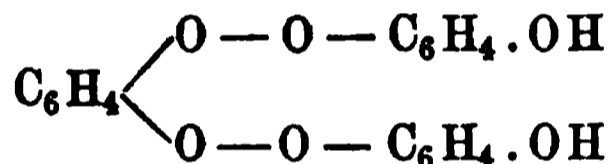
Zur Darstellung des Phenochinons versetzt man eine Lösung von 30 Thln. reinem Phenol in warmem Wasser mit 75 Thln. Chromsäure, kocht unter häufigem Umschütteln eine halbe Stunde am Rückflusfühler, destillirt ab und schüttelt das gelb gefärbte Destillat mit Aether aus, der das Phenochinon beim Verdunsten als dunkelrothe krystallinische Masse hinterläßt. Durch Sublimation in gelinder Wärme erhält man rothe Nadeln, welche auf den breiteren Flächen grünen Reflex zeigen. Das Phenochinon besitzt einen schwachen stechenden Geruch, schmilzt bei 71°, ist sehr flüchtig und löst sich in kaltem Wasser, noch leichter in Alkohol und Aether. Bei längerem Aufbewahren zerfällt es sich theilweise. Es bildet keine Salze.

Die Constitution des Phenochinons wird durch die Formel



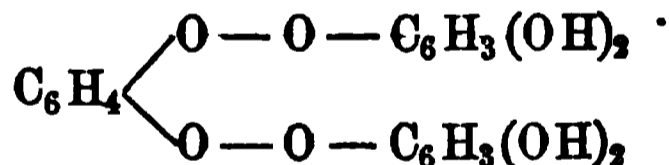
ausgedrückt.

Das lange bekannte Chinhydron, welches sich durch Oxydation des Hydrochinons oder durch Vermischen von Hydrochinon- und Chinonlösungen bildet, betrachtet Wichelhaus als den zweiten Vertreter dieser Classe von Verbindungen; er giebt ihm die Formel:



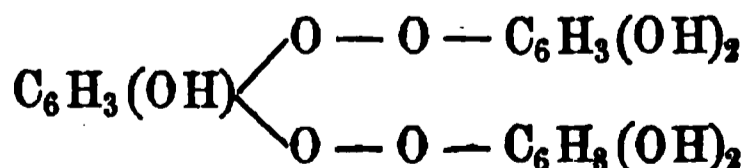
Wir haben aber bereits gesehen, daß von anderer Seite die alte Formel  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$  durch Versuche bestätigt worden ist.

Aus der Pyrogallussäure wird durch Vermischen ihrer Lösung mit Chinon neben Hydrochinon ein Körper von der Formel



gebildet; er hat den Namen Pyrogallochinon erhalten. Derselbe bildet ziegelrothe, in Wasser unlösliche Nadeln, die bei 200° noch nicht schmelzen und bei dieser Temperatur unter theilweiser Zersetzung sublimiren. Durch Alkalien wird er zerlegt; mit Ammoniak giebt er eine blaue Lösung, die aber bald mißfarbig wird.

Wird Pyrogallussäure oxydirt, so kann nicht derselbe Körper entstehen, sondern es bildet sich eine Verbindung



Dieselbe ist bereits von Girard<sup>1)</sup> durch Oxydation der Pyrogallussäure mittelst Silbernitrat oder Uebermangansäure erhalten und von ihm mit dem Namen

<sup>1)</sup> Jahresber. d. Chem. 1869, 445.

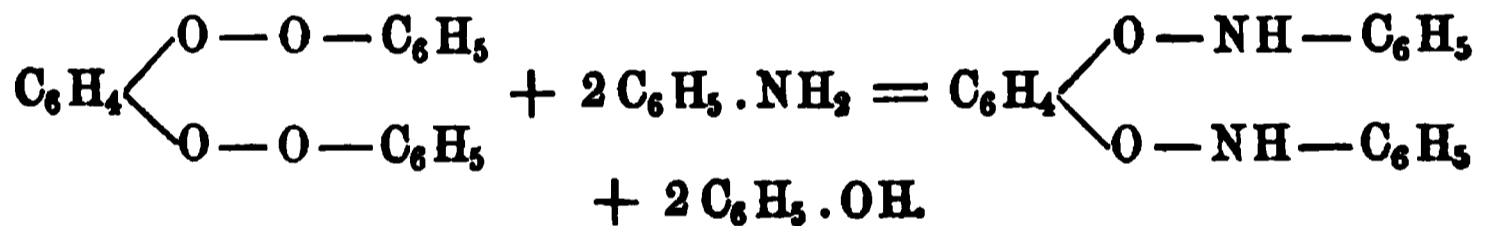
Purpurogallin belegt worden; doch hat er dafür nicht die obige, von Michelhaus angenommene Formel (= C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>), sondern C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub> aufgestellt.

Das Purpurogallin bildet hellroth gefärbte, kleine, verfilzte Nadeln, deren Schmelzpunkt über 220° liegt. Beim Sublimiren zerfällt es sich größtentheils. Es löst sich kaum in Wasser, ist schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol.

Reaction mit Chinon zeigen ferner Resol, Thymol, Resorcin, α- und β-Naphthol, während Mannit, Traubenzucker und Rohrzucker unverändert bleiben. In gleicher Weise wie Chinon verhält sich Thymochinon; Anthrachinon reagirt nicht, wie leicht verständlich, da es kein wahres Chinon, sondern ein Keton ist. Bei Einwirkung von Trichlorchinon auf Hydrochinon oder Pyrogallussäure entsteht unter vollkommener Elimination des Chlors Chinhydron, resp. Pyrogallochinon. Tetrachlorchinon wird erst beim Erhitzen mit Pyrogallussäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° zu Tetrachlorhydrochinon reducirt. Thiophenol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.SH, wirkt auf Chinon reducirend ein: es bildet sich zuerst Chinhydron, dann Hydrochinon; ein dem Phenochinon entsprechender Körper scheint sich dabei nicht zu bilden.

Naphthochinon giebt mit Phenol und Resorcin Körper, deren alkalische Lösungen roth sind und fluoresciren<sup>1)</sup>.

Noch sei hier eine Reaction erwähnt, welche aber bisher nur am Phenochinon beobachtet wurde: mit Anilin giebt es das bereits von Hofmann durch Einwirkung von Anilin auf Chinon erhaltene Chinon-Anilid (s. o. Chinon). Michelhaus giebt letzterem die Formel C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Hofmann: C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und drückt seine Constitution und Bildung durch folgende Gleichung aus:



### Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Chinonen auf Amine entstehen.

Wie wir sahen, besitzen die Chinone die Fähigkeit, sich mit Aminen zu gefärbten Verbindungen zu vereinigen<sup>2)</sup>. Näher untersucht sind bisher nur einige Verbindungen mit primären Aminen, welche als eigentliche Farbstoffe wohl nicht zu betrachten sind. Dagegen entstehen unter ähnlichen Verhältnissen durch Einwirkung von tertiären oder auch secundären Aminen auf Chinone wirkliche Farbstoffe, von denen einige nicht ohne technische Bedeutung zu sein scheinen. Greiff<sup>3)</sup> theilt darüber Folgendes mit:

<sup>1)</sup> Monnet, Reverdin und Rölting, Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 2305. —

<sup>2)</sup> S. außer den bereits citirten Abhandlungen auch: Sommaruga, Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 979; Binde, ibid. 1878, 1999. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 1879, 1610.

Läßt man 1 Thl. Chloranil (nach Gräbe's Vorschrift dargestellt, s. o.) auf 2 Thle. Dimethylanilin einwirken, so beobachtet man schon in der Kälte eine tiefblaue Färbung durch die ganze Masse; durch Erwärmen auf circa 50° vollendet sich die Reaction in der Weise, daß eine schön bronceglänzende Schmelze resultirt, die in Wasser unlöslich, an Alkohol und Essigsäure einen tief blauvioletten Farbstoff von großer Reinheit abgibt. Verwendet man statt Dimethylanilin Methylbiphenylamin, so erhält man einen blauen Farbstoff, der an Schönheit das feinste Blau übertrifft.

Die Reactionen verlaufen sehr glatt und geben hohe Ausbeuten. Es scheint dabei 1 Mol. Chloranil auf 2 Mol. der tertiären Base einzuwirken und die Reaction durch den Chinonsauerstoff bedingt zu sein. — Die Sulfurirung der gereinigten Reactionproducte geht schwieriger von statten, als diejenige des Triphenylrosanilins. — Chinon giebt sämtliche Reactionen wie gechlorte Chinone, indeß nicht so leicht, und die erhaltenen Producte zeigen nicht die glänzenden färbenden Eigenschaften. — Chloranilsäure, sowie die Sulfosäuren aus dem Chloranil reagiren in anderer Weise. Phenanthrenchinon giebt unter gleichen Bedingungen blauviolette Körper mit starkem Dichroismus. Ein Zusatz von Chlorzink scheint bei allen Reactionen vortheilhaft.

Derselbe Gegenstand bildet den Inhalt eines Patentes von Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. <sup>1)</sup> auf ein Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung gechlorter Chinone auf secundäre und tertiäre aromatische Monamine.

Als Ausgangsmaterial dient das rohe Chloranil — Gemisch von Tri- und Tetrachlorchinon — wie es durch Behandeln von Phenol mit Kaliumchlorat und Salzsäure erhalten wird.

Violette Farbstoffe werden aus den mono- und dimethylirten Basen der Benzolreihe erzeugt. In 2 Thle. Dimethylanilin z. B. wird nach und nach unter Umrühren 1 Thl. Chloranil eingetragen und längere Zeit auf 60 bis 70° erwärmt; es entsteht unter Salzsäureentwicklung eine kupferglänzende Schmelze. Dieselbe wird, um unangegriffenes Dimethylanilin zu entfernen, mit Wasser ausgekocht, und der Farbstoff alsdann durch Auflösen der Schmelze in 3 Thln. Spiritus und Fällen mit Wasser rein erhalten. Er ist getrocknet und zerrieben ein metallglänzendes Pulver und färbt in alkoholischer Lösung Wolle und Seide violett. — Die Sulfosäure ist wasserlöslich.

Blaue Farbstoffe bilden sich bei der Einwirkung von Chloranil auf tertiäre Basen vom Typus Methylbiphenylamin und dessen Homologen. Man erhitzt z. B. 2 Thle. Methylbiphenylamin mit 1 Thl. Chloranil längere Zeit auf dem Wasserbade, bis die Masse zähflüssig geworden; alsdann noch so lange auf 120 bis 130°, bis eine Probe sich nach dem Erkalten pulvern läßt. Die Schmelze wird zuerst einige Mal mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen, welche alles unveränderte Methylbiphenylamin aufnimmt. Dann wird sie in 10 Thln. Alkohol gelöst, filtrirt und mit Wasser gefällt. Das in Wasser unlösliche Blau scheidet

<sup>1)</sup> Deutsch. Pat. 8251, 24. Juni 1879. Chem. Ind. 1879, 429.

sich aus und wird nach dem Filtriren getrocknet. Es ist ein sammtviolettes Pulver, löst sich in Alkohol mit rein blauer Farbe und färbt Seide und Wolle bedeutend reiner als Triphenylrosanilin.

Grüne Farbstoffe bilden sich bei der Einwirkung von Chloranil auf das benzylirte Diphenylamin und dessen Homologe; z. B. 3 Thle. Benzylbiphenylamin werden auf dem Wasserbad auf 60° erwärmt, unter Umrühren nach und nach 1 Thl. Chloranil eingetragen und die Masse so lange auf 60 bis 80° erwärmt, bis eine erkaltete Probe sich brechen läßt. Die Schmelze bildet dann eine violett-schwarze Masse, die sich in Alkohol mit gelbgrüner Farbe löst.

Zur Reinigung des Farbstoffes wird die Schmelze in 50 Thln. Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt und mit 2,5 Thln. Wasser und 1 Thl. Salzsäure von 1,2 specif. Gewicht versetzt. Der Farbstoff fällt als dunkler Harztuchen aus, und ist getrocknet und zerkleinert ein dunkelgrünes Pulver, das sich in Sprit mit dunkelgrüner Farbe löst. Er färbt jedoch in diesem Zustand unbefriedigend; die Sulfosäuren aber bilden gute Farbstoffe.

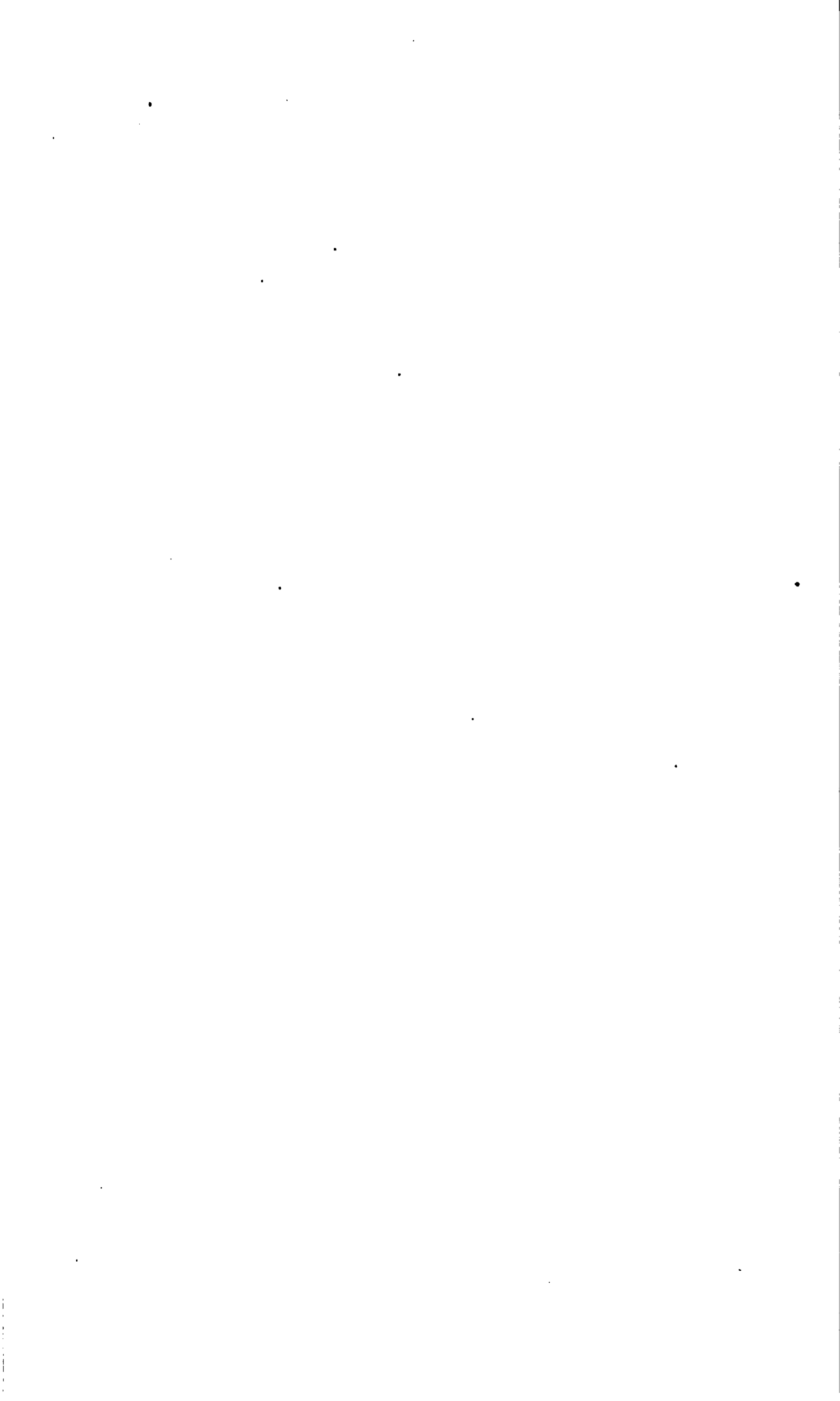
Die Constitution der hier besprochenen Farbstoffe ist noch nicht bekannt; mit den aus Chinonen und primären Aminen entstehenden Körpern werden sie schwerlich Analogie zeigen. Vermuthlich sind die in den tertiären Basen enthaltenen Methylgruppen (oder andere Alkoholradicale) an dem Condensationsproceß betheiligt.

---

Die  
neuere Entwicklung  
der  
Theerfarbenindustrie.

(Fortsetzung.)

---



## Die Synthese des Indigblau's <sup>1)</sup>.

---

Seit der Mitte der sechziger Jahre war Adolf Baeyer bemüht, einerseits die Constitution des Indigblaus zu ermitteln, andererseits zu einer synthetischen Darstellung dieses wichtigen Farbstoffs zu gelangen. Die erste dieser beiden Aufgaben ist noch bis heute nicht als vollkommen gelöst zu betrachten. Zwar ist es gerade in der neuesten Zeit möglich gewesen, eine auf Thatsachen gestützte Constitutionformel für das Indigblau aufzustellen, aber sie ist von Baeyer selbst einstweilen mit Vorbehalt gegeben worden. Sie wird vielleicht durch spätere Untersuchungen bestätigt werden, und ist wohl jedenfalls der wahren Constitution des Indigblaus schon sehr nahe gekommen; ja man kann sagen, daß das Kohlenstoffskelet des Indigblaumoleküls in seinem Bau schon jetzt mit Sicherheit erkannt ist. Hinsichtlich der Vertheilung der übrigen Atome könnten indessen weitere Forschungen noch etwelche Modificationen nothwendig machen.

Die Synthese des Indigblaus ist dagegen der völligen Aufklärung seiner Constitution vorausgeeilt. Sie ist nach verschiedenen Anläufen schon vor längerer Zeit gelungen, wiewgleich eine ergiebigere Darstellungsmethode erst in allerneuester Zeit gefunden worden ist. Mit letzterer trat natürlich auch die Frage der technischen Verwendung des künstlichen Indigos hervor, und heute ist eine solche bereits vorhanden. Zwar kann man bis jetzt von einer eigentlichen Concurrenz mit dem natürlichen Indigo noch nicht sprechen, und eine solche ist wohl auch für die nächste Zeit noch nicht zu erwarten. Aber es haben sich gewisse Anwendungen des künstlichen Indigos in der Kattundruckerei herausgestellt, welche darauf beruhen, daß dieser Farbstoff, welchen der Drucker sonst fertig gebildet verwendet, als solcher erst auf der Faser erzeugt wird. Diese Eigenthümlichkeit ermöglicht die Herstellung von Combinationen und Mustern, für welche der natürliche Indigo entweder gar nicht, oder nur sehr schwer verwendet werden kann.

Die Bereitung des künstlichen Indigos, oder richtiger der Rohmaterialien, welche zu seiner Erzeugung auf der Faser dienen, ist daher in kurzer Zeit zu

---

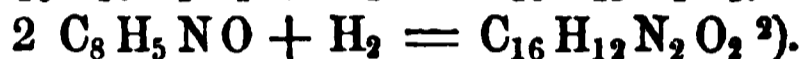
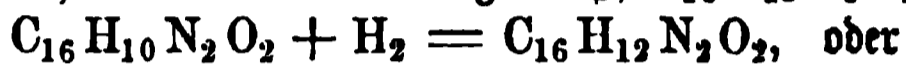
<sup>1)</sup> Verfasser ist Herrn Professor Baeyer für die freundliche Theilnahme, welche derselbe der Abfassung dieses Capitels durch Rath und That gewährte, zu herzlichem Danke verpflichtet.

einem neuen, wenngleich bisher noch wenig umfangreichen Industriezweige geworden, der wieder seinen Ausgangspunkt vom Steinkohlentheer, speciell vom Toluol genommen hat. Es erscheint daher gerechtfertigt — ganz abgesehen von dem hervorragenden Interesse, welches die Synthese des Indigblaus an sich für jeden Farbenchemiker besitzt — die Geschichte der Indigosynthese, welche zugleich eine Geschichte der Aufklärung seiner Constitution ist, hier in großen Zügen zur Darstellung zu bringen.

Die wichtigsten auf das Indigblau und seine Umsetzungen bezüglichen Thatsachen, welche schon vor den Arbeiten Baeyer's bekannt waren, sind in der ersten Lieferung dieses Werkes, S. 158 bis 173 angegeben. Hier seien nur kurz die folgenden nochmals hervorgehoben.

1. Die Zusammensetzung des Indigblaus entspricht der Formel  $C_8H_5NO$  oder  $C_{16}H_{10}N_2O_2$ <sup>1)</sup>.

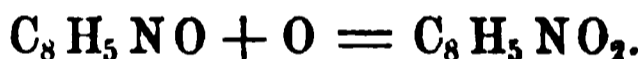
2. Es geht durch Reduction in Indigweiß,  $C_{16}H_{12}N_2O_2$ , über (Küpe):



Das Indigweiß wird durch den Sauerstoff der Luft wieder zu Blau oxydirt.

3. Durch die Einwirkung concentrirter oder rauchender Schwefelsäure werden aus dem Indigblau verschiedene in Wasser lösliche Sulfosäuren erhalten, welche hinsichtlich der Farbe und in ihrem Verhalten gegen Reducionsmittel ganz dem Indigblau gleichen.

4. Durch energische Oxydationsmittel wird das Indigblau in Isatin übergeführt:



Umgekehrt konnte aus Isatin durch Reduction Indigblau nicht zurück erhalten werden.

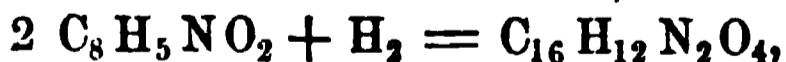
Das Isatin zeigt sauren Charakter und bildet Metallverbindungen wie  $C_8H_4KNO_2$ ,  $C_8H_4AgNO_2$  etc. Aber diese Verbindungen gehen sehr leicht durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser in die Salze der Isatinsäure über:



Aus diesen kann die freie Isatinsäure abgeschieden werden; dieselbe ist aber sehr unbeständig und zerfällt mit der größten Leichtigkeit wieder in Wasser und Isatin:



Kräftige Reducionsmittel verwandeln das Isatin in Isatind:



welches letzteres, mit Kali behandelt, Indin  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  liefert.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Isatin entsteht eine ganze Reihe von Amid- resp. Imidkörpern.

<sup>1)</sup> Die von Volley angegebene Formel bezieht sich auf die von ihm zu Grunde gelegten Atomgewichte  $C = 6$ ,  $O = 8$ . — <sup>2)</sup> Es ist unstatthaft, für das Indigweiß die halbirte Formel  $C_8H_5NO$  anzunehmen, da diese dem Gesetz der paaren Atomzahlen widerspricht.

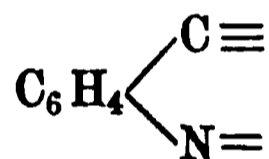


5. Durch trockene Destillation giebt das Indigblau Anilin,  $C_6H_5 \cdot NH_2$ .

6. Durch Schmelzen mit Kali wird unter Wasserstoffentwicklung Anthranilsäure (Orthoamidobenzoësäure),  $o-C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ , gebildet. Diese Reaction verläuft glatter, wenn man Indigo mit starker Kalilauge unter Zusatz von etwas Braunstein kocht.

7. Wird der Indigo mit starker Salpetersäure behandelt, so entstehen Nitrosalicylsäure (Nitroorthoxybenzoësäure),  $C_6H_3(NO_2) \begin{matrix} \text{COOH} (1) \\ \text{OH} (2) \end{matrix}$ , und Pikrinsäure (Trinitrophenol),  $C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Die Bildung einfacher aromatischer Verbindungen von bekannter Constitution bei tieferen Eingriffen in das Molekül des Indigblaus — Anilin, Anthranilsäure, Nitrosalicylsäure und Trinitrophenol — erlaubte schon, einige wichtige Schlüsse in Bezug auf die Constitution des Farbstoffs zu thun. Zunächst ließ sie keinen Zweifel darüber, daß derselbe einen oder mehrere Benzolkerne enthalten müsse. Die Entstehung der Anthranilsäure zeigte aber weiter, daß in diesen aromatischen Kern zwei Seitenketten eingefügt seien, eine kohlenstoffhaltige und eine stickstoffhaltige, und daß also der Complex

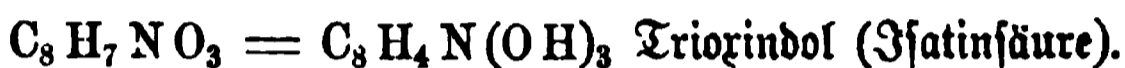
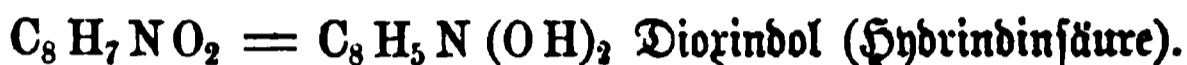
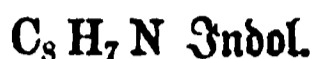


einen integrierenden Bestandtheil des Indigblaus ausmacht. Wie die übrigen in dem Moleküle desselben noch vorhandenen Atome (je ein C, H und O bei Annahme der einfachen Formel  $C_8H_5NO$ ) gebunden seien, blieb vorläufig unentschieden. Nur soviel war schon aus jenen älteren Beobachtungen mit einiger Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß der Sauerstoff schwerlich an Stickstoff gebunden sein könne, da bei einer solchen Annahme die Bildung von Anthranilsäure in der meist oxydirend wirkenden Kalischmelze mindestens auffallend sein würde.

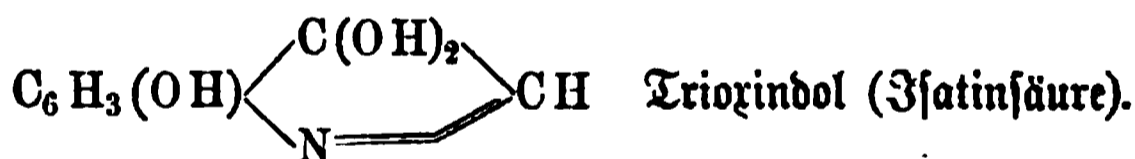
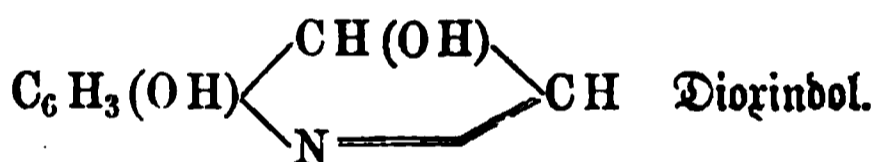
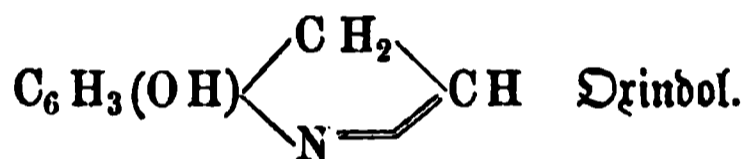
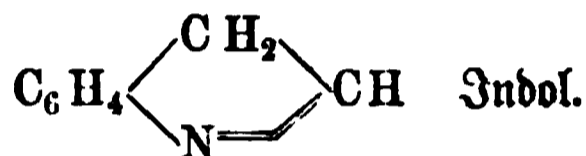
Noch eine andere Consequenz ergibt sich aus den angeführten Thatsachen. Die Anthranilsäure gehört der Orthoreihe (damals als Metareihe bezeichnet) an. Ihre Bildung aus dem Indigblau beweist daher, daß die beiden Seitenketten des letzteren in der Orthostellung stehen, daß auch das Indigblau eine Orthoverbindung ist. — Diese Schlüsse wurden freilich damals nicht, oder nur unvollkommen gezogen, da die Theorie der Benzolderivate noch in der Kindheit war; und was die relative Stellung der Seitenketten betrifft, so wußte man zu jener Zeit über dieselbe im Allgemeinen noch nichts, und konnte also in Bezug auf sie auch keine das Indigblau betreffende Folgerung ziehen. Später faßte man die Verbindungen der Salicylsäurereihe, also auch die Anthranilsäure, zunächst als (1,3) Körper auf, wonach den beiden Seitenketten des Indigblau-moleküls die nämliche Stellung zuzuweisen war, während wir jetzt wissen, daß sie, ebenso wie in der Salicyl- und Anthranilsäure die (1,2) Stellung zu einander einnehmen.

Den ersten bedeutungsvollen Schritt zur näheren Erforschung der Indigo-Gruppe that Baeyer<sup>1)</sup> im Jahre 1865 durch Entdeckung zweier neuer Reduc-tionsproducte des Isatins von der Formel  $C_8H_7NO_2$  und  $C_8H_7NO$ . Er leitete dieselben von einer hypothetischen Gruppe  $C_8H_7N$  ab, welche er mit dem Namen Indol belegte, und deren Darstellung später gelang. Das Indol ist noch heute als die Muttersubstanz der Indigo-Gruppe zu betrachten.

Demnach wurden die beiden neuen Verbindungen als Dioxinol und Oxindol bezeichnet, während die bereits früher bekannte Isatinsäure als Trioxindol aufgefaßt werden konnte:

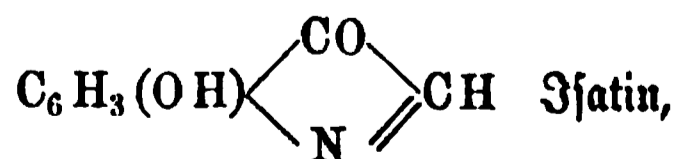


Die nähere Constitution dieser Verbindungen glaubte Baeyer damals durch die folgenden Formeln ausdrücken zu dürfen:



Ueber die Stellung der einen Hydroxylgruppe (der einzigen im Oxindol enthaltenen) sprach sich Baeyer durchaus reservirt aus; doch hielt er es wegen der salzbildenden Eigenschaften für wahrscheinlich, daß sich dieselbe, wie bei den Phenolen, im Benzolkern befindet.

Die Annahme zweier Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom in der Isatinsäure erscheint auffallend, da bekanntlich Verbindungen dieser Art meist nicht bestehen können, sondern unter Abspaltung von Wasser zerfallen. Doch ließe sich dafür gerade die außerordentliche Zerseßbarkeit der Verbindung anführen, welche ja so leicht in Wasser und Isatin zerfällt; für letzteres ergibt sich dann von selbst die Formel



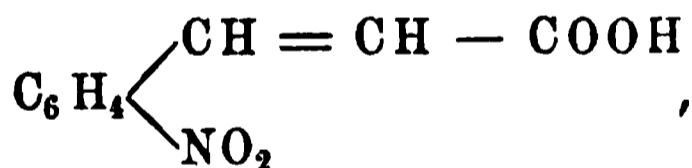
<sup>1)</sup> Baeyer und Knop, Liebig's Annalen 140, 1. Die erste vorläufige Notiz veröffentlichte Knop in der Zeitschr. f. Chemie 1865, 273 u. Journ. pr. Chem XCVII, 65.

wonach es als eine ketonartige Verbindung erscheint, und seine Reduction zu Diöxindol sich der Ueberführung der Ketone in sekundäre Alkohole an die Seite stellt.

Das chemische Verhalten dieser Verbindungen schien die aufgestellten Formeln zu bestätigen. Das Öxindol enthält ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom, indem es z. B. ein Silber Salz von der Formel  $C_8H_6AgNO$  bildet. Diese Thatsache ist mit der Annahme einer phenolartigen Constitution wohl vereinbar. Uebrigens verbindet es sich auch mit 1 Mol.  $HCl$ . — Diöxindol zeigt das Verhalten einer zweibasischen Säure; doch wird das eine Atom Wasserstoff leichter durch Metall ersetzt als das andere; z. B.  $C_8H_6AgNO_2$  und  $C_3H_5PbNO_2$ . Werden aber in das Molekül des Diöxindols negative Atome oder Atomgruppen eingeführt, so entstehen wohlcharakterisirte zweibasische Säuren, wie das Nitrosodioxindol,  $C_8H_6(NO)NO_2$ . — Von den Salzen der Isatinsäure war die Zusammensetzung nicht ermittelt, und das Isatin endlich verhält sich wieder als eine einbasische Säure.

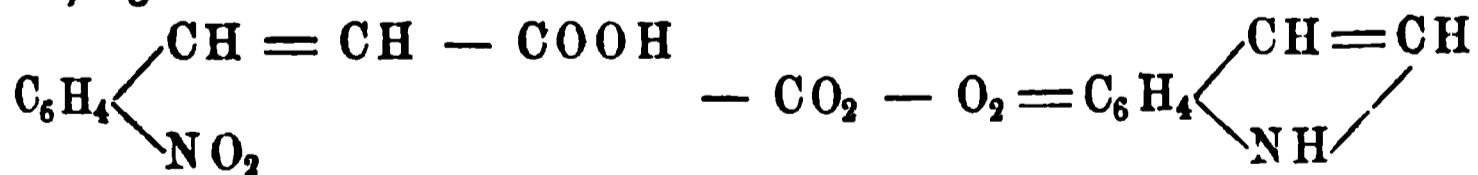
Die Annahme, daß das Indigblau und die mit ihm in Zusammenhang stehenden Verbindungen sich vom Indol ableiten, fand sehr bald eine tatsächliche Grundlage durch die Darstellung dieses Körpers. Baeyer erhielt denselben zuerst durch Destillation des Öxindols über erhitzten Zinkstaub<sup>1)</sup>; später<sup>2)</sup> zeigte er, daß das Indol auch durch Reduction des Indigblaus selbst erhalten werden kann. Der Farbstoff wird zuerst mit Zinn und Salzsäure behandelt; er wird hierdurch zu Indigweiß reducirt, welches dabei eine grüne Verbindung mit Zinnoxydul bildet. Diese wird beim Erhitzen unter Gelbfärbung weiter reducirt zu einem leicht oxydirbaren Körper<sup>3)</sup>, welcher durch Erhitzen mit Zinkstaub reichliche Mengen Indol liefert.

Der nächste Schritt war die Synthese des Indols, welche Baeyer und Emmerling<sup>4)</sup> mit Hilfe der Nitrozimmtsäure,



bewirkten, indem sie dieselbe mit Kaliumhydroxyd und Eisenfeile schmolzen; der letztere Körper diente zur Reduction der Nitrogruppe.

Diese Bildungsweise führte zu einer neuen Indolformel; die Bildung und Constitution dieses Körpers fand ihren wahrscheinlichsten Ausdruck in der Gleichung:

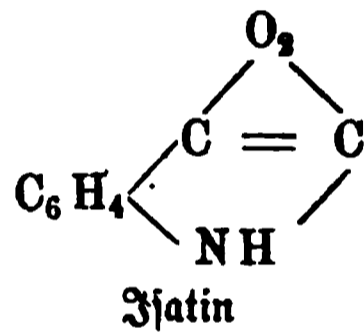
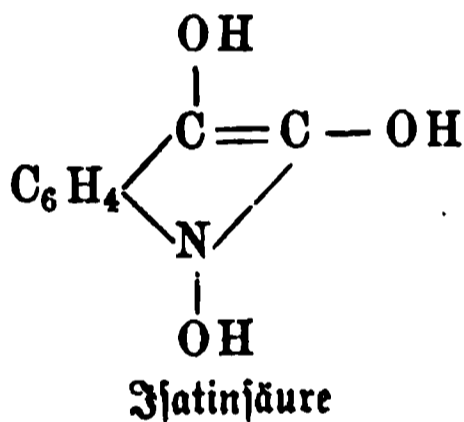
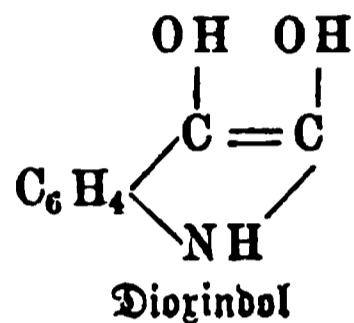
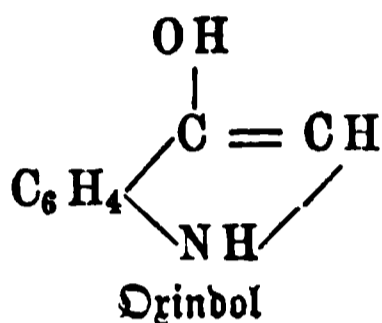
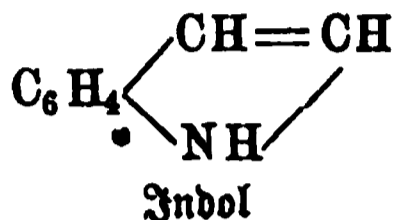


<sup>1)</sup> Liebig's Annalen, 140, 295; Suppl. VII, 56. Dies war die erste Anwendung des Zinkstaubes zur Reduction organischer Verbindungen. Später ist dieses Reagens vielfach erfolgreich benutzt worden; mit seiner Hilfe wurde z. B. das Alizarin in Anthracen übergeführt und dadurch die Constitution des ersteren aufklärt. — <sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 17. — <sup>3)</sup> S. auch über diesen Körper weiter unten bei „das synthetische Indigblau“. — <sup>4)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1869, 679.

Auch aus der Azozimmtsäure, welche durch Reduction der Nitrozimmtsäure mit Natriumamalgam entsteht, konnte Indol erhalten werden.

Die Ausbeute an Indol war keine beträchtliche, was Baeyer aus dem Umstande erklärte, daß der durch Nitriren der Zimmtsäure erhaltene Körper zum größeren Theile aus Paranitrozimmtsäure besteht, während die zur Bildung des Indols erforderliche Ortho-nitrozimmtsäure nur in geringerer Menge vorhanden ist<sup>1)</sup>.

Auf Grund dieser Indolsynthese stellte nun Baeyer die folgenden Formeln auf:



Das Isatin erscheint hiernach als ein Chinon und seine sauren Eigenschaften sind auf die Anwesenheit der Amidgruppe zurückzuführen, deren Wasserstoffatom, wie in dem Malonylharnstoff und anderen Harnsäurederivaten, durch Metall ersetzbar ist. Offenbar ist bei allen diesen Verbindungen die saure Natur der NH-Gruppe durch die Nachbarschaft sauerstoffhaltiger Complexe bedingt. — Das Dioxindol würde sich zum Isatin wie Hydrochinon zum Chinon verhalten.

Diesen Anschauungen Baeyer's gegenüber sprach Kekulé<sup>2)</sup> die Vermuthung aus, Isatin und Isatinsäure möchten Derivate einer Ketonsäure,

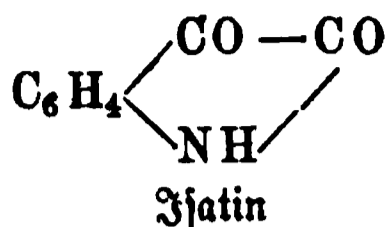
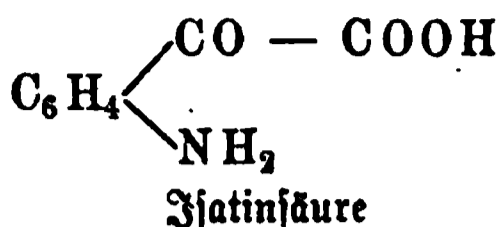


sein, welche damals noch nicht bekannt war, später aber von Claissen<sup>3)</sup> dargestellt und als Phenylglyoxylsäure bezeichnet worden ist. Die Isatin-

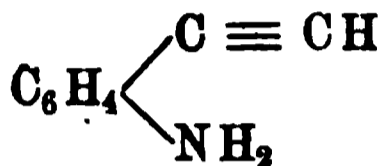
<sup>1)</sup> Beilstein und Kuhlberg (Liebig's Annalen 163, 141) haben später durch directe Versuche gezeigt, daß nur die Ortho-nitrozimmtsäure (damals als Metasäure bezeichnet) beim Schmelzen mit Kali und Eisenfeile Indol giebt, während sich bei der gleichen Behandlung der Paranitrozimmtsäure keine Spur davon bildet. —

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1869, 748. — <sup>3)</sup> Ibid. 1877, 430.

säure betrachtete Rekuló als Orthoamidophenylglyoxylsäure, das Isatin aber als das innere Anhydrid der letzteren:



Hinsichtlich des Indols vermuthete Rekuló, es könne sich von dem Acetylnylbenzol (Phenylacetylen),  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{CH}$  ableiten, und vielleicht das Orthoamidoderivat desselben sein:



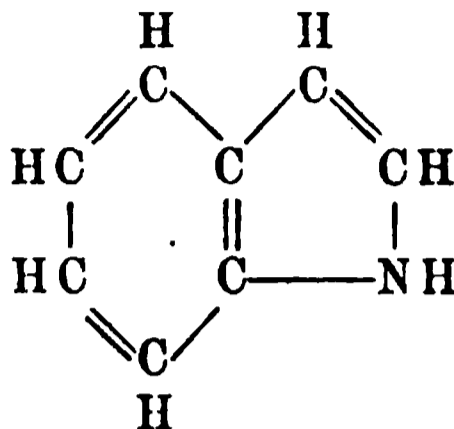
Die Formel, welche Rekuló der Isatinsäure ertheilte, hat später ihre Bestätigung durch die Thatsachen gefunden. Auch für seine Isatinformel ließen sich schwerwiegende Gründe anführen, doch glaubte Baeyer bis in die neueste Zeit sie noch nicht als sicher erwiesen betrachten zu können. Seine allerjüngsten Versuche haben diese Ansicht auch bestätigt, zugleich aber gezeigt, daß dem Isatin auch nicht die von ihm selbst früher vermuthete, sondern eine ganz andere Formel zukommt (s. w. u.).

Ein Jahr nach der Synthese des Indols gelang es Baeyer und Emmerling<sup>1)</sup>, das Isatin, welches so leicht durch Oxydation des Indigblaus entsteht, wieder rückwärts in Indigblau zu verwandeln. Bei allen früheren Reductionen des Isatins war niemals Indigblau erhalten worden. Baeyer suchte den Grund hierfür in dem Umstande, daß die angewandten Reductionsmittel stets nicht nur Sauerstoff entzogen, sondern zugleich Wasserstoff zuführten; und in der That erreichte er seinen Zweck durch die Anwendung eines Reagens, bei welchem die letztere Wirkung ausgeschlossen war. Fein geriebenes Isatin wurde mit dem 50fachen Gewichte eines aus gleichen Theilen Phosphortrichlorid und Chloracetyl bestehenden Gemisches und mit etwas Phosphor im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden auf 75 bis 80° erwärmt. Aus dem Reactionsproducte konnten dann 10 bis 20 Proc. vom angewandten Isatin an Indigblau isolirt werden. Gleichzeitig bildet sich ein dem Indigblau ähnlicher rother Farbstoff. — Auch aus dem Diöxindol wird durch die Einwirkung von Chloracetyl, Phosphortrichlorid und Phosphor etwas Indigblau erhalten.

Mittlerweile war durch die Untersuchungen von Victor Meyer<sup>2)</sup> bewiesen worden, daß den Verbindungen der damals sogenannten „Metareihe“ die Stellung (1,2) zukomme (während man sie früher als [1,3] Verbindungen betrachtete). Zu ihnen gehört auch die aus dem Indigblau zu erhaltende Anthranilsäure, und es ergab sich daraus der Schluß, daß auch den Körpern der Indigogruppe die entsprechende Constitution zuzuschreiben sei. Unter Annahme seiner Indolformel und der Rekuló'schen Benzolformel stellte demgemäß

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1870, 514. — <sup>2)</sup> Liebig's Annalen 156, 265; 159, 1.

Baeyer das Indol in Parallele mit dem Naphthalin. Wie das Molekül der letzteren nach der bekannten Erlemeyer'schen Auffassung als eine Combination zweier Benzolkerne erscheint, so stellt sich das Indol als die Vereinigung eines Benzol- und eines Pyrrolrestes dar:



Ganz kurz nach der Reduction des Isatins zu Indigblau kündigten Emmerling und Engler<sup>1)</sup> die erste Synthese des Farbstoffes an.

Sie erhielten denselben aus dem Nitroacetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO} - \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{cases}$

indem sie diesem in zwei aufeinander folgenden Operationen erst Wasser und dann Sauerstoff entzogen. Bei der Nitrirung des Acetophenons entsteht als Hauptproduct krystallinisches Metanitroacetophenon, welches bei 80 bis 81° schmilzt und durch Oxydation Metanitrobenzoesäure liefert<sup>2)</sup>. Daneben bildet sich in kleiner Menge ein syrupförmiger Körper, welcher, wie es scheint, neben Metanitroacetophenon auch ein wenig der Orthoverbindung<sup>3)</sup> enthält. Aus diesem Producte erhielten Emmerling und Engler das Indigblau, indem sie es zuerst vorsichtig erhitzten und darauf mit einer Mischung aus 1 Thl. Natronkalk und 9 Thln. Zinkstaub destillirten. Die Mischung muß sehr innig fein, und die Operation nur in kleinem Maßstabe ausgeführt werden. Durch 300malige Wiederholung derselben erhielten Emmerling und Engler schließlich eine kleine Menge des Farbstoffes, welcher durch die violette Farbe und den charakteristischen Geruch seiner Dämpfe, sowie durch die Fähigkeit eine Klüpe zu bilden, identificirt werden konnte; zur Ausführung einer Analyse reichte die so erhaltene Menge nicht aus.

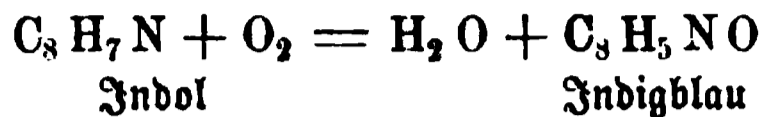
Die Versuche von Emmerling und Engler sind einige Jahre später durch Wichelhaus<sup>4)</sup> wiederholt worden, welchem es aber nicht gelang, auf dem von ihnen angegebenen Wege Indigblau zu erhalten. Emmerling und Engler<sup>5)</sup> haben daher selbst ihre Versuche wiederholt, konnten aber die Bedingungen nicht wieder verwirklichen, unter denen ihnen das erste Mal die Synthese des Farbstoffes gelungen war. Es muß also dahingestellt bleiben, ob in Wahrheit Indigblau aus dem Nitroacetophenon zu erhalten ist.

Mit Sicherheit wurde dagegen das Indigblau, wenn auch nur in sehr geringer Menge, im Jahre 1875 von Nencki<sup>6)</sup> künstlich erhalten. Bei Ge-

<sup>1)</sup> Ber. der deutsch. Chem. Gesellsch. 1870, 885. — <sup>2)</sup> S. auch Buchta, ibid. 1877, 1714; Hunnius, ibid. 1877, 2010; Engler, ibid. 1878, 933. —

<sup>3)</sup> Ganz neuerdings (ibid. 1882, 2084) hat Geveloht das o-Nitroacetophenon rein dargestellt. — <sup>4)</sup> Ibid. 1876, 1106. — <sup>5)</sup> Ibid. 1876, 1422. — <sup>6)</sup> Ibid. 1875, 727.

legenheit einer Untersuchung über das Indol, welches er schon früher als Zersetzungsproduct der Eiweißkörper unter dem Einflusse des Pankreas nachgewiesen hatte <sup>1)</sup>, zeigte er, daß Indol, wenn es, in Wasser suspendirt, mit Ozon behandelt wird, in Indigblau übergeht:



Da das Indol schon früher durch Einwirkung von schmelzendem Kali und metallischem Eisen auf Nitrozimmtsäure synthetisch dargestellt worden war, so stellte seine Ueberführung in Indigblau eine wahre Synthese dieses Farbstoffes dar. Aber auch bei dieser Reaction wurden nur sehr geringe Mengen des Farbstoffes erhalten, zum Theil wegen der zerstörenden Einwirkung des Ozons selbst.

Kencki war durch seine Untersuchungen zu der Ansicht gekommen, daß die Formel des Indols zu verdoppeln, also  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$  zu schreiben sei, und zwar in Folge der Darstellung einer Nitrosoverbindung, deren Zusammensetzung er durch die Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}(\text{NO})\text{N}_2 \cdot \text{HNO}_3$  ausdrückte, und einer entsprechenden Hydrazoverbindung. Er kam aber selbst sehr bald von dieser Ansicht zurück, da er die Dampfdichte des Indols bestimmte <sup>2)</sup>, welche sich der Formel  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$  entsprechend erwies (gefunden 4,45; berechnet 4,05).

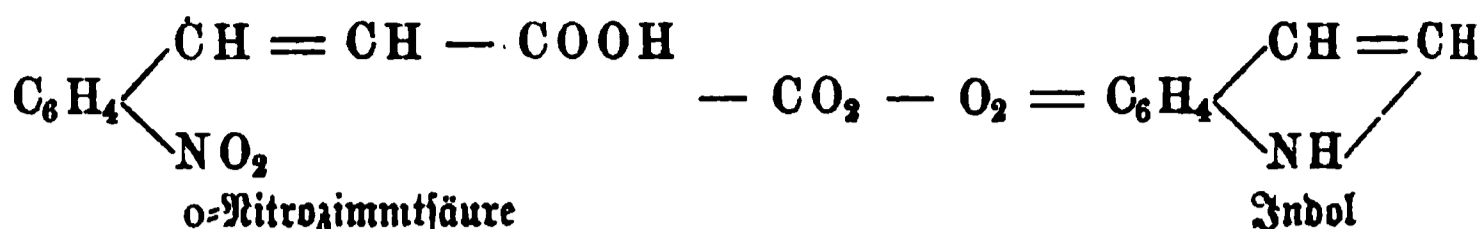
Eine wichtige Erweiterung erfuhren die Kenntnisse von den Körpern der Indigogruppe durch die Beobachtungen Baeyer's und Caro's <sup>3)</sup>, welche fanden, daß das Indol aus einer ganzen Anzahl aromatischer Amine synthetisch erhalten werden kann, wenn man ihre Dämpfe durch ein glühendes Rohr leitet. Es bildet sich aus den verschiedenen Basen in sehr verschiedener Menge, und zwar liefern:

Monoäthylanilin . . . . .	Spuren.
Diäthylanilin	} . . . . . etwas bessere Ausbeute.
Methyläthylanilin	
Acetyläthylanilin	
Dimethylorthotoluidin . . . . .	ziemlich gute Ausbeute.
Diäthylorthotoluidin . . . . .	reichliche Ausbeute.
Diäthylparatoluidin . . . . .	kein Indol.

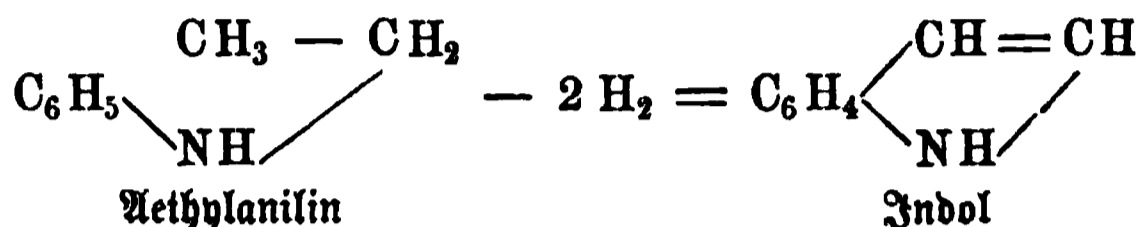
Das beste Ausgangsmaterial ist also das Diäthylorthotoluidin, welches sich zur Darstellung des Indols recht gut eignet. Bei der Reinigung kann eine krystallisirte Bitrinsäureverbindung des Indols mit Vortheil benutzt werden.

Die Bildung des Indols aus Methylanilin ist gewissermaßen das Gegenstück zu seiner Synthese aus Nitrozimmtsäure; im einen Falle sind bereits zwei Seitenketten vorhanden, welche sich durch die Reaction zu einem geschlossenen Ringe verbinden:

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1874, 1593; 1875, 336, 722; 1876, 299. — <sup>2)</sup> Ibid. 1875, 1517. — <sup>3)</sup> Ibid. 1877, 692, 1262.

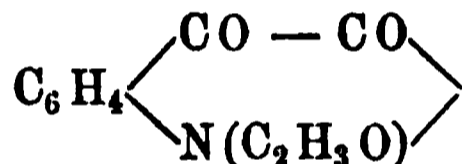


Im anderen Falle sind die Glieder des späteren Ringes in der der Reaction unterworfenen Verbindung schon vereinigt, aber sie bilden eine offene Kette, deren letztes Glied bei dem Condensationsproceß mit dem aromatischen Kerne in directe Verbindung tritt:

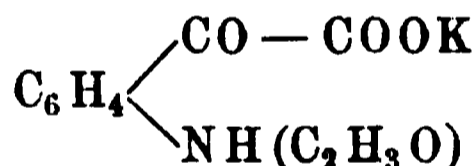


Diesen Synthesen folgte nun bald eine Anzahl weiterer Entdeckungen, welche ebenso sehr über die Constitution mehrerer Körper der Indigogruppe Licht verbreiteten, als sie zur Lösung des Problems beitrugen, eine wirkliche künstliche Darstellung des Indigoblaus zu ermöglichen.

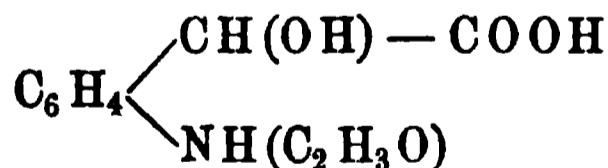
Zuerst ist hier eine in Bacher's Laboratorium von Suida<sup>1)</sup> ausgeführte Untersuchung zu erwähnen, welchem es gelang, Isatinsäure in Oxindol überzuführen. Isatin geht durch Behandlung mit Essigsäure in Acetylisatin



über, welches in Kali gelöst acetylisatinsaures Kalium



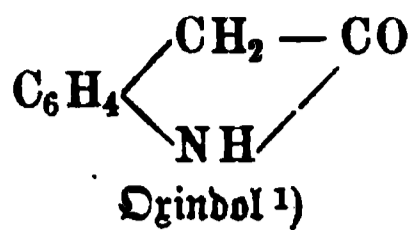
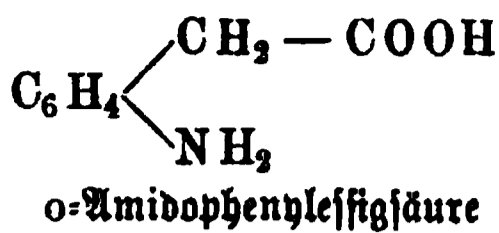
liefert. Die hieraus durch Säuren abgetrennte Acetylisatinsäure, welche beständiger ist als Isatinsäure und nicht in Wasser und Acetylisatin zerfällt, bindet bei der Reduction mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung 2 Atome Wasserstoff und geht dadurch in Acetylorthoamidomandelsäure,



welche Suida auch Acetylhydrindinsäure nennt, über. Diese aber liefert durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure Oxindol, wobei zugleich Reduction der Hydroxylgruppe, Eliminirung der Acetylgruppe und Anhydridbildung stattfindet. Aus diesen Thatsachen ergibt sich die Constitution des Oxindols: dasselbe erweist sich als inneres Anhydrid der o-Amidophenyllessigsäure:

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1878, 584.





Denn da das CO der Acetongruppen ganz allgemein leicht, die Carboxylgruppe aber schwer reducirt wird, so kann der bei der Reduction der Acetylisatinsäure entstehende Körper nur die oben formulirte Acetylamidomandelsäure sein.

Dieses Resultat ist dadurch ermöglicht worden, daß es gelang, das Oxindol nicht vom Isatin, sondern von der Isatinsäure aus zu erhalten, und hierfür war der Kunstgriff wesentlich, die so leicht zersetzbare Isatinsäure zuerst in die beständige Acetylisatinsäure überzuführen.

Die Erkenntniß des Oxindols als inneres Anhydrid der o-Amidophenylessigsäure wies nun den Weg zur Synthese dieses Körpers, welche in der That der Arbeit Suida's unmittelbar folgte<sup>2)</sup>.

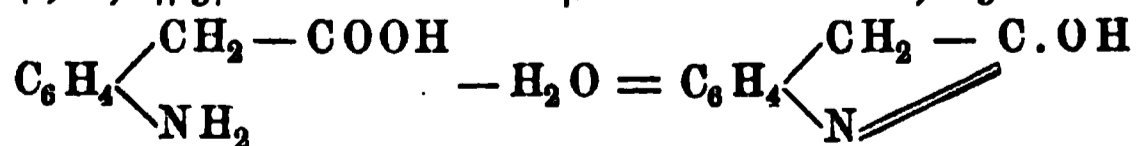
Wird Phenylessigsäure mit rauchender Salpetersäure behandelt, so bildet sich eine Mischung isomerer Nitrosäuren, nach Radziszewski<sup>3)</sup> die Ortho- und Parasäure. Dieselben werden durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Amidosäuren verwandelt. Die Paraamidophenylessigsäure ist als solche in der Lösung vorhanden; die Orthosäure aber geht sofort in das innere Anhydrid über. Wird daher die reducirte und von Zinn befreite Lösung mit Bariumcarbonat gekocht, so verwandelt sich die Paraamidophenylessigsäure in das Bariumsalz, während das Anhydrid der Orthosäure unverändert bleibt. Letzteres kann nun der Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen und dadurch von dem Bariumsalze der Parasäure getrennt werden.

Das so erhaltene Anhydrid der o-Amidophenylessigsäure erwies sich durchaus identisch mit dem Oxindol. Es schmolz bei 120°, gab mit Zinkstaub erhitzt Indol und mit salpetriger Säure das durch seine Farbenreactionen charakteristische Nitrosooxindol.

Die Beziehung des Oxindols zur o-Amidophenylessigsäure war daher sowohl auf analytischem als auf synthetischem Wege festgestellt.

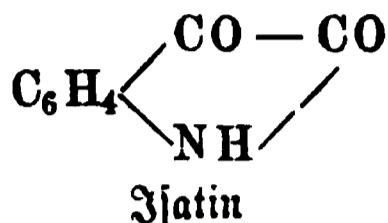
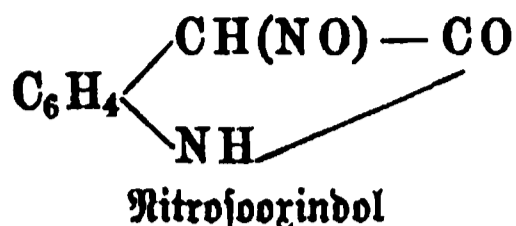
Der Synthese des Oxindols folgte nun rasch die des Isatins. Baeyer<sup>4)</sup> erhielt dasselbe aus dem Oxindol, dessen Nitrosoverbindung durch Reduction Amidooxindol liefert; letzteres aber geht durch Oxidation mit Eisenchlorid, Kupferchlorid, oder auch mit salpetriger Säure ganz glatt in Isatin über.

<sup>1)</sup> Nach den neuesten Untersuchungen Baeyer's über das Isatin (s. w. u.) erscheint es nicht undenkbar, daß die Constitution des Oxindols und seine Beziehung zur o-Amidophenylessigsäure eine andere ist und in der Gleichung

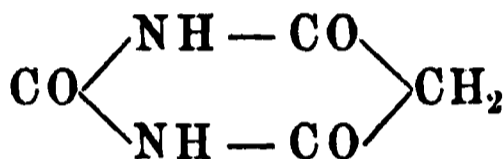


ihren Ausdruck findet; wonach die Anhydridbildung in anderer Weise erfolgen würde, als oben angenommen. — <sup>2)</sup> Baeyer, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1878, 582. — <sup>3)</sup> Ibid. 1869, 209; 1870, 684. — <sup>4)</sup> Ibid. 1878, 1228.

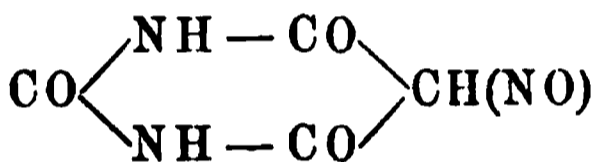
Unter Annahme der obigen Formel für das Oxindol und der Kekulé'schen Isatinformel stellt sich die Beziehung der genannten Körper in folgender Weise dar:



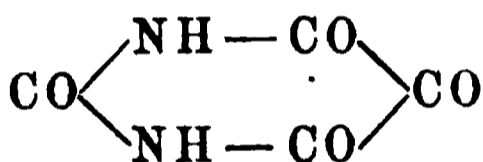
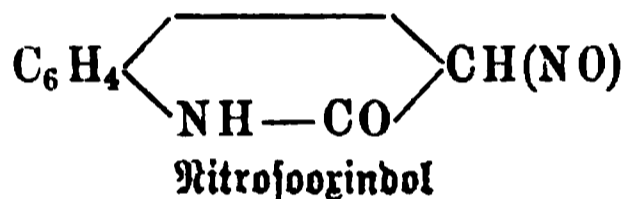
Es ist sehr beachtenswerth, daß die Nitrosogruppe nicht in den aromatischen Kern des Oxindols, sondern in die Seitenkette eintritt; Baeyer weist in Rücksicht hierauf auf die Analogie in der Constitution und dem Verhalten der Isatin- und der Alloxangruppe hin, welche aus der folgenden Schreibweise klar hervorgeht:



Malonylharnstoff (Barbitursäure)



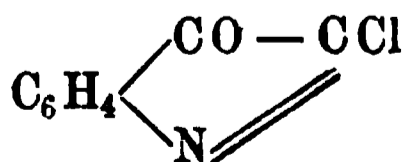
Nitrosomalonylharnstoff (Biolursäure)



Mesoxalylharnstoff (Alloxan)

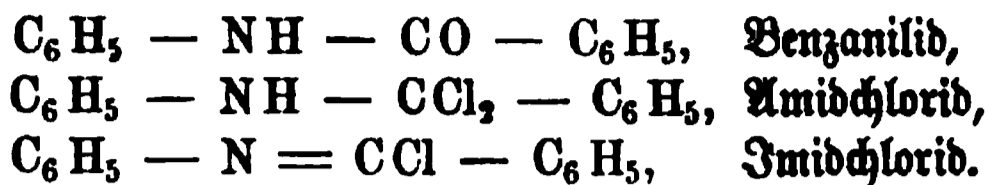


Durch die synthetische Darstellung des Isatins war nun auch das Problem der künstlichen Darstellung des Indigblaus aus dem Steinkohlentheer gelöst, da schon früher durch Baeyer und Emmerling das Isatin in Indigblau übergeführt worden war (s. o.); und zwar konnte jetzt der Farbstoff nicht nur in Spuren (wie bei der Oxydation des Indols durch Ozon), sondern in greifbarer Menge erhalten werden. Freilich war auch jetzt eine technische Verwerthung noch nicht möglich, da die Methode und die Ausbeute bei der Ueberführung des Isatins in Indigblau zu unvollkommen waren. Baeyer hat übrigens sehr bald nach der Ausführung der soeben angeführten Versuche einige Aufklärungen über den letzteren Vorgang gegeben<sup>1)</sup>. Er zeigte nämlich, daß Isatin durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid zunächst in Isatinchlorid:



<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1878, 1296; 1879, 456.

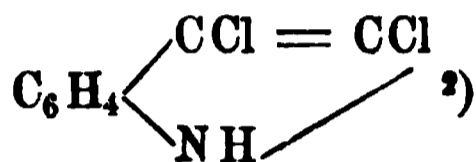
übergeht, und stellte diesen Vorgang dem Verhalten anderer Säureamide gegenüber, welche durch Phosphorpentachlorid zuerst in Amid- und dann in Imidchloride übergeführt werden <sup>1)</sup>, z. B.:



Wir werden später sehen, daß das Verhältniß zwischen Isatin und Isatinchlorid thatsächlich noch einfacher ist.

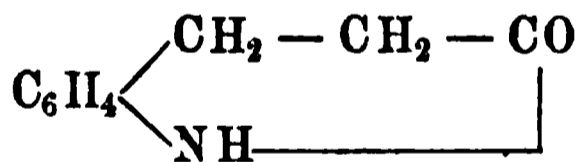
Das Isatinchlorid giebt durch Reduction, am besten mit Zinkstaub oder Jodwasserstoff in Eisessig, Indigblau. Daneben bildet sich eine beträchtliche Menge des rothen Indigpurpurins.

Oxindol wird durch Phosphorpentachlorid in ganz ähnlicher Weise afficirt, wie Isatin, es liefert das Chloroxindolchlorid (ein Dichlorindol):



eine sehr beständige Verbindung, aus welcher das Chlor nur schwierig eliminirt werden kann. Wird dieselbe aber mit Zinkstaub oder mit Kalihydrat und Eisenfeile destillirt, so geht sie in Indol über. Auch durch Eintragen von Natrium in eine kochende alkoholische oder besser amylnalkoholische Lösung des Chlorides wird Indol erhalten. — Behandelt man das Chloroxindolchlorid mit Jodwasserstoffsäure, so wird das Chlor schon in der Kälte entfernt, und es bildet sich ein amorpher, farbloser Körper, das Ketinindol.

Im Anschlusse an diese Untersuchungen hat Baeyer eine dem Oxindol analoge Verbindung, das Hydrocarbostryl — Anhydrid der Orthoamido-hydrozimmtsäure —



mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxchlorid behandelt und erhielt dabei ein Chlorid  $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}$ , welches durch Erhitzen mit einer Lösung von Jod-

<sup>1)</sup> Wallach, Liebig's Annalen 184, 79. — <sup>2)</sup> Das Chloroxindolchlorid ist von Baeyer anfänglich

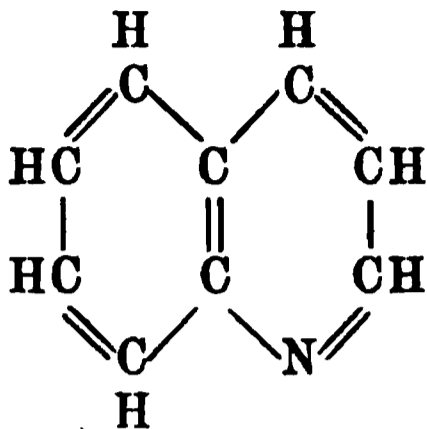


formulirt worden; später (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 775) hat er diese Formel aber durch die oben angegebene ersetzt, und zwar weil der Körper saure Eigenschaften zeigt und weil es gelang, ihn in ein Methylderivat,

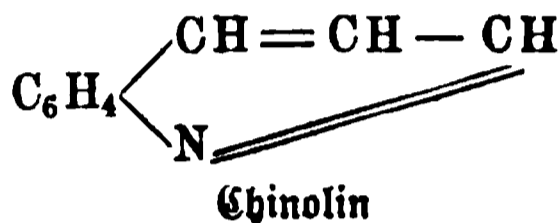
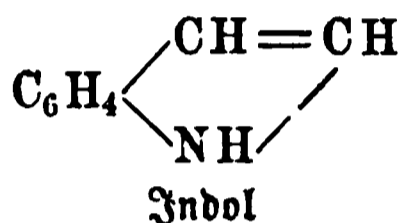


überzuführen.

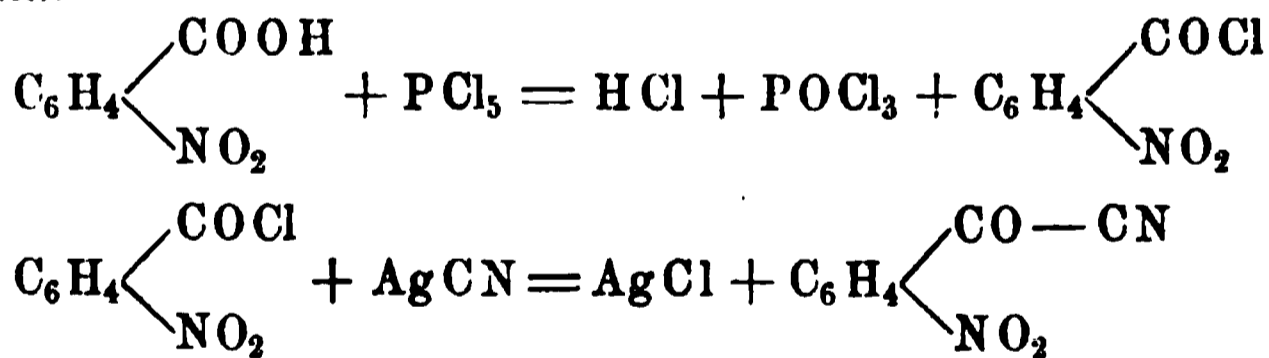
wasserstoff in Eisessig zu Chinolin,  $C_9H_7N$ , reducirt wurde. Das Chinolin wurde schon früher als ein Naphthalin betrachtet, in dem eine Gruppe CH durch N ersetzt ist:



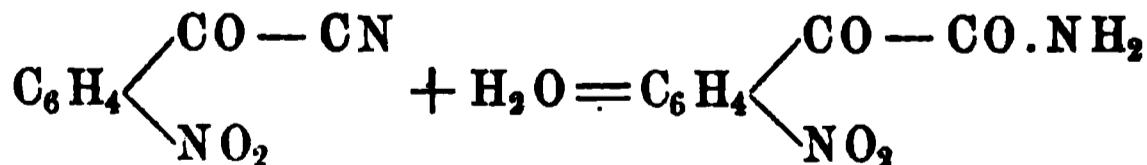
Diese Auffassung wurde durch die Baeyer'sche Synthese bestätigt. Nach derselben findet eine deutliche Analogie zwischen der Constitution des Chinolins und der des Indols statt:



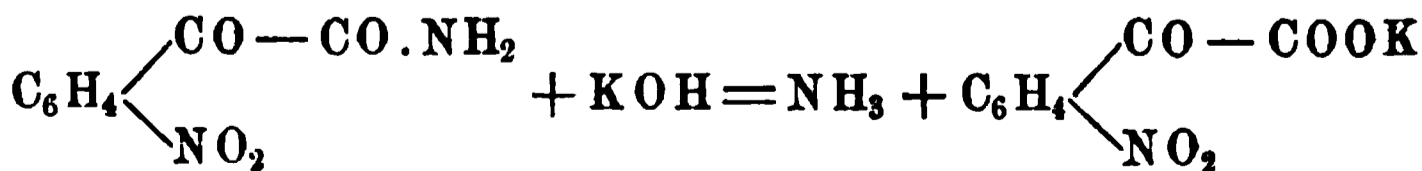
Kurz nachdem Baeyer die Synthese des Isatins aus der Phenylessigsäure verwirklicht hatte, wurde noch eine zweite synthetische Bildungsweise aufgefunden, und zwar von der kurz vorher durch Claisen entdeckten Phenylglyoxylsäure aus. Wie oben ausgeführt, betrachtete Kekulé die Isatinsäure als *o*-Amidophenylglyoxylsäure, das Isatin als inneres Anhydrid derselben. Von dieser Annahme ausgehend, stellten Claisen und Schawell<sup>1)</sup> das Isatin dar, indem sie zunächst Orthonitrobenzoesäure durch Phosphorchlorid in ihr Chlorid und dieses durch Einwirkung von Cyansilber in das Cyanid verwandelten:



Dieses Cyanid läßt sich nun, ebenso wie Benzoylcyanid, verseifen. Durch längeres Stehen mit rauchender Salzsäure geht es zunächst in das Amid über:

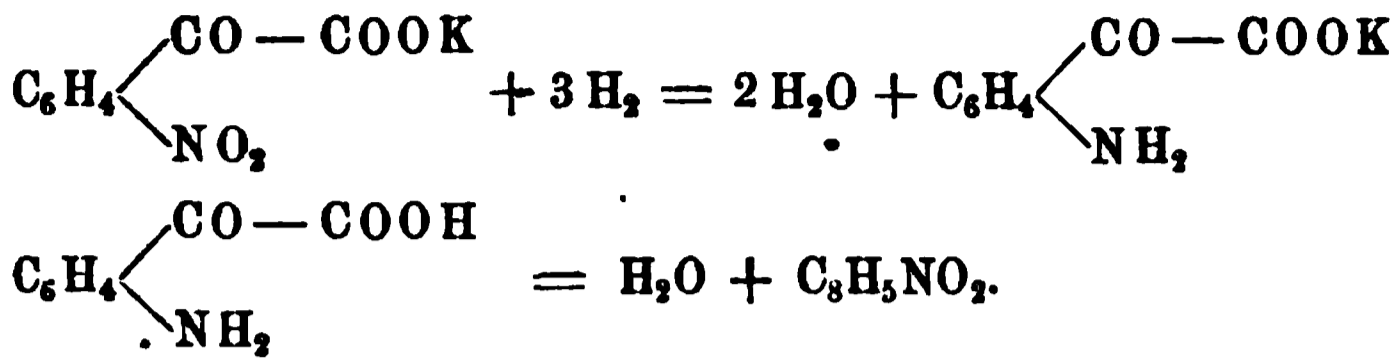


und dieses liefert durch Erwärmen mit Alkalilauge *o*-nitrophenylglyoxylsaures Salz:

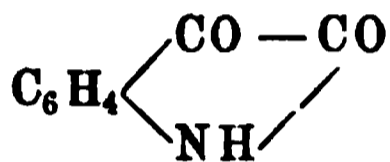


<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1879, 350.

Dieses giebt, mit Eisenvitriol in alkalischer Lösung reducirt, isatinsaures Salz, welches bei der Zerlegung mit Säuren in der gewöhnlichen Weise unter Bildung von Isatin zerfällt:



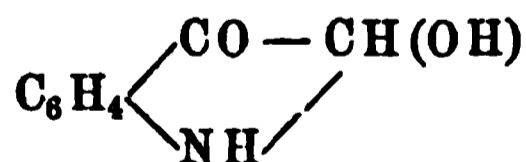
Diese Synthese ist, wie man sieht, eine neue Bestätigung der von Rekulé für die Isatinsäure aufgestellten Formel. Da die Isatinsäure mit so großer Leichtigkeit unter Abspaltung von Wasser in Isatin übergeht, so liegt es sehr nahe, letzteres als Anhydrid der ersteren zu betrachten, und in Rücksicht hierauf konnte die Synthese der Isatinsäure auch als Argument für die Isatinformel Rekulé's



gelten. Trotzdem hat Baeyer immer von Neuem wieder Bedenken gegen diese Formel geäußert. So fand er, daß das Isatin durch Reduction seiner essigsauren Lösung mit Zinkstaub in der Kälte eine farblose Verbindung — Hydroisatin — liefert, welche sich aber an der Luft rasch wieder zu Isatin oxydirt<sup>1)</sup>. Kocht man dagegen eine mit wenig Salzsäure versetzte Lösung des Isatins mit Zinkstaub, so tritt eine dauernde Entfärbung ein, und es entsteht Diogindol. Die Bildung dieses Körpers, welchem die Formel

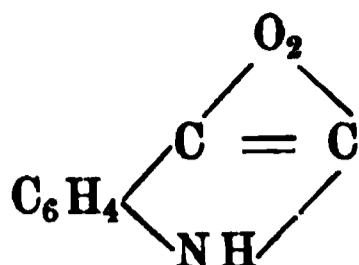


zugeschrieben wurde, war unter Annahme der Rekulé'schen Isatinformel leicht verständlich; schwerer dagegen die Entstehung des Hydroisatins. Man könnte sich vielleicht denken, daß es durch Reduction der zweiten CO-Gruppe im Isatin entsteht, und dem Hydroisatin die Formel



zulommt, wonach es eine dem Aldehydammoniak,  $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{NH}_2$ , analoge Constitution besäße. Seine leichte Rückbildung zu Isatin wäre aber bei gleichzeitiger Annahme dieser Formel und der Rekulé'schen Isatinformel nicht wohl verständlich, da sie dem Uebergange von Aldehydammoniak,  $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{NH}_2$ , zu Acetamid,  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH}_2$ , entsprechen würde, welcher nicht beobachtet worden ist. Baeyer versuchte diese Thatsache mit der von ihm damals vertretenen chinonartigen Formel für das Isatin:

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1879, 1309.



in Einklang zu bringen. Da sich aber später zeigte, daß weder diese noch die Kekulé'sche Formel die Constitution des Isatins richtig wiedergiebt, so kann ein weiteres Eingehen auf diese Frage bis zur Besprechung der jetzt angenommenen Isatinformel verschoben werden.

Ueberblickt man die im Vorigen dargelegten Wege, welche zur Synthese des Indigblaus geführt haben, so sieht man, daß die Verwirklichung derselben in zwei Phasen erfolgt ist:

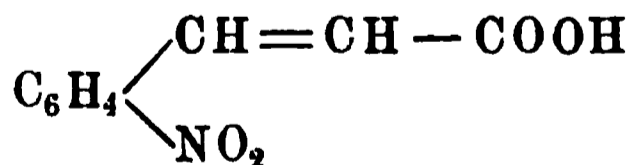
1. Synthese des Isatins;
2. Reduction des Isatins zu Indigblau.

Zur Synthese des Isatins war man von zwei verschiedenen Punkten aus gelangt:

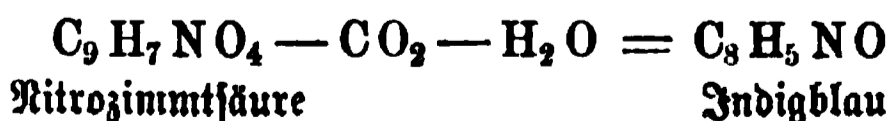
1. von der *o*-Nitrophenyllessigsäure, welche zuerst in Oxindol und dann weiter in Isatin übergeführt worden war (Baeyer);
2. von der *o*-Nitrobenzoesäure, welche in *o*-Auridophenylglyoxylsäure verwandelt wurde, als deren Anhydrid das Isatin betrachtet werden kann (Claisen und Schadwell).

Ein dritte Möglichkeit bot die Zimmtsäure, deren Orthonitroderivat von Baeyer und Emmerling zur Synthese des Indols benutzt worden war. Freilich konnte man vom Indol aus weder zum Isatin, noch in glatter Weise zum Indigblau zurückgelangen. Dennoch ist gerade die Zimmtsäure zum Ausgangspunkt einer neuen Synthese des Indigblaus geworden, welche einerseits die wichtigsten theoretischen Aufschlüsse über die Bildung und Constitution des Indigblaus gegeben hat, andererseits auch die Grundlage einer ersten technischen Bereitung geworden ist.

Bei der Nitrirung der Zimmtsäure bilden sich gleichzeitig Ortho- und Paranitrozimmtsäure, welche, wie Beilstein und Kuhlberg<sup>1)</sup> gezeigt haben, durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Aethyl Ester in Alkohol getrennt werden können. Die aus dem Ester abgeschiedene Orthonitrozimmtsäure:



bildet nun das Material zur künstlichen Darstellung des Indigblaus<sup>2)</sup>. Ihre Zusammensetzung zeigt eine sehr einfache Beziehung zu der des Farbstoffes:

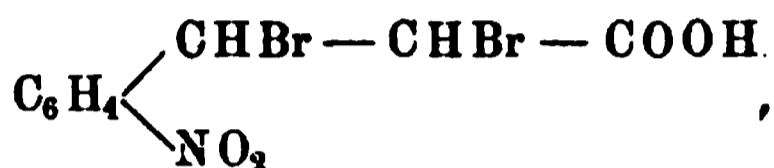


<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 163, 129. — <sup>2)</sup> Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, 2254.

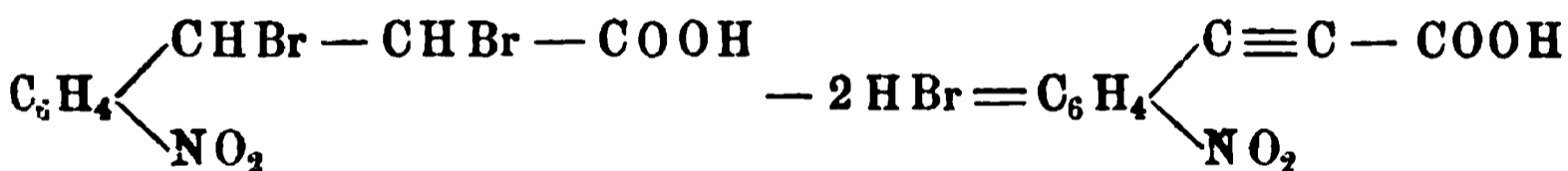
Bersucht man aber durch concentrirte Schwefelsäure die dieser Gleichung entsprechende Umwandlung zu bewerkstelligen, so wird zwar ein blauer Körper gebildet, aber weder Indigblau noch eine Sulfosäure desselben.

Dies ist auch nicht zu verwundern, da das Molekül des Indigblaus zweifellos eine complicirtere Structur besitzt, als das der Nitrozimmtsäure. Sommaruga<sup>1)</sup> hat die Dampfdichte des Indigblaus bestimmt, und fand sie im Mittel zu 9,45, während der einfachen Formel  $C_8H_5NO$  der Werth 4,53, der Formel  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  also 9,06 entspricht. Auch sonst spricht das Verhalten des Indigblaus, und insbesondere seine noch weiter unten mitzutheilenden Bildungsweisen durchaus für die verdoppelte Molekularformel<sup>2)</sup>.

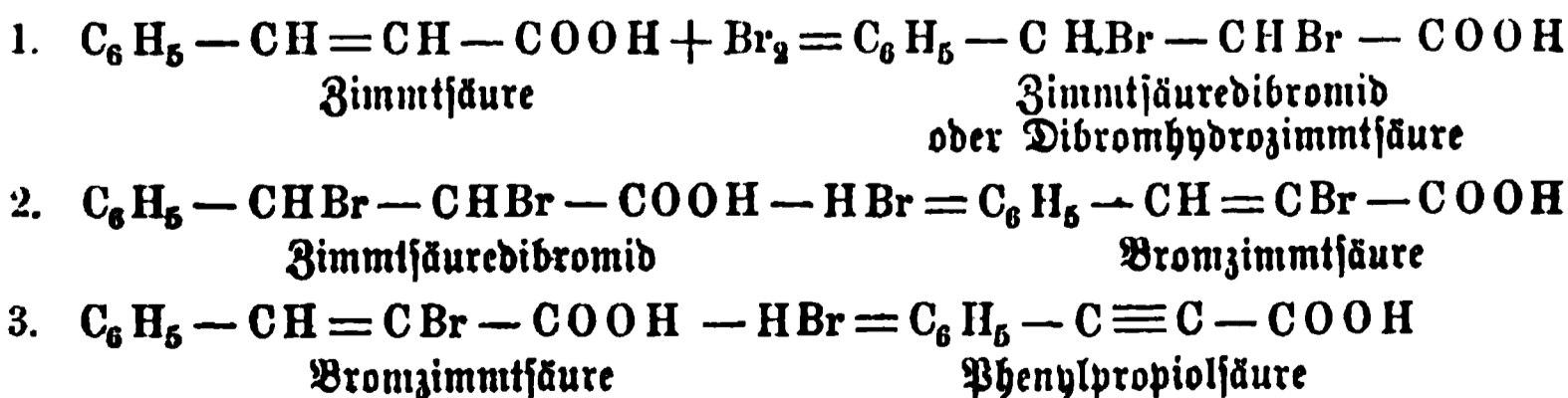
Die Ortho-nitrozimmtsäure ist eine ungesättigte Verbindung und vereinigt sich dem entsprechend mit zwei Atomen Brom zu



einer Dibromnitrohydrozimmtsäure, welche von Baeyer als Ortho-nitrozimmtsäuredibromid bezeichnet worden ist. Das Dibromid der Zimmtsäure spaltet sehr leicht Bromwasserstoffsäure ab und geht dabei in die zweifach ungesättigte Phenylpropionsäure über<sup>3)</sup>; bei der nitrirten Säure gelingt die entsprechende Zersetzung nur durch energische Einwirkung von alkoholischem Kali; schließlich wird aber auf diesem Wege Ortho-nitrophenylpropionsäure erhalten:

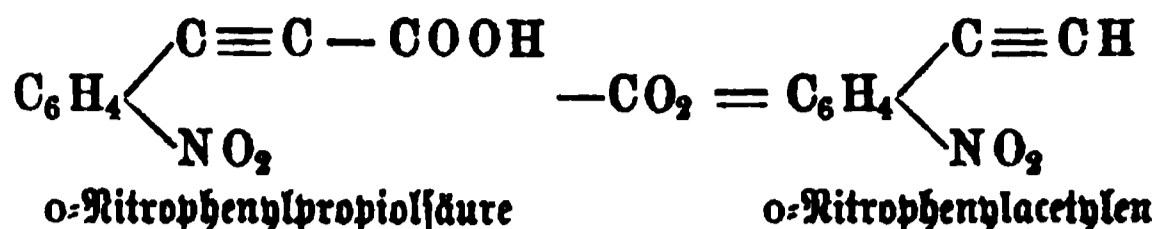


1) Liebig's Annalen 195, 302. — 2) Sommaruga hat auf Grund seiner Beobachtungen über die Ammoniakderivate des Fätins (Liebig's Annalen 190, 367; 194, 85) auch die Formel dieser Verbindung verdoppelt und sie also  $C_{16}H_{10}N_2O_4$  geschrieben; doch wird diese Ansicht durch das sonstige Verhalten und die synthetische Bildung des Körpers nicht bestätigt. — 3) Glaser hat in seiner wichtigen Untersuchung über die Derivate der Zimmtsäure (Liebig's Annalen 143, 325; 147, 78; 154, 137) diese Reaction in zwei Phasen bewirkt, indem er zuerst ein und dann ein zweites Molekül  $HBr$  abspaltete. Er gelangte also von der Zimmtsäure zur Phenylpropionsäure auf dem folgenden Wege:



Bei der Abspaltung des ersten Bromwasserstoffmoleküls werden zwei isomere Bromzimmtsäuren gebildet; die eine entspricht der obigen Formel, die andere der Formel  $C_6H_5 - CBr = CH - COOH$ . Beide geben aber bei weiterer Abspaltung von  $HBr$  dieselbe Phenylpropionsäure.

Dieser Körper zerfällt bei starkem Erhitzen mit Wasser nach der Gleichung:



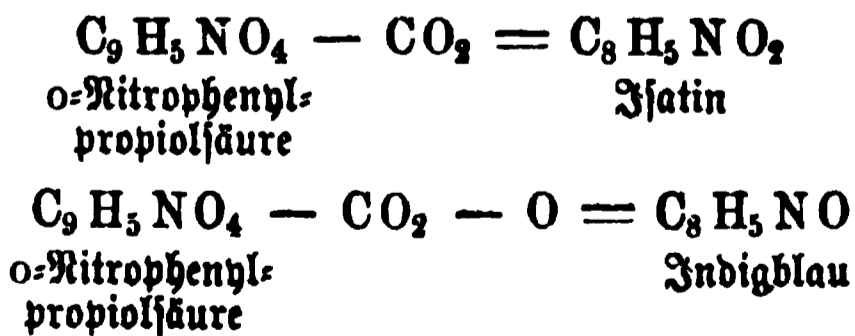
ganz entsprechend der Phenylpropionsäure, welche bei der gleichen Behandlung Phenylacetylen (Acetylbenzol),  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$  liefert (Glaser).

Kocht man eine Lösung der o-Nitrophenylpropionsäure mit Alkalien oder alkalischen Erden, so bildet sich Isatin in so reichlicher Menge, daß Baeyer dies für die beste Darstellungsmethode dieses Körpers erklärt; eine sehr merkwürdige Reaction, welche jedenfalls eine beträchtliche Atomverschiebung in sich schließt: außer der Abspaltung von  $\text{CO}_2$  findet noch eine Oxydation der Seitenkette  $\text{C} \equiv \text{C}$  durch den Sauerstoff der Nitrogruppe statt.

Die Ueberführung der o-Nitrophenylpropionsäure in Isatin, welches ja seinerseits zu Indigblau reducirt werden kann, ist eine wahre Synthese dieses Farbstoffs.

Die o-Nitrophenylpropionsäure kann aber auch mit Umgehung des Isatins in Indigblau übergeführt werden und zwar auf verschiedenen Wegen. Erwärmt man eine Lösung der Säure in Alkalien, z. B. in sehr verdünnter Natronlauge, in Soda- oder Aegbarthlösung bis zum Kochen, so entsteht auf Zusatz eines Körnchens Trauben- oder Milchsücker (als Reduktionsmittel) zuerst eine blaue Färbung und sodann eine reichliche Abscheidung von feinen blauen Nädelchen. Dieselben besitzen den für das Indigblau charakteristischen kupferrothen Glanz; auf weiteren Zusatz von Zucker nimmt ihre Menge zu, bei zuviel Zucker aber in Folge von Krüppelbildung wieder ab. Der so erhaltene Körper ist bei Anwendung von Alkalien nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol vollständig reines Indigblau, frei von Indirubin. Die Ausbeute beträgt etwa 40 Proc. der Propionsäure, während die Theorie 68 Proc. verlangt. Der Verlust wird hauptsächlich durch Isatinbildung bedingt (s. o.).

Der Vorgang der Indigbildung nach diesem Verfahren steht offenbar in einem nahen Zusammenhange mit der Entstehung des Isatins aus der o-Nitrophenylpropionsäure. Kocht man diese Säure mit einem Alkali, so wird unter Kohlensäureabspaltung Isatin gebildet; sorgt man durch Zusatz eines Reduktionsmittels gleichzeitig für Wegnahme eines Sauerstoffatoms, so entsteht Indigblau:



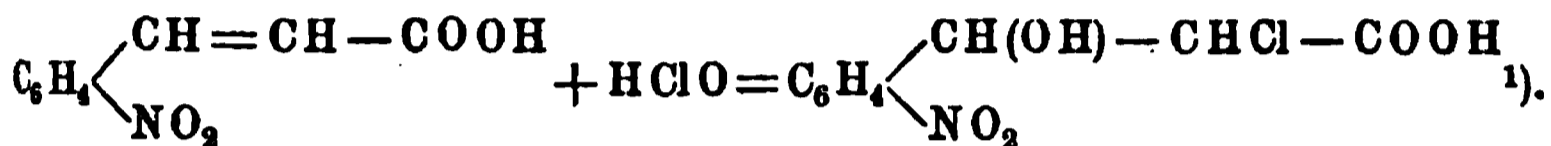
Nach dieser Methode läßt sich auch der Indigo auf der Gespinnstfaser erzeugen, wenn man dieselbe mit einer Lösung von o-nitrophenylpropionsäurem Natrium, Soda und Traubenzucker tränkt und nach dem Trocknen dämpft. Statt des Traubenzuckers können auch andere Reduktionsmittel angewendet



werden. Für die Praxis hat sich später xantogensaures Natrium als besonders zweckmäßig erwiesen.

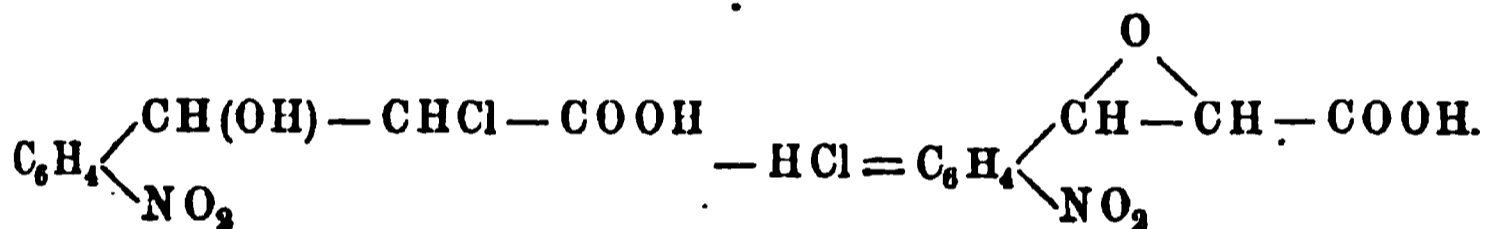
Begreiflicherweise kann man auch direct aus dem *o*-Nitrozimmtsäure-dibromid Indigblau erzeugen. Man braucht z. B. eine Lösung desselben in Barytwasser nur eine Minute zu kochen, um dann auf Traubenzuckerzusatz Indigo entstehen zu sehen. Hier wird offenbar zuerst durch die Einwirkung des Alkalis Bromwasserstoff abgespalten und die dadurch gebildete Propiolsäure sogleich weiter in Indigblau übergeführt. Es ist jedoch vortheilhafter, die Propiolsäure zuerst in reinem Zustande darzustellen.

Noch auf einem anderen Wege ist Baeyer von der Ortho-nitrozimmtsäure zum Indigblau gelangt. Diese wird zunächst in *o*-Nitrophenylchlor-milchsäure übergeführt und zwar indem man Chlor in eine Auflösung der *o*-Nitrozimmtsäure in verdünnter Natronlauge einleitet:



Hierbei scheint sich als Nebenproduct etwas *o*-Nitrochlorstyrol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)-\text{CCl}=\text{CH}_2$ , zu bilden.

Durch Behandeln mit alkoholischem Kali wird die *o*-Nitrophenylchlor-milchsäure in *o*-Nitrophenylacrylsäure verwandelt:



Diese Säure liefert beim Erhitzen — für sich oder in Phenol oder Eisessig — eine geringe Menge Indigblau nach der Gleichung

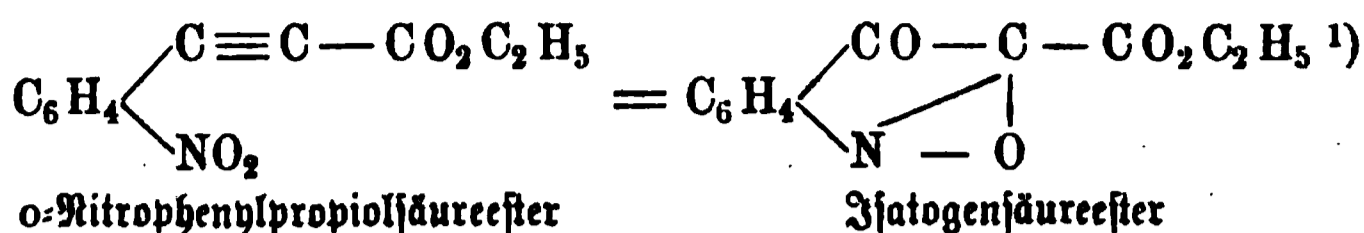


Das Hauptinteresse bietet unter den hier mitgetheilten Reactionen die directe Ueberführung der *o*-Nitrophenylpropiolsäure in Indigblau durch die gleichzeitige Einwirkung von Alkali und einem Reductionsmittel. Baeyer's Augenmerk war daher vor allem darauf gerichtet, diese merkwürdige Reaction aufzuklären. Dies gelang ihm, indem er zunächst einige Uebergangsglieder zwischen *o*-Nitrophenylpropiolsäure und Indigblau, bezw. Isatin auffand<sup>2)</sup>.

Der Aethylester der *o*-Nitrophenylpropiolsäure erfährt durch die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure eine intramolekulare Umlagerung, indem er in den isomeren Isatogensäureester übergeht. Die Säure dieses Esters ist so unbeständig, daß sie im freien Zustande nicht erhalten werden konnte; gießt man z. B. ihre Lösung in Wasser, so finden sich nach einiger Zeit reichliche Mengen von Isatin darin, daher sie auch mit dem Namen Isatogensäure belegt wurde.

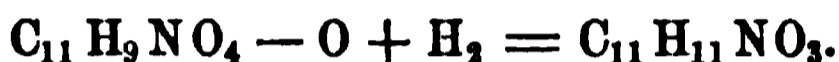
<sup>1)</sup> Ganz analog geht die Zimmtsäure durch Anlagerung von unterchloriger Säure in Phenylchlormilchsäure über (Glaser). Diese Analogie gilt auch für die folgende Reaction. — <sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 1741.

Die wahrscheinliche Constitution und Bildungsweise des Isatogensäureesters drückt Baeyer in folgender Weise aus:



Der Ester der nicht nitrirten Phenylpropionsäure geht, wie Baeyer ganz neuerdings gefunden hat<sup>2)</sup>, durch die Einwirkung von Schwefelsäure in Benzoylessigeste,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  über.

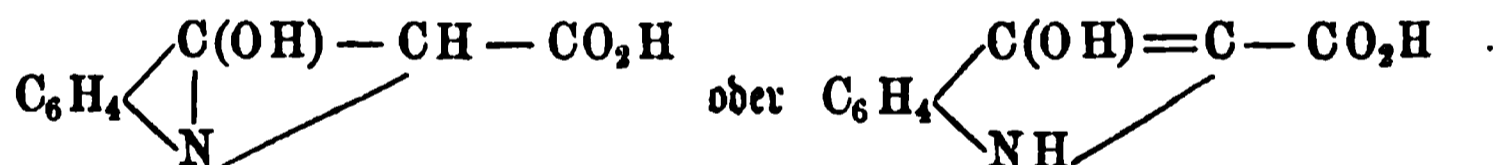
Durch Reduction der o-Nitrophenylpropionsäure in schwefelsaurer Lösung erhielt Baeyer das Indoin, einen Körper von der Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5$ , welcher in seinem Verhalten dem Indigblau gleicht, u. a. auch eine Klüpe gibt. Wird dagegen der Isatogensäureester mit Reductionsmitteln behandelt, so geht er in Indoxylsäureester über:



Auch der o-Nitrophenylpropionsäureester kann direct durch Schwefelammonium in Indoxylsäureester übergeführt werden.

Durch saure Oxydationsmittel entsteht aus dem Indoxylsäureester eine Substanz von der Zusammensetzung  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ , welche Baeyer für ein isatobartiges Condensationsproduct hält. — Bei schnellem Erhitzen giebt der Indoxylsäureester etwas Indigblau; im Wasserbade mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, geht er quantitativ in Indigblausulfosäure über.

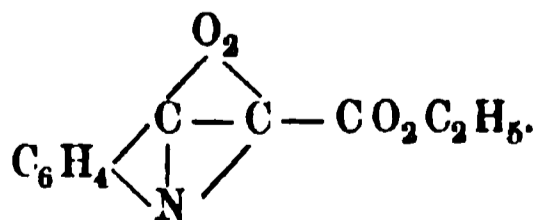
Durch Verseifung wird aus dem Indoxylsäureester die freie Indoxylsäure:



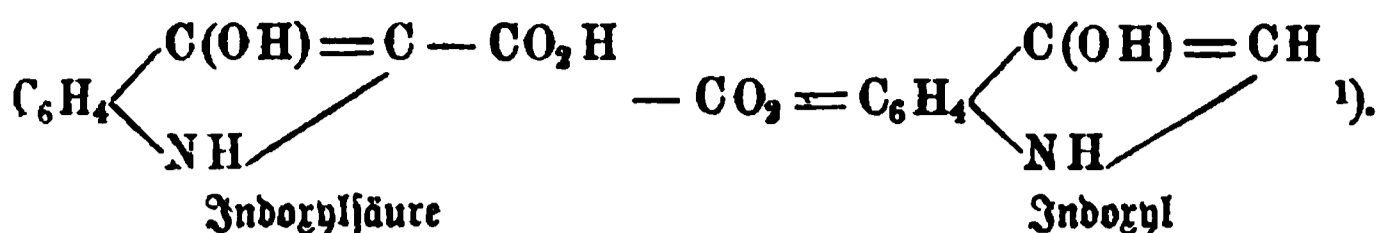
erhalten, welche in verdünnter alkalischer Lösung mit Luft zusammengebracht, oder bei Einwirkung saurer Oxydationsmittel glatt Indigblau liefert.

Erhitzt man Indoxylsäure bis zu ihrem Schmelzpunkte, so tritt eine stürmische Kohlensäureentwicklung ein und es bildet sich eine leicht zersetzbare Substanz, das Indoxyl. Obwohl sie nicht analysirt werden konnte, so läßt doch ihre Bildungsweise keinen Zweifel, daß sie Indoxylsäure minus Kohlensäure ist, ihre Entstehung und Constitution also wahrscheinlich folgendermaßen zu formuliren ist:

1) Baeyer hatte zuerst dem Isatogensäureester die folgende Formel gegeben:



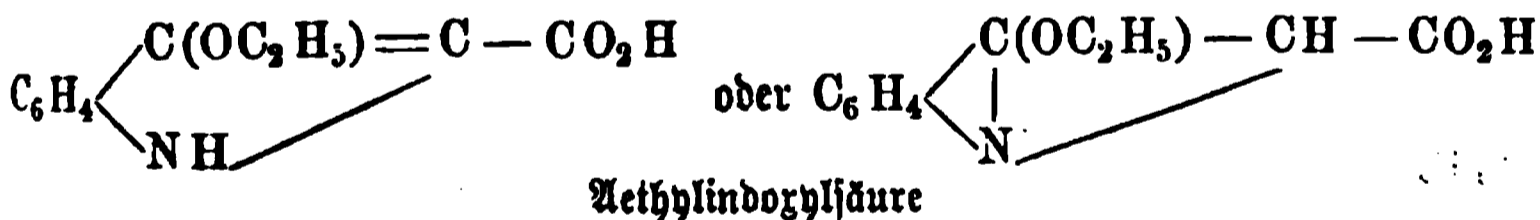
Der Grund, welcher ihn veranlaßte, dieselbe durch die obige zu ersetzen, war der später entdeckte Zusammenhang mit dem Indoxanthinsäureester (s. u.). — <sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1882, 2705.



Das Indoxyl zeigt gleichzeitig schwach saure und schwach basische Eigenschaften. Die alkalischen Lösungen verhalten sich in Berührung mit Luft ebenso wie die der Indoxylsäure, indem sich daraus schnell und reichlich Indigblau abscheidet. Dasselbe findet bei der Einwirkung von Eisenchlorid und Salzsäure statt, während Eisenchlorid allein einen weißen Körper bildet, welcher sich in Berührung mit Salzsäure sofort in Indigblau umwandelt.

Eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in concentrirter Schwefelsäure giebt, mit o-Nitrophenylpropionsäure zusammengebracht, sofort schon in der Kälte Indoin. Eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in kohlensaurem Natrium liefert auf Zusatz von o-Nitrophenylpropionsäure beim Erwärmen Indigblau. Durch Einwirkung von Isatin auf Indoxyl in alkoholischer Lösung und in Gegenwart von kohlensaurem Natrium entsteht Indirubin. Benutzt man statt des Isatins Bromisatin, so erhält man einen dem Indirubin vollständig gleichenden Körper,  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}_2$ , woraus hervorgeht, daß das Indirubin nicht durch eine Oxydation des Indoxyls, sondern durch Vereinigung je eines Moleküls Indoxyl und Isatin entsteht.

Der im Indoxyl und der Indoxylsäure enthaltene alkoholische Hydroxylwasserstoff läßt sich durch Alkoholradicale ersetzen, und es entstehen dadurch die Verbindungen:



Zu bemerken ist noch, daß der Indoxylsäureester,



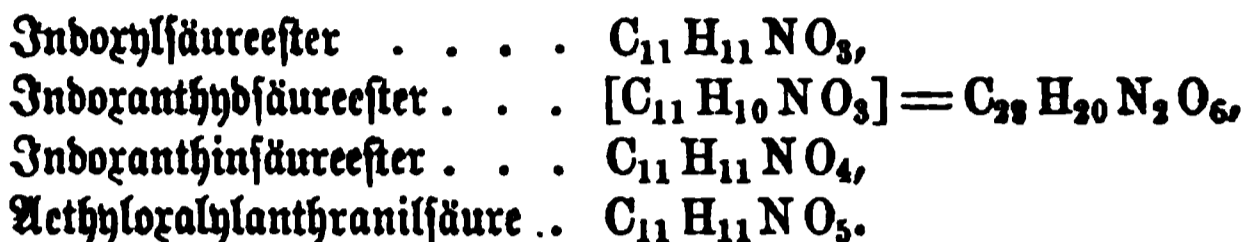
einen phenolartigen Charakter besitzt, welcher durch die Anwesenheit der in seinem Moleküle enthaltenen Hydroxylgruppe bedingt ist. Das Wasserstoffatom derselben ist durch Metalle ersetzbar; die so entstandenen Salze werden durch

1) Entsprechend der obigen Formel für die Indoxylsäure hatte Baeyer das Indoxyl anfänglich in folgender Weise formulirt:

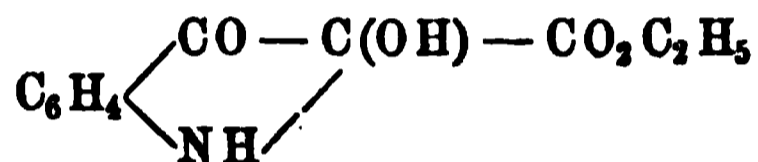


Kohlensäure zerlegt. Vom Indoxyl wurde schon bemerkt, daß es sowohl saure als basische Eigenschaften besitzt. Der saure Charakter der in der Seitenfette befindlichen Hydroxylgruppe ist eine Abnormität, welche in der eigenthümlichen Atomgruppierung innerhalb der Moleküle dieser Verbindungen ihre Ursache zu haben scheint.

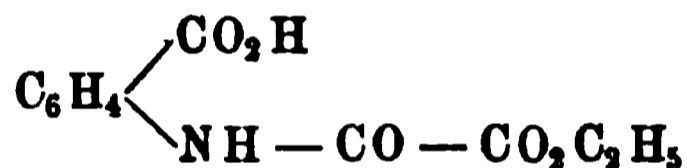
Der Indoxylsäureester wird von allen Oxydationsmitteln, z. B. Silberoxyd, Eisenchlorid, Ferrichantalium in alkalischer Lösung, Chromsäure und Kaliumpermanganat mit Leichtigkeit oxydirt<sup>1)</sup>. Bei Anwendung saurer Oxydationsmittel lassen sich drei aufeinander folgende Oxydationsstufen nachweisen:



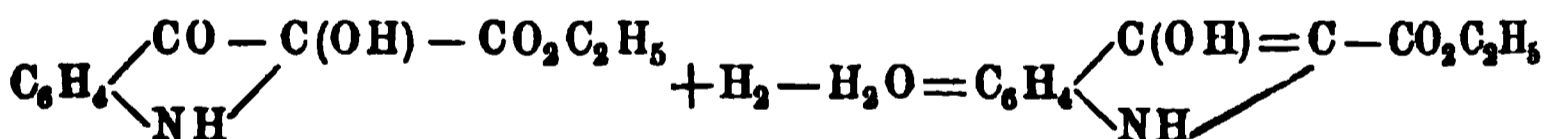
Der Indoxanthylsäureester, dessen Formel wegen des Gesetzes der paaren Atomzahlen verdoppelt werden muß, ist ein dem Isatyl ähnliches Condensationsproduct zwischen Indoxylsäureester und Indoxanthinsäureester. — Der Indoxanthinsäureester hat wahrscheinlich die folgende Constitution:



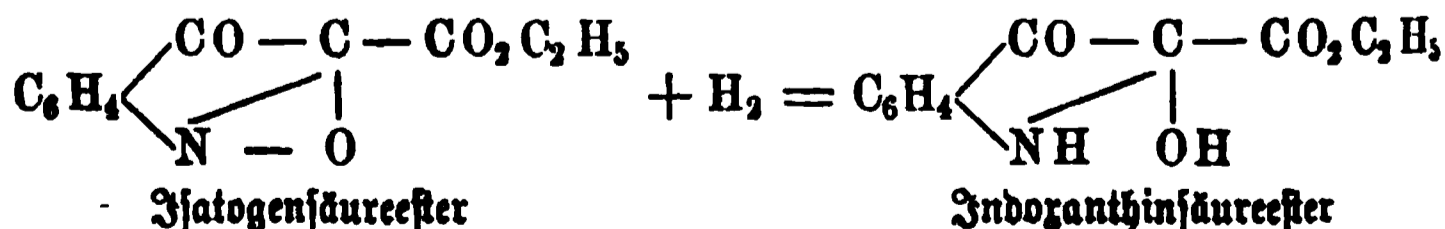
Wird er weiter oxydirt, so findet eine Sprengung des kohlenstoffhaltigen Seitenringes statt, und es entsteht die Methyloxalylanthranilsäure:



Der Indoxanthinsäureester wird durch Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Jodwasserstoffsäure leicht in Indoxylsäureester zurückgeführt:

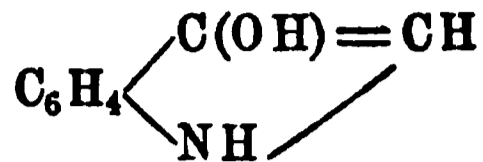


Der Indoxanthinsäureester steht auch in naher Beziehung zum Isatogensäureester, indem er aus diesem durch Reduction mittelst Eisenchlorid oder Eisenvitriol erhalten werden konnte. Diese Reaction veranlaßte Baeyer die zuerst von ihm für den Isatogensäureester aufgestellte Formel aufzugeben. Legt man die oben angeführte zu Grunde, so findet der Uebergang von Isatogen- zu Indoxanthinsäureester den folgenden Ausdruck:



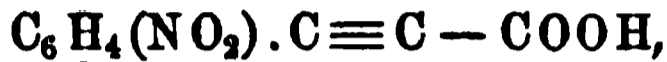
<sup>1)</sup> Baeyer, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1882, 775.

Die Entdeckung des Indoxyls wurde für Baeyer der Schlüssel zur Constitution des Indigblaus <sup>1)</sup>. Sie führte ihn zu der Vermuthung, daß bei der Bildung dieses Körpers aus dem Indoxyl:



eine Kohlenstoffbindung zwischen zwei Molekülen des letzteren stattfindet.

In Rücksicht auf die Bildung des Indigblaus aus der o-Nitrophenylpropionsäure:

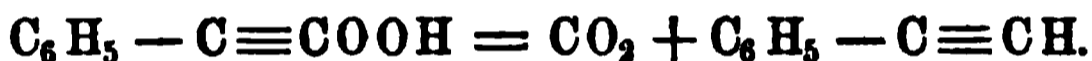


würde sich nach dieser Auffassung das Indigblau von einem Kohlenwasserstoff:

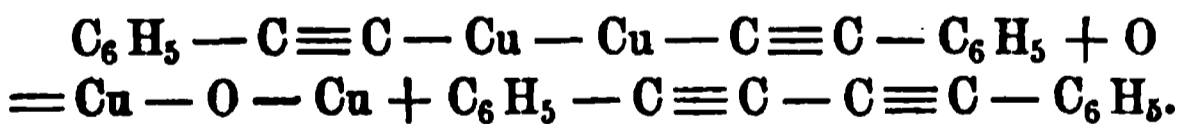


ableiten.

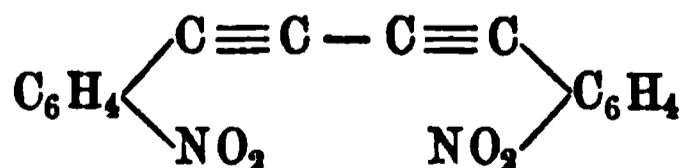
Einen Kohlenwasserstoff dieser Formel hat im Jahre 1870 Glaser <sup>2)</sup> dargestellt und ihn als Diacetylenphenyl bezeichnet; Baeyer hat ihm den Namen Diphenylbiacetylen gegeben, welcher wohl seine Constitution etwas deutlicher zum Ausdruck bringt. Glaser erhielt das Diphenylbiacetylen im Verfolg seiner Untersuchung über die Derivate der Zimmtsäure, welche ihn zur Phenylpropionsäure geführt hatte. Diese Säure spaltet sich, wie bereits beiläufig erwähnt, durch bloßes Erwärmen mit Wasser in Kohlensäure und Phenylacetylen:



Das Phenylacetylen besitzt, wie das Acetylen und überhaupt die Verbindungen, welche eine Gruppe  $-\text{C} \equiv \text{CH}$  enthalten, die Eigenschaft, eines seiner Wasserstoffatome gegen Metalle auszutauschen. So bildet es eine Silberverbindung,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{Ag}$ , welche sich bei ihrer Bildung freilich sogleich mit Silberoxyd zu  $(\text{C}_8\text{H}_5\text{Ag})_2 + \text{Ag}_2\text{O}$  vereinigt. — Mit Kupferchlorür bildet es die Verbindung  $(\text{C}_8\text{H}_5)_2\text{Cu}_2$ . Diese zeigt ein sehr merkwürdiges Verhalten, wenn sie mit alkoholischem Ammoniak bei Zutritt von Luft stark geschüttelt wird. Es bildet sich Kupferoxydul und Diphenylbiacetylen:



Um nun die Richtigkeit der Ansicht zu prüfen, daß das Indigblau sich von diesem Kohlenwasserstoff ableitet, war es nothwendig, zunächst die Orthodinitroverbindung desselben:

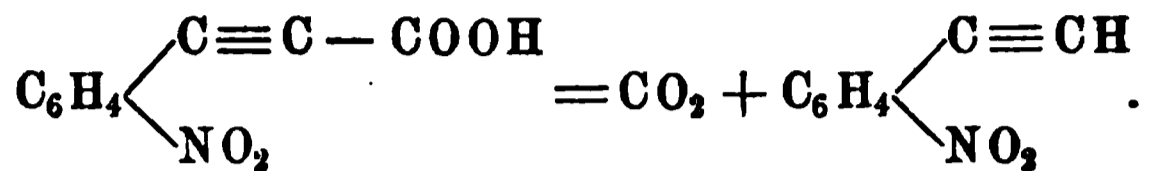


darzustellen. Durch Nitrirung des Diphenylbiacetylens konnte diese wegen zu tief eingreifender Wirkung der Salpetersäure nicht erhalten werden. Dagegen ließ

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 50. — <sup>2)</sup> Liebig's Annalen 154, 159.

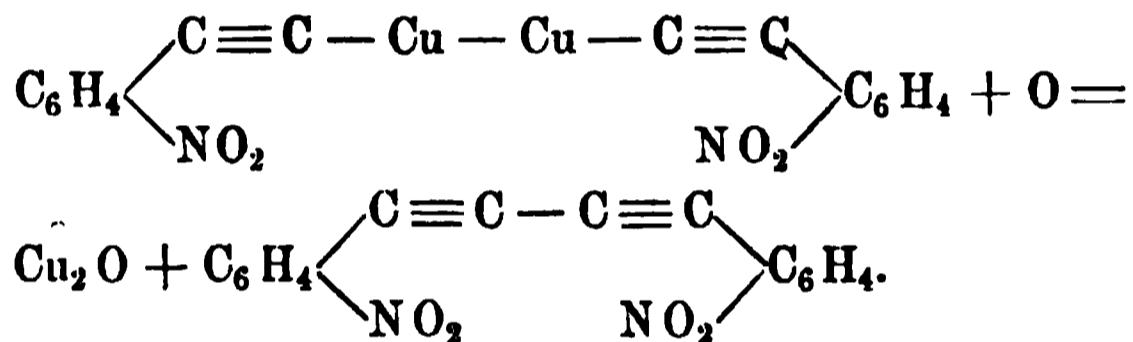
sie sich durch Oxydation des Orthonitrophenylacetylen gewinnen, also auf demselben Wege, welcher Glaeser zur Entdeckung des Diphenyldiacetylen geführt hatte; freilich nach einem etwas modificirten Verfahren.

Das Orthonitrophenylacetylen wurde aus *o*-Nitrophenylpropionsäure dargestellt, welche mit der größten Leichtigkeit und fast quantitativ durch Kochen mit Wasser dieselbe Spaltung erfährt, wie die Phenylpropionsäure:

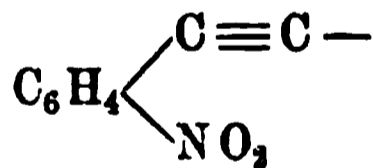


Dabei ist die Gegenwart von Mineralsäuren zu vermeiden, welche die Zersetzung verhindern.

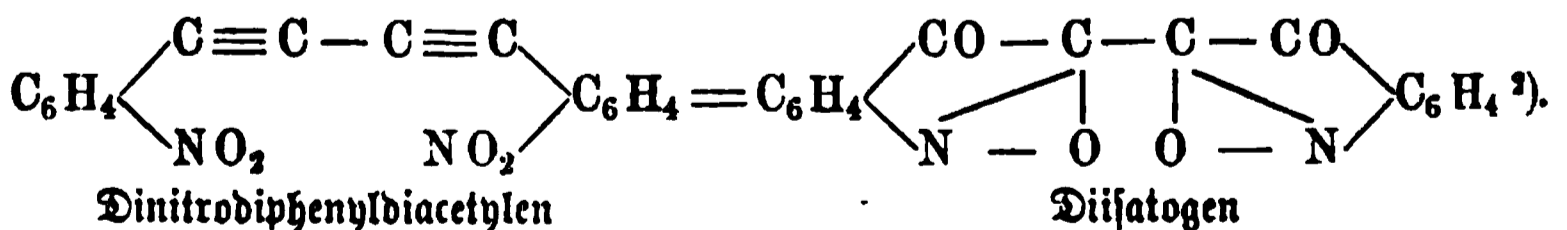
Das *o*-Nitrophenylacetylen bildet eine Kupferverbindung, welche als voluminöser rother Niederschlag erhalten wird, wenn man seine Lösung in viel Alkohol mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung fällt. Diese löst sich zwar nicht gut durch den Sauerstoff der Luft, leicht aber durch eine alkalische Lösung von Ferrichalkium oxydiren und das Product ist in der That *o*-Dinitrodiphenyldiacetylen<sup>1)</sup>:



Wie nun die Nitrophenylpropionsäure, beziehungsweise deren Ester, sich durch Einwirkung von Schwefelsäure in den isomeren Isatogensäureester umwandelt, so giebt das Dinitrodiphenyldiacetylen, welches die für die *o*-Nitrophenylpropionsäure charakteristische Gruppe

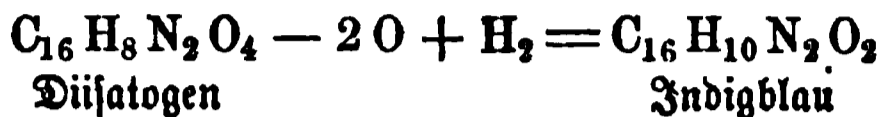


zweimal enthält, bei gleicher Behandlung das isomere Diisatogen. Interpretirt man diesen Vorgang in der, der Bildung des Isatogensäureesters entsprechenden Weise, so erhält er den folgenden Ausdruck:



1) Baeyer hat später gefunden (Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1882, 57), daß auch das Diphenyldiacetylen selbst sich nach dieser Methode besser darstellen läßt, als durch Oxydation mit Luft. — 2) Baeyer hat das Diisatogen formulirt, bevor er die Formel des Isatogensäureesters änderte, und demgemäß nicht in der obigen Weise, sondern:

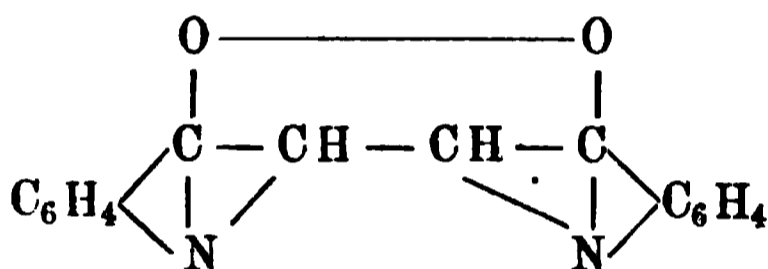
Das Diisatogen, welches rothe Nadeln bildet und in seinen Löslichkeitsverhältnissen an das Indigblau erinnert, steht diesem Körper von allen künstlich dargestellten Substanzen am nächsten und kann am leichtesten in den Farbstoff übergeführt werden. Mit Schwefelammonium befeuchtet, geht es in der Kälte sofort quantitativ in Indigblau über. Auch andere Reduktionsmittel bewirken dieselbe Umsetzung, welche nach der Gleichung:



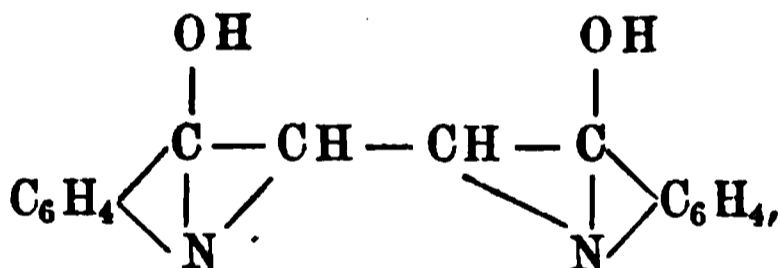
erfolgt. — Der Farbstoff bildet sich dabei direct, ohne daß vorher Indigweiß oder Indoxyl entsteht.

Nachdem auf diese Weise das Indigblau unzweifelhaft als ein Derivat des Diphenylbiacetylen erwiesen worden ist und dadurch die Vermuthung, daß es aus dem Indoxyl durch Kohlenstoffcondensation entsteht, ihre Bestätigung gefunden hat, war es nun auch möglich, sich ein bis zu einem gewissen Grade deutliches Bild von der Constitution des Indigblaus selbst zu machen.

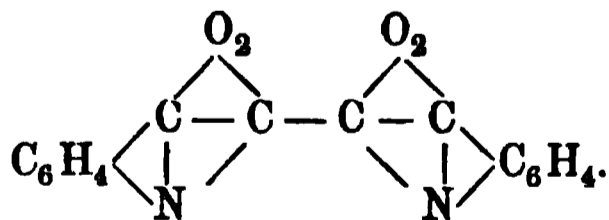
Baeyer drückte dieselbe zunächst durch die Formel:



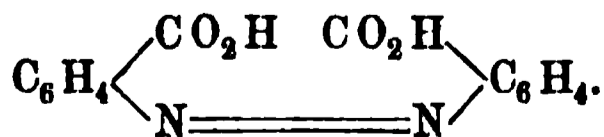
aus, wonach das Indigweiß:

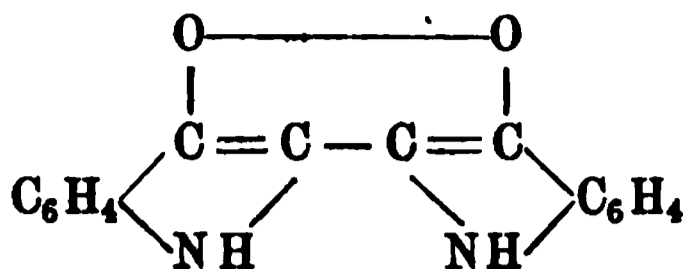


zu formuliren wäre. — Baeyer's allerneueste Untersuchungen über das Isatin, welche weiter unten mitgetheilt sind, machen es indessen ziemlich wahrscheinlich, daß beiden Körpern eher die Formeln:

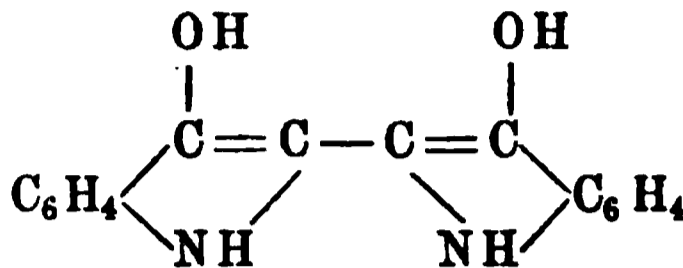


Indessen hat es Baeyer wahrscheinlich gemacht, daß das Diisatogen und der Isatogensäureester dieselbe Isatogengruppe enthalten, da beide mit Alkalien analoge Reaction zeigen: sie werden dadurch gespalten unter Bildung von o-Azobenzoesäure:

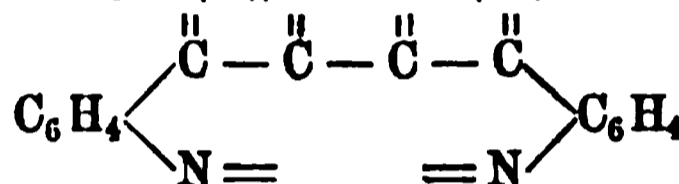




beziehungsweise



zuzuschreiben sind. Doch können auch diese Formeln noch nicht als erwiesen gelten<sup>1)</sup>, und wird es noch weiterer Untersuchungen bedürfen, um die Frage nach der Constitution des Indigblaus zum definitiven Abschluß zu bringen. Sicher ist wohl, daß der Farbstoff den Complex

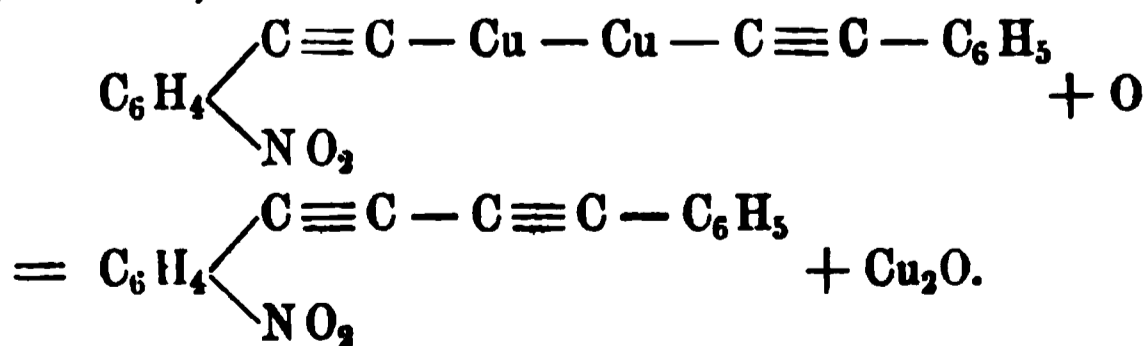


enthält; die Bindung der übrigen Atome ist vorläufig noch mehr oder weniger Vermuthung. Indessen ist es ferner noch sehr wahrscheinlich, daß das Indigblau eine Gruppe — O — O — enthält, welche bei dem Uebergang in Indigweiß zu zwei Hydroxylgruppen reducirt wird.

Indigweiß und Indigblau stünden hiernach in dem Verhältniß von Hydrochinon und Chinon, nur daß die beiden Hydroxylgruppen des einen, die Chinongruppe des anderen nicht in den aromatischen Kern eingefügt sind, sondern in die aus vier Kohlenstoffatomen bestehende Kette, welche die beiden Benzolkerne verbindet.

Im nahen Zusammenhange mit diesen Untersuchungen Baeyer's stehen weitere synthetische Arbeiten, deren Resultate hier kurz folgen mögen. Die große Neigung des Phenylacetylen, sich durch Kohlenstoffbindung zu condensiren, erlaubt es, dasselbe zur Darstellung anderer Verbindungen zu benutzen, welche ihrer Constitution nach gleichfalls zur Indiggruppe gerechnet werden können<sup>2)</sup>.

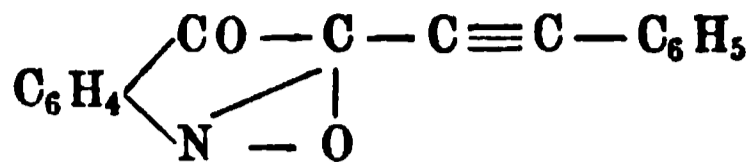
Fällt man eine gemischte alkoholische Lösung von Phenylacetylen und o-Nitrophenylacetylen mit ammoniakalischem Kupferchlorür und oxydirt den entstandenen Niederschlag mit Ferricyankalium, so erhält man o-Mononitrodiphenyldiacetylen:



<sup>1)</sup> Sie sind auch von Baeyer noch nicht publicirt worden. — <sup>2)</sup> Baeyer und Landsberg, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 57; 212.

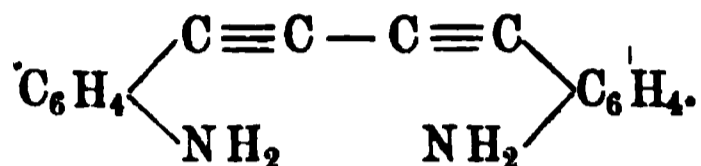


Durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure erleidet diese Verbindung anscheinend dieselbe Umwandlung, wie die Dinitroverbindung, indem sie sich in einen rothen Körper verwandelt, welcher höchst wahrscheinlich die dem Diisatogen entsprechende Formel



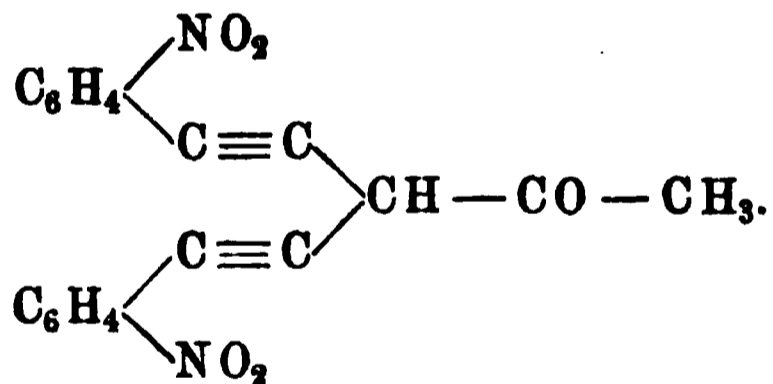
besitzt.

Aus dem *o*-Nitrophenylacetylen wurde ferner die *o*-Amidoverbindung  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) - \text{C} \equiv \text{CH}$  dargestellt, und aus dieser das *o*-Diamidodiphenyl-diacetylen:



Diese Umwandlung wurde aber nicht direct bewirkt, sondern mittelst der Acetylverbindung  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$ , deren Kupferverbindung durch Oxydation mit Ferrichalkalium dieselbe Condensation erfährt, wie die des Phenylacetylen. Aus der so erhaltenen Acetylverbindung des Diamidodiphenyl-diacetylen konnte dann der letztere Körper durch Zerlegung mit Schwefelsäure erhalten werden.

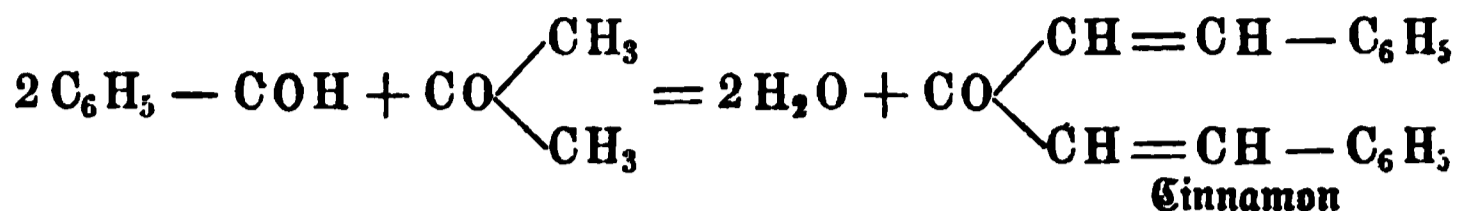
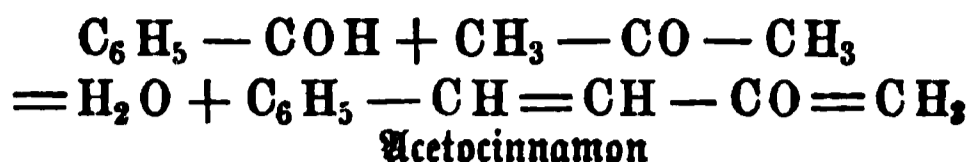
Werden die Kupferverbindungen des *o*-Nitrophenylacetylen und des Acetessigesters<sup>1)</sup> innig gemischt und dann mit Ferrichalkalium oxydirt, so entsteht neben Dinitrodiphenyl-diacetylen in kleiner Menge eine in gelben Nadelchen krystallisirende Verbindung, welcher, wie es scheint, die folgende Formel zuzuschreiben ist:



In jüngster Zeit sind einige ganz neue Wege zur Indigosynthese eröffnet worden. Dieselben gehen auch wieder vom Benzaldehyd aus, führen aber nicht über die Zimmtsäure. Die Reactionen, auf welche sie sich stützen, sind die folgenden:

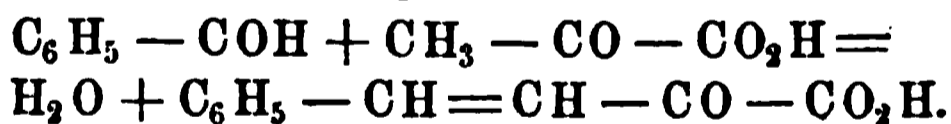
<sup>1)</sup> Die letztere entsteht als grüner krystallinischer Niederschlag, wenn die wässrige Lösung des Natrium-Acetessigesters,  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CHNa} - \text{COOC}_2\text{H}_5$ , mit Kupferacetat vermischt wird.

Benzaldehyd und Aceton lassen sich auf zweierlei Art zur Condensation bringen, entsprechend den beiden Gleichungen:



Die beiden Körper, welche durch diese Reactionen entstehen, sind auch als Mono- und Dibenzylidenaceton bezeichnet worden. Das erste ist aber nichts anderes als das gemischte Aceton der Essig- und Zimmtsäure, das zweite das einfache Zimmtsäureaceton. Die Bildung des einen oder anderen hängt von dem angewandten Condensationsmittel ab. Claisen, welcher zum Theil in Gemeinschaft mit Claparède diese Vorgänge studirte <sup>1)</sup>, hat constatirt, daß durch Einwirkung von Salzsäure oder einer Mischung aus Eisessig und Schwefelsäure Dibenzylidenaceton gebildet wird; wendet man dagegen Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink an, so entsteht die Monobenzylidenverbindung. Ganz besonders leicht findet die Condensation statt unter dem Einflusse von Alkalien. Es genügt, eine Mischung aus 10 Thln. Benzaldehyd und 900 Thln. Wasser mit 20 Thln. Aceton zu versetzen und das Ganze unter häufigem Umschlütteln in ca. 10 Thle. 10 procentiger Natronlauge einzugießen. Die Reaction beginnt schon in der Kälte und wird durch gelindes Erwärmen beendet. Als Hauptproduct entsteht Monobenzylidenaceton, während sich zugleich eine kleine Menge der Dibenzylidenverbindung bildet. Das erstere entsteht fast ausschließlich, wenn man nicht erwärmt und statt dessen die Mischung zwei bis drei Tage sich selbst überläßt.

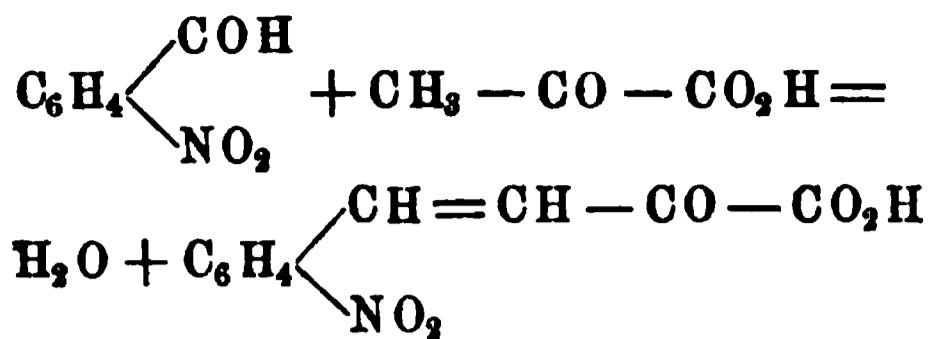
Ganz ähnlich wie gegen Aceton verhält sich Benzaldehyd auch gegen Brenztraubensäure <sup>2)</sup>. Sättigt man ein abgekühltes Gemisch von gleichen Molekülen beider Körper mit Salzsäuregas und läßt es einige Tage gut verstopft stehen, so vollzieht sich die folgende Reaction:



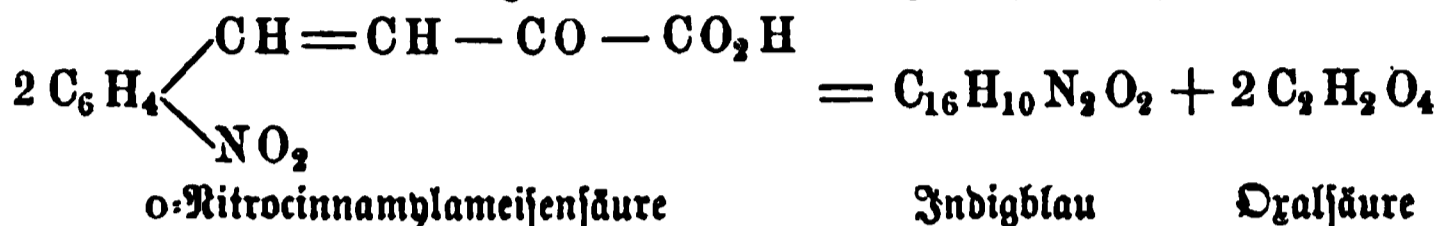
Das Product entspricht dem Monobenzylidenaceton und ist die Cinnamylameisensäure, deren Nitril auch durch Einwirkung von Zimmtsäurechlorid auf Cyansilber erhalten werden kann <sup>3)</sup>.

Der o-Nitrobenzaldehyd ist ähnlicher Condensationen fähig wie der Benzaldehyd. Er giebt o-Nitrocinnamylameisensäure <sup>4)</sup> unter denselben Bedingungen, welche zur Bildung der Cinnamylameisensäure führen:

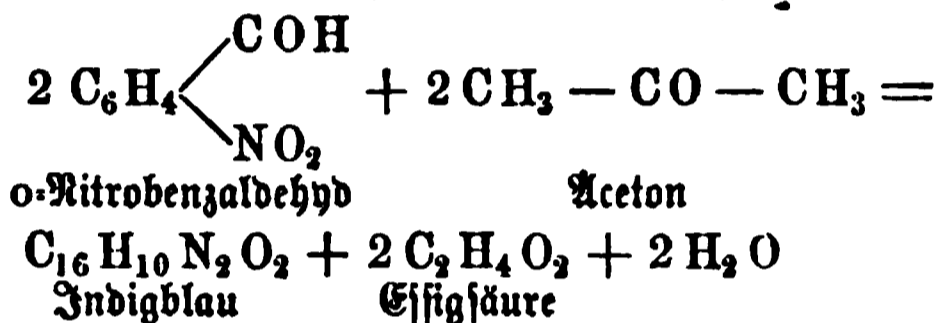
<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 350, 2460, 2468. Siehe auch Schmidt, ibid. 1881, 1460. — <sup>2)</sup> Claisen und Claparède, ibid. 1881, 2472. — <sup>3)</sup> Claisen und Antweiler, ibid. 1880, 2123. — <sup>4)</sup> Badische Anilin- und Sodafabrik. Patentanmeldung vom 23. Febr. 1882. Der Vorgang ist in allerneuester Zeit von Baeyer (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 2862) näher untersucht worden.



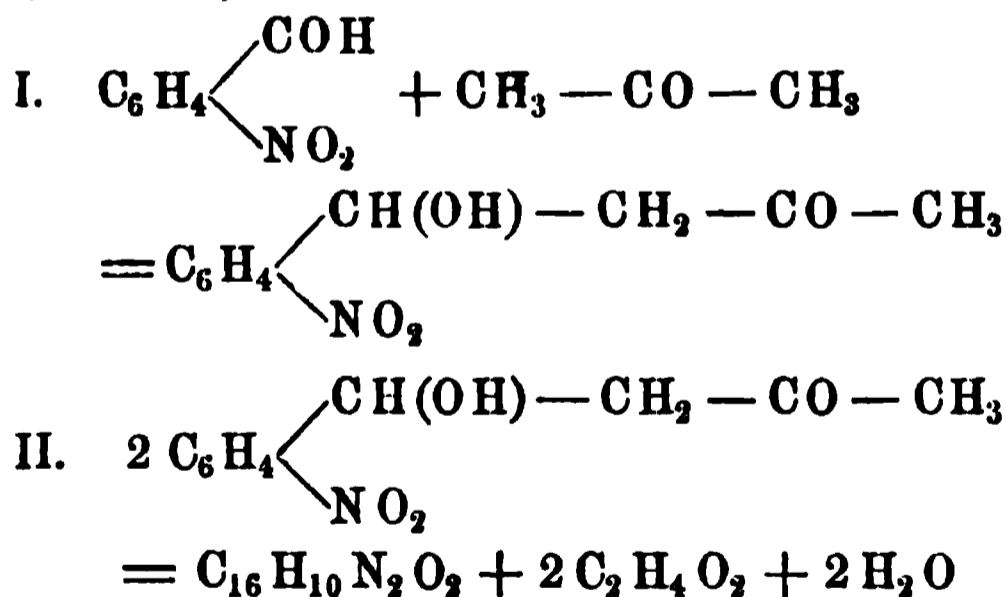
Diese Säure nun geht mit ausnehmender Leichtigkeit in Indigblau über. Es genügt, eine gesättigte Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden lang darauf einwirken zu lassen. Auch durch kaustische Alkalien oder alkalische Erden wird die Umwandlung bewirkt. Sie vollzieht sich nach der Gleichung:



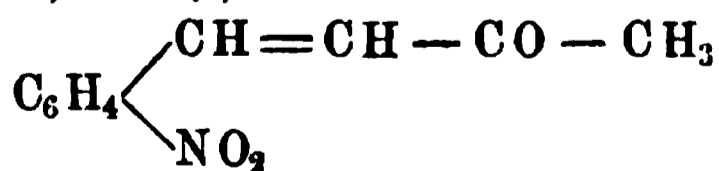
Auch aus o-Nitrobenzaldehyd und Aceton kann Indigblau erhalten werden, und zwar direct durch Einwirkung verdünnter Natronlauge auf eine Mischung der beiden Körper<sup>1)</sup>. Der Vorgang entspricht der Gleichung:



Baeyer<sup>2)</sup> hat in einer Abhandlung, welche leider zu spät erschien, um hier noch eingehend berücksichtigt zu werden, gezeigt, daß diese Umsetzung in zwei Phasen verläuft, deren erste jedoch dem Verhalten des Benzaldehyds nicht völlig entspricht, nämlich:



Das hier formulirte Zwischenproduct geht durch Wasserabspaltung leicht in o-Nitrocinnamylmethylketon

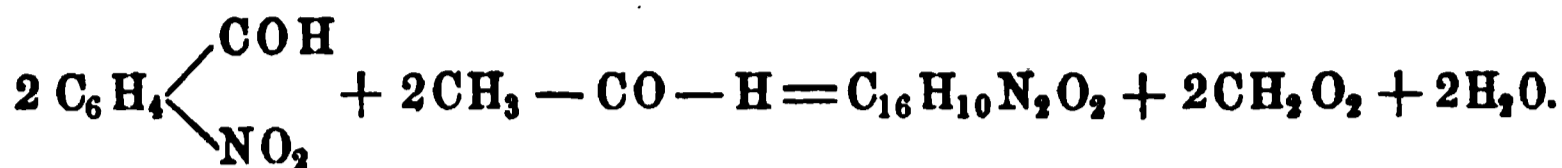


über, dieses giebt aber auffallender Weise kein Indigblau.

<sup>1)</sup> Badische Anilin- und Sodafabrik. — <sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 2856.

Nach einer Patentanmeldung der Höchst Fabrik<sup>1)</sup> wird das umgekehrte Verfahren eingeschlagen: Es wird zuerst Acetocinamon dargestellt, dieses in die Orthonitroverbindung übergeführt und aus letzterer durch die Einwirkung von Alkalien Indigblau erhalten.

Auch durch Condensation mit Acetaldehyd kann Nitrobenzaldehyd in Indigblau übergeführt werden, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Abspaltung von Ameisensäure:

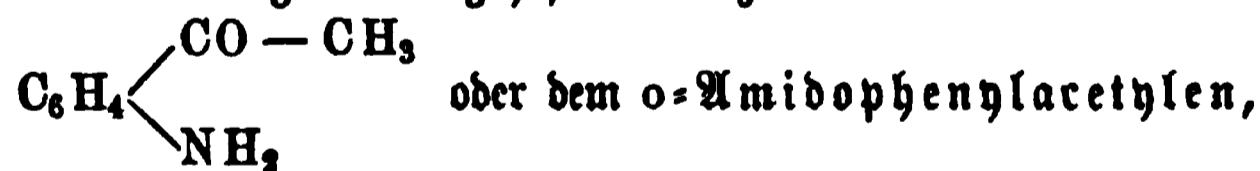


Die hier mitgetheilten Reactionen lassen sich auch auf die Homologen des o-Nitrobenzaldehyds ausdehnen und führen so zu den Homologen des Indigblaus. Insbesondere hat man den Methylindigo dargestellt; das Verfahren ist von der Höchst Fabrik Farbwerke, vormalig Meister, Lucius und Brüning patentirt worden<sup>2)</sup>. Vom Metaoxytol aus stellt man den m-Toluylaldehyd (1,3)  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COH}$  dar, welcher beim

Nitriren reichlich Orthonitrotoluylaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{\text{3}}{\text{C}}\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{COH (1)} \\ \text{NO}_2 \text{ (2)} \end{array}$

liefert. Dieser wird dann durch Aceton und Natronlauge in den methyilirten Indigo verwandelt. — Ganz kürzlich haben ferner Tiemann und Ludwig<sup>3)</sup>  $\beta$ -Nitromethylmetoxybenzaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot (\text{OCH}_3)\text{COH}$  (Schmelzpunkt 82°) durch Einwirkung von Aceton und Natronlauge in einen blauen, dem Indigo ähnlichen Farbstoff übergeführt, wahrscheinlich ein methoxyliertes Indigblau.

Wesentlich abweichend von den vorstehend besprochenen Methoden ist ein Verfahren allerneuesten Datums, welches den Gegenstand eines, augenblicklich noch nicht durch Druck veröffentlichten deutschen Patentes der Badischen Anilin- und Sodafabrik bildet. Das Eigenthümliche desselben ist, daß es im Gegensatz zu den übrigen nicht von Nitro-, sondern von Amidoverbindungen ausgeht, und zwar vom o-Amidoacetophenon,



Die Acetylverbindungen von o-Amidoacetophenon,



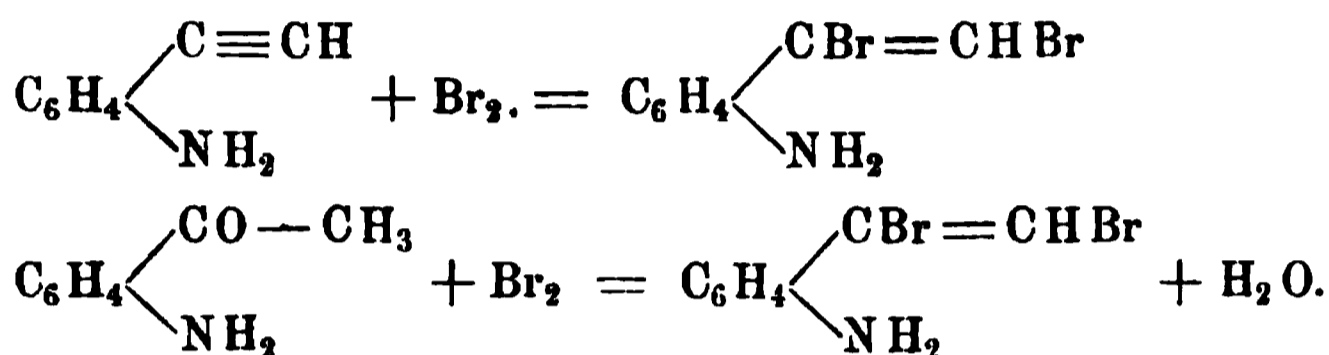
werden durch Brom (flüssig oder als Dampf) in der Kälte in eine Additionsverbindung übergeführt, welche beim Auflösen in kalter concentrirter Schwefel-

1) 23. März 1882. — 2) Anmeldung vom 1. Juli 1882. — 3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 3055. — 4) Privatmittheilung.

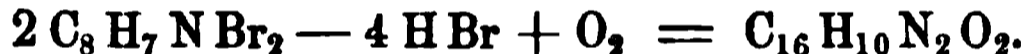
säure unter Bromwasserstoffabspaltung eine neue, farblose, krystallisirbare Verbindung liefert. Diese löst sich in verdünnter, schwach überschüssiger Natronlauge langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen, zu einer gelben Flüssigkeit, welche letztere sich beim Schütteln mit Luft unter reichlicher Abscheidung von Indigblau entfärbt.

Man kann auch direct die Amidoverbindungen in schwefelsaurer Lösung mit Brom behandeln und dann überschüssige Natronlauge zusetzen.

Nähere Angaben über den Verlauf des Processes und die Natur der intermediär gebildeten Verbindungen fehlen bis jetzt. Da anscheinend aus Amidophenylacetylen und Amidoacetophenon dieselbe Bromverbindung gebildet wird, so dürfte dieser Additionsproceß in den beiden Fällen wohl mit Wahrscheinlichkeit den folgenden Gleichungen entsprechen:



Die Bromverbindung,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NBr}_2$  (deren Formel aber bisher nur Vermuthung des Verfassers ist), könnte dann unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft und ohne Rücksicht auf das oben erwähnte krystallinische Zwischenproduct, auf folgende Art in Indigblau übergehen:



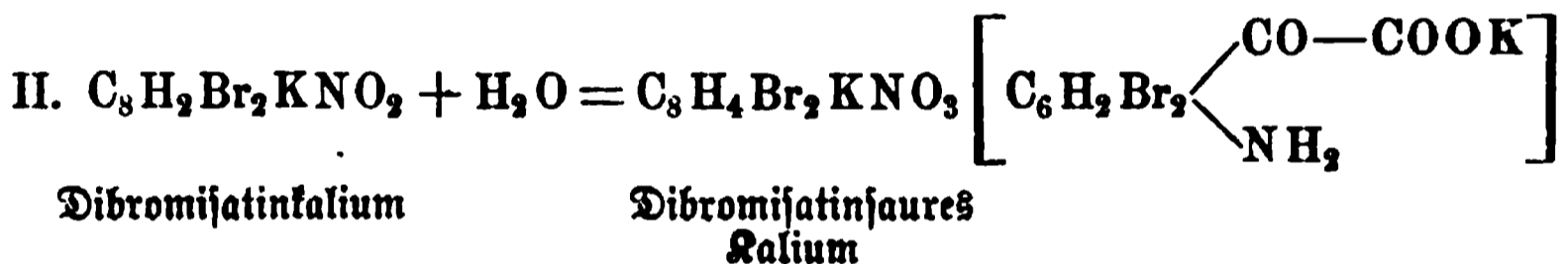
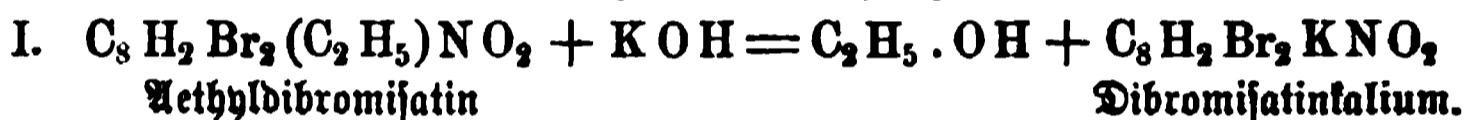
Die bisher mitgetheilten Untersuchungen haben insoweit Licht über die Körper der Indigogruppe gebracht, daß man sich von der Constitution der wichtigsten Glieder derselben eine ziemlich bestimmte Vorstellung bilden konnte. Ueber den Farbstoff selbst war freilich das letzte Wort noch nicht gesprochen und ist es auch heute noch nicht. Aber auch unter den einfacher constituirten Gliedern der Gruppe befand sich eines, dessen Formel streitig war: das Indig. Zwei Ansichten über seine Constitution standen sich nahezu als gleichberechtigt gegenüber; sie fanden ihren Ausdruck in den Formeln von Pekulé (I) und von Baeyer (II):



Die allerneuesten Arbeiten Baeyer's <sup>1)</sup> haben die Entscheidung gebracht, freilich in einer ganz unerwarteten Weise: Weder I noch II entspricht der wahren

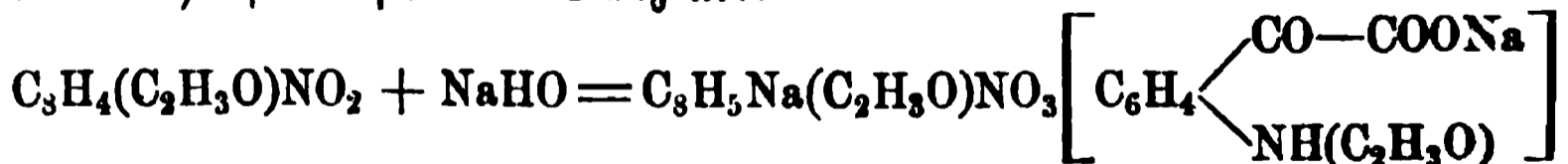
<sup>1)</sup> Baeyer und Debonomides, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1882, 2093.

Constitution des Isatins. Die letztere wurde erschlossen durch die Entdeckung von Estern des Isatins. Dieselben bilden sich auf dem gewöhnlichen Wege, durch Einwirkung der Alkyljodüre auf Isatinsilber, sind aber so unbeständig, daß ihre Darstellung und Isolirung nur unter Befolgung gewisser Vorsichtsmaßregeln gelingt. Vom Isatin selbst wurde zunächst nur der Methyl-ester,  $C_8H_4(CH_3)NO_2$  dargestellt; dagegen mehrere analoge Derivate des Brom- und des Dibromisatins:  $C_8H_3Br(CH_3)NO_2$ ,  $C_8H_3Br(C_2H_5)NO_2$ ,  $C_8H_3Br(C_4H_9)NO_2$ ,  $C_8H_2Br_2(C_2H_5)NO_2$ . — Die Alkylester des Isatins und seiner Bromderivate sind rothe krystallinische Verbindungen, welche sehr leicht in eigenthümliche, als Isatoide bezeichnete Condensationsproducte übergehen; so verwandelt sich Methylisatin allmählig spontan in Methylisatoïd,  $C_{17}H_{12}N_2O_4$  welches durch Vereinigung von 1 Mol. Isatin,  $C_8H_5NO_2$  und 1 Mol. Methylisatin,  $C_8H_4(CH_3)NO_2$  entstehen kann. Am meisten bemerkenswerth ist aber das Verhalten dieser Ester gegen Alkalien. Schon in der Kälte werden sie von diesen verseift, darauf aber findet sogleich Wasseraufnahme statt unter Bildung von isatinsaurem, bezw. bromisatinsaurem Salz. Dieser Proceß ist von einem merkwürdigen Farbenwechsel begleitet: Die Substanz wird zuerst violett, dann gelb. Dieses rührt daher, daß der Proceß in zwei Phasen verläuft, welche besonders beim Methyl- und Dibromisatin näher verfolgt wurden und ihren Ausdruck in den folgenden Gleichungen finden:



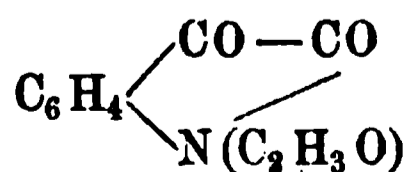
Aus dem dibromisatinsauren Kalium scheiden Säuren die freie Dibromisatinsäure ab, welche dann, entsprechend der Isatinsäure, sich von selbst in Dibromisatin verwandelt.

Die außerordentliche Leichtigkeit, mit welcher die Alkyle aus den Estern des Isatins abgespalten werden, steht in einem auffallenden Gegensatze zu dem Verhalten seiner Acetylverbindung. Diese wird durch die Einwirkung der Alkalien in der Kälte nicht verseift, sondern sie geht unter Wasseraufnahme in acetylisatinsaures Salz über:

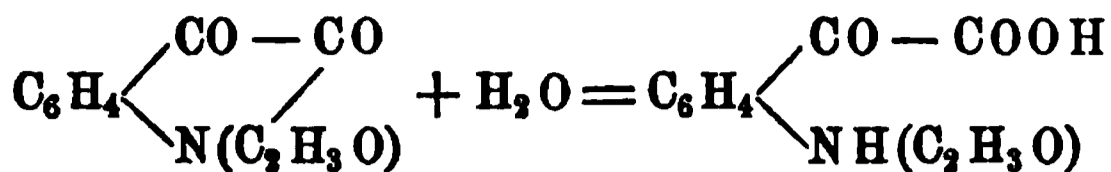


Erst beim Kochen mit Alkali tritt die Spaltung in essigsaures und isatinsaures Salz ein. Acetylbromisatin,  $C_8H_3Br(C_2H_3O)NO_2$ , verhält sich analog.

Das Acetylisatin kann nur die Formel

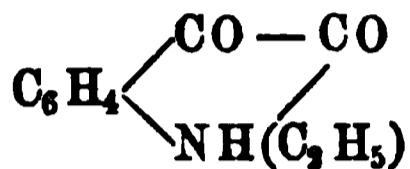


haben, denn sein Uebergang in Acetylisatinsäure kann nur nach der Gleichung

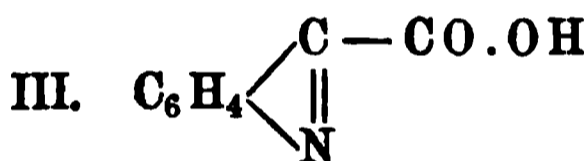
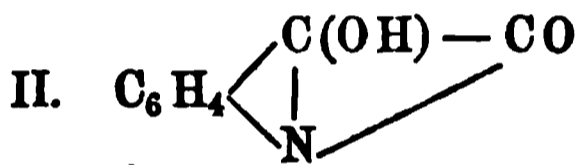
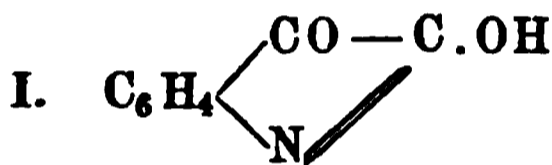


erfolgen.

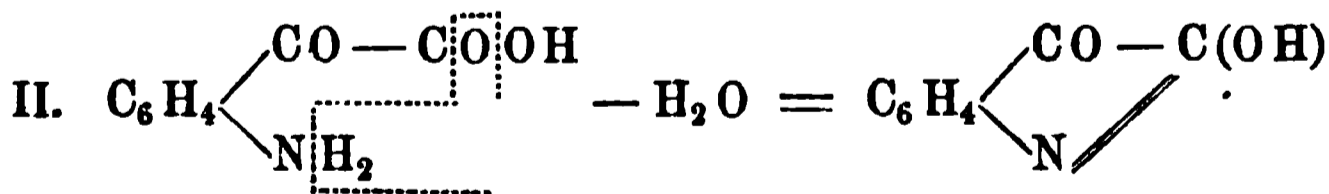
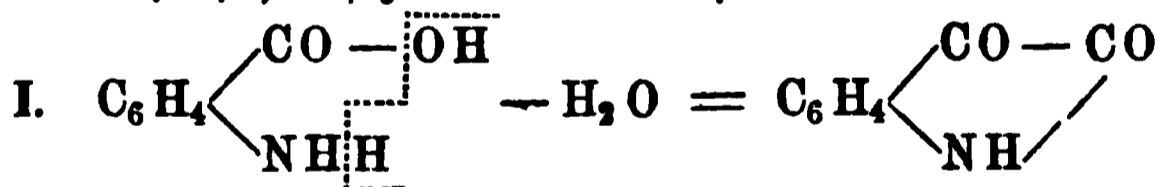
Der Umstand, daß die in den Estern des Isatins enthaltenen Äthyle so überaus locker gebunden sind und viel leichter abgespalten werden, als die Acetylgruppe aus dem Acetylisatin, ist aber mit der Annahme unvereinbar, daß den ersteren eine dem letzteren entsprechende Constitution zukommt. In der That kann Methylisatin nicht



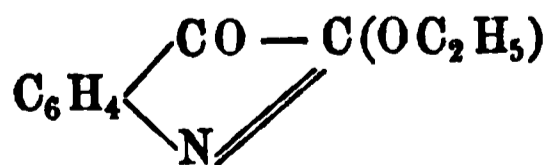
sein, da in einem solchen Molekül die Äthylgruppe fester sitzen sollte als das Acetyl; wie ja Methylamin weit beständiger ist als Acetamid. Das Äthyl kann vielmehr nur an Sauerstoff gebunden sein, und damit ist sowohl die Retulé'sche als die alte Baeyer'sche Formel beseitigt. Es sind nun noch drei Formeln möglich:



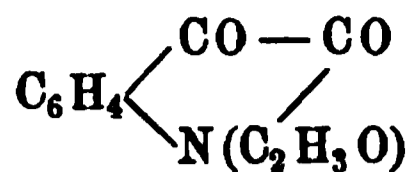
Baeyer verwirft II. und III., so daß nur die Formel I. übrig bleibt. Nach dieser erscheint das Isatin, wie bei der Retulé'schen Formel, als ein inneres Anhydrid der Isatinsäure, aus der es ja auch so leicht entsteht; aber die Wasserabspaltung bei seiner Bildung muß in anderer Weise erfolgen. In der That kann man sie sich auf zweierlei Art vorstellen:



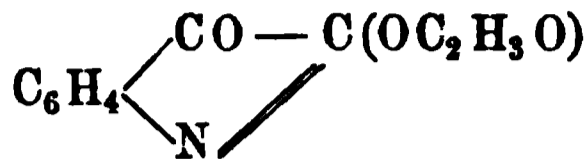
Die Isatinbildung entspricht der zweiten Gleichung; das Methylisatin ist dann:



Ließe sich auch die erste Gleichung verwirklichen, so müßte sie zu einem isomeren Isatin führen. Es muß vorläufig dahin gestellt bleiben, ob ein solches existenzfähig ist. Doch kennt man seine Acetylverbindung:

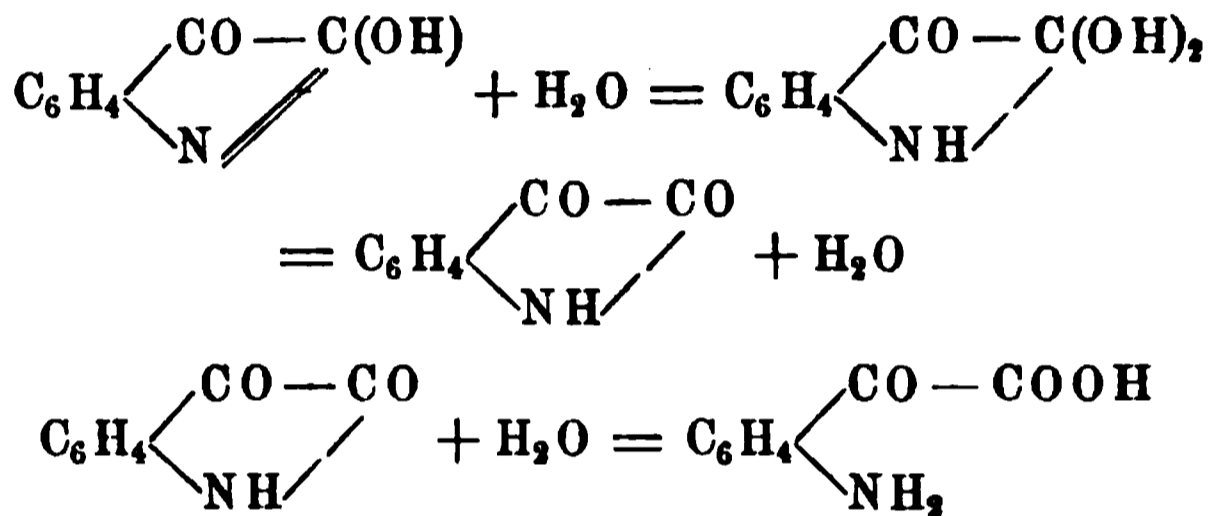


welche, wie oben angeführt, nichts anderes ist, als das längst bekannte Acetylisatin. Das Acetylderivat des eigentlichen Isatins:

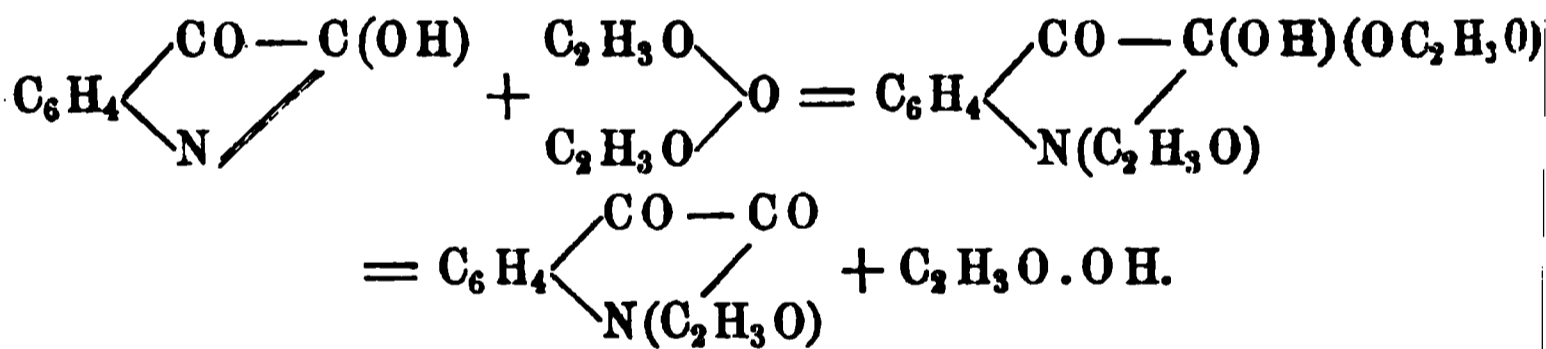


wäre mit jenem isomer, ist aber bis jetzt nicht erhalten worden.

Die Bildung des Acetylisatins aus dem ganz anders constituirten Isatin erklärt sich durch eine intramolekulare Umlagerung, von deren Mechanismus man sich aber leicht eine Vorstellung machen kann. Der Uebergang des Isatins in Isatinsäure kann nämlich in zwei Phasen zerlegt werden:

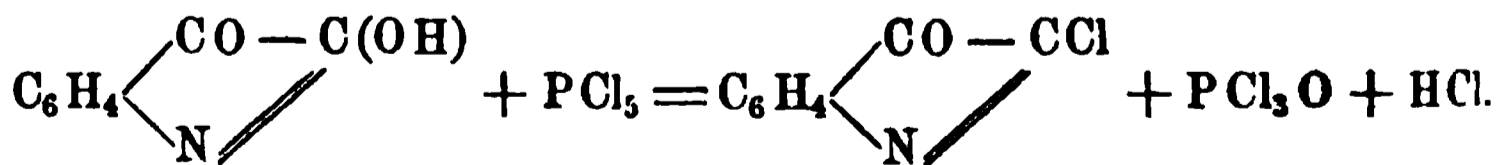


Bei Anwendung von Essigsäureanhydrid addirt sich dasselbe wie Wasser, aber der Proceß bleibt bei der ersten Phase stehen:



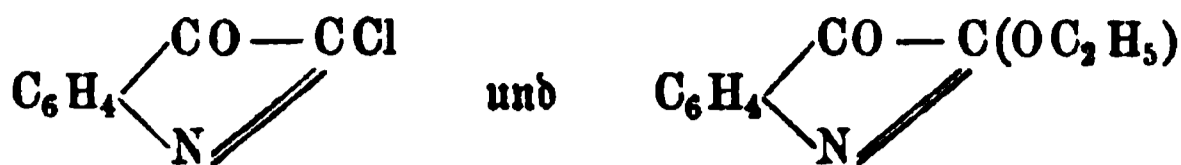
Dieser Auffassung entsprechen die Eigenschaften des sogenannten Acetylisatins, welches zwischen Isatin und Isatinsäure steht: es besitzt nicht mehr die rothe Farbe des Isatins, zeigt auch nicht die große Reactionsfähigkeit desselben.

Sehr einfach gestaltet sich nun auch die Beziehung zwischen Isatinchlorid und Isatin, welches ersteres aus dem letzteren durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhalten worden ist. Der Vorgang ist nichts als die gewöhnliche Substitution von Chlor gegen Hydroxyl:



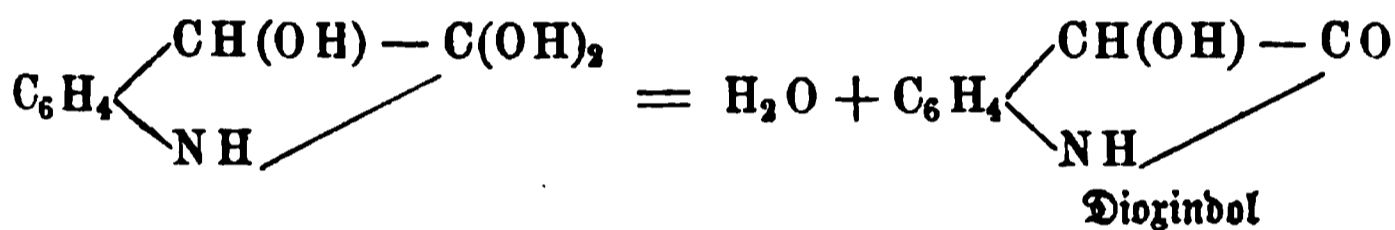
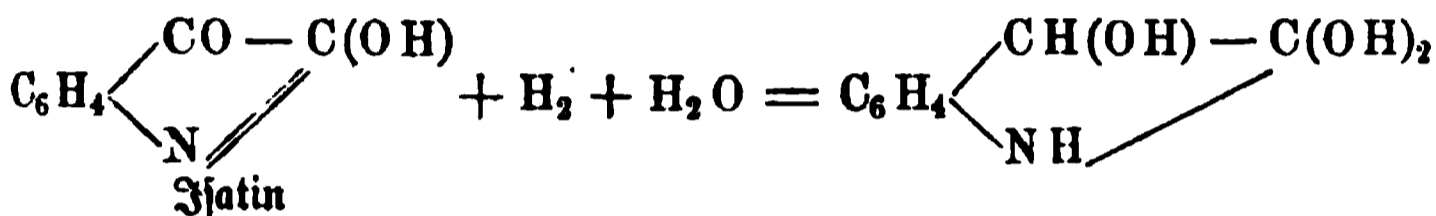
Das Isatinchlorid hat demnach eine dem Isatin entsprechende Constitution und hierdurch erklärt sich der früher schwer verständliche Umstand, daß es nicht dieses roth gefärbt und äußerst reaktionsfähig ist. — Auch Acetylisatin und Isatinchlorid besitzen eine analoge Atomgruppierung:



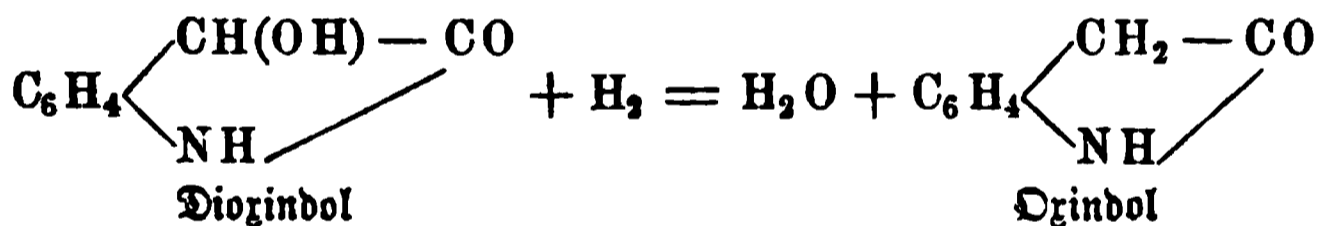


Dem entsprechend zeigen sie auch das gleiche Verhalten gegen Reduktionsmittel, durch welche beide sehr leicht in Indigblau übergeführt werden. Da Isatin sich nicht so verhält, so beruht die Indigobildung, wie Baeyer sich ausdrückt, offenbar auf einer Festlegung der Hydroxylgruppe entweder durch Ersatz mittelst Chlor oder durch Aetherificirung.

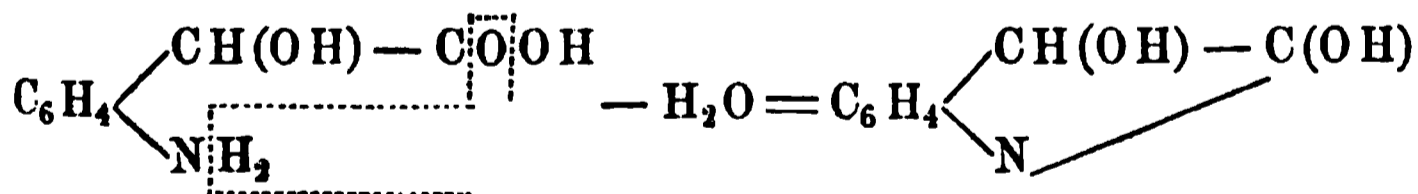
Einige Bemerkungen erfordert noch die Bildung des Dioxindols, des Oxindols und des Hydroisatins durch Reduction des Isatins. Hält man an der bis jetzt angenommenen Formel für das Dioxindol fest, so kann man sich denken, daß seine Bildung aus Isatin von einer ähnlichen intramolekularen Umlagerung begleitet ist, wie sie beim Uebergang von Isatinsäure in Isatin angenommen werden muß, also:



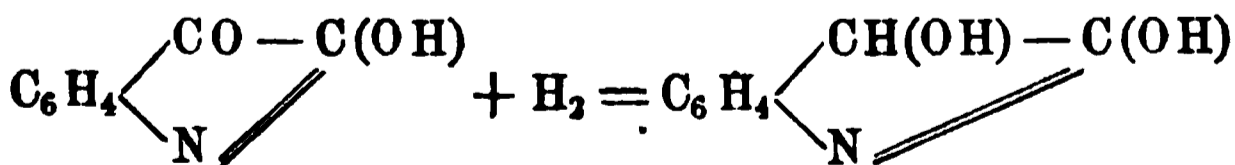
Die weitere Reduction zu Oxindol bietet dann keine Schwierigkeiten:



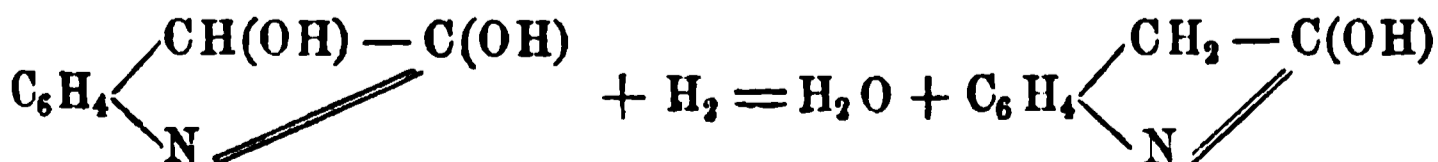
Man könnte aber auch geneigt sein, dem Dioxindol, welches ja ein inneres Anhydrid der o-Amidomandelsäure ist (s. o.), eine dem Isatin entsprechende Formel zuzuschreiben, und seine Constitution und Bildung aus der genannten Säure durch die folgende Gleichung auszudrücken:



Die Reduction des Isatins zu Dioxindol wäre dann leicht verständlich:

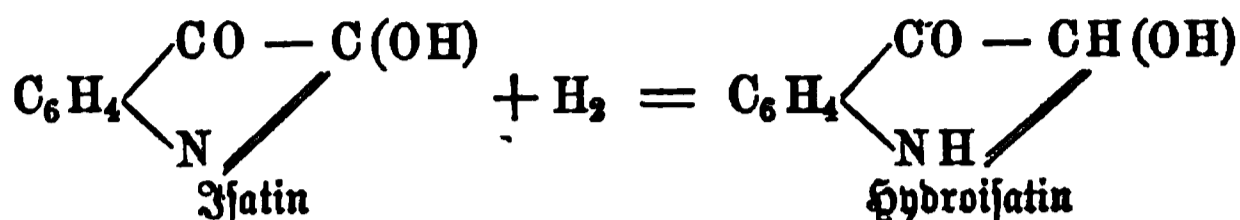


Wahrscheinlich wäre dann auch im Oxindol die isatinartige Atomverkettung anzunehmen und seine Bildung aus Dioxindol nach der Gleichung



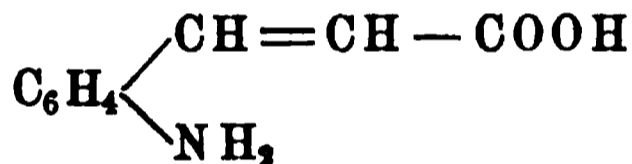
aufzufassen. — Doch ist die Frage nach der Constitution des Dioryndols und des Oryndols bisher auf dem Wege des Experimentes noch nicht entschieden.

Was das Hydroipsatin betrifft, so läßt sich über seine Constitution und Bildung bestimmtes nicht sagen, da der Körper gar nicht analysirt werden konnte. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, daß er mit dem Dioryndol isomer ist und daß seine Bildung aus Ipsatin entsprechend der Gleichung

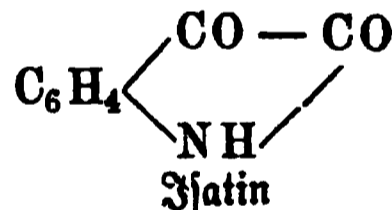
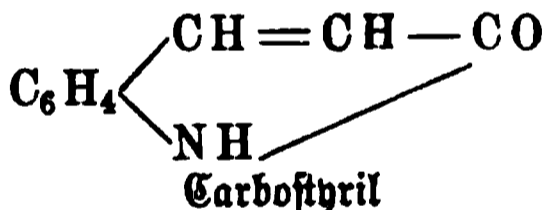


vor sich geht. Diese Auffassung würde es leicht erklärlich machen, daß das Hydroipsatin mit so großer Leichtigkeit durch Oxydation wieder in Ipsatin übergeht. Die Ipsatinformel Kekulé's bot dem Verständniß der Hydroipsatinbildung erhebliche Schwierigkeiten.

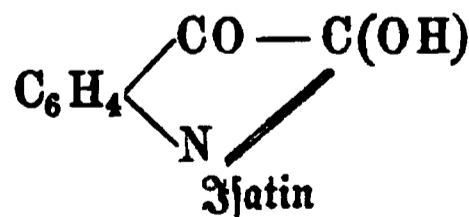
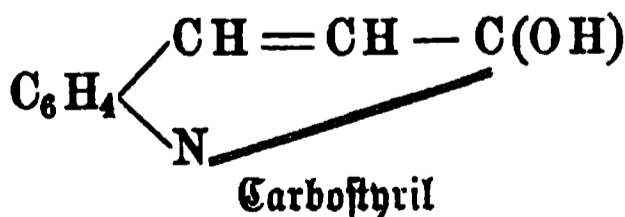
Sehr beachtenswerth ist es ferner, daß die neue Ipsatinformel die Beziehung des Ipsatins zum Carbostryl, dem inneren Anhydrid der *o*-Amidozimmtsäure, in klarer Weise zum Ausdruck bringt. Friedländer und Ostermaier<sup>1)</sup> haben nämlich kürzlich das Carbostryl in Ipsatin übergeführt und zwar durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Die Constitution des Carbostryls leitete man früher von der *o*-Amidozimmtsäure:



genau so ab, wie die des Ipsatins von der Ipsatinsäure. Demnach erhielten Carbostryl und Ipsatin die analogen Formeln:



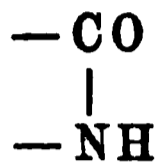
Nun ist aber vor kurzem in Baeyer's Laboratorium der Nachweis geführt worden, daß das Carbostryl ein Oxychinolin sei<sup>2)</sup>, und hiernach war die Bildung eines Körpers von der dem Ipsatin damals zugeschriebenen Constitution aus Carbostryl schwer verständlich. Die neue Ipsatinformel hat den Zusammenhang zwischen den beiden in so nahe genetischer Beziehung stehenden Verbindungen wieder hergestellt:



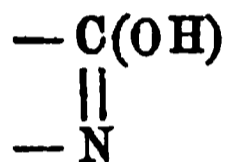
Die neuesten Arbeiten über Ipsatin und Carbostryl haben gezeigt, daß die Abspaltung von Wasser aus *o*-Amidosäuren auf zweierlei Art geschehen kann,

<sup>1)</sup> Berichte der deutsch. Chem. Gesellsch. 1881, 1920. — <sup>2)</sup> Friedländer und Ostermaier, *ibid.* 1881, 1916; 1882, 332; Friedländer und Weinberg, *ibid.* 1882, 1421, 2103.

und daß demgemäß zwei Arten von Anhydriden entstehen können. Vertreter der einen Klasse sind das Isatin und das Carbostryl. Baeyer bezeichnet diese Verbindungen als Lactime. — Der anderen Klasse würde das hypothetische isomere Isatin angehören, welches in der Form seines Acetylderivates bekannt ist. Diesen Verbindungen hat Baeyer den Namen Lactame gegeben. Beide Klassen gehören zu den lactonartigen Körpern, sie sind innere Anhydride von Amidosäuren. Aber die Wasserabspaltung zwischen der Amid- und der Carboxylgruppe findet bei den Lactamen zwischen dem OH des Carboxyls und einem Wasserstoffatom des Amids statt unter Bildung einer Gruppe

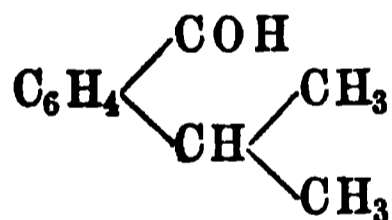


Die Bildung der Lactime dagegen beruht auf Wasserabspaltung zwischen dem CO des Carboxyls und beiden Wasserstoffatomen des Amids und sie sind charakterisirt durch die Gruppe

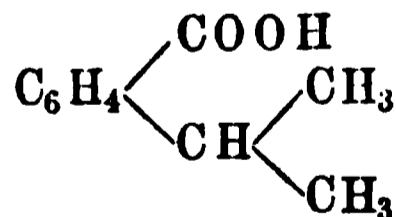


Ob Oxindol und Dioxindol zu den Lactamen oder den Lactimen zu zählen sind, kann erst durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

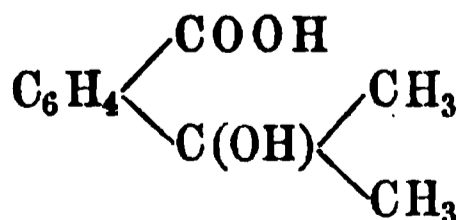
Endlich ist von theoretischen Arbeiten über die Körper der Indigogruppe noch eine sehr merkwürdige, ganz kürzlich von D. Widman<sup>1)</sup> ausgeführte Synthese des Indols zu erwähnen. Als Ausgangspunkt für dieselbe diente der Cuminaldehyd (Cuminal):



Wird derselbe gelinde oxydirt, so liefert er Cuminsäure:

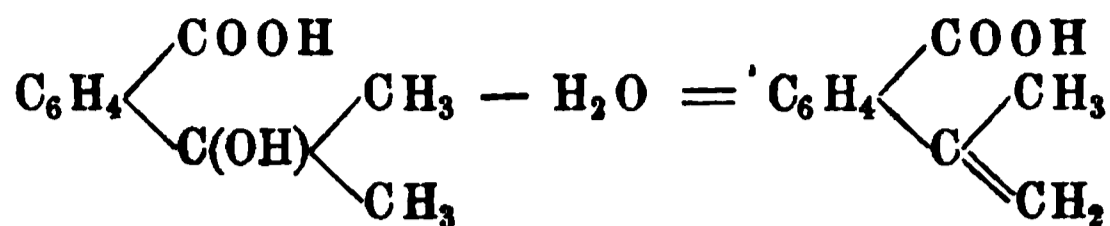


Diese nun wird durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Oxypropylbenzoesäure:

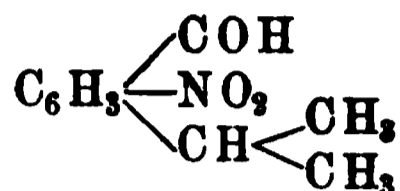


<sup>1)</sup> Berichte der deutsch. Chem. Gesellsch. 1882, 2547.

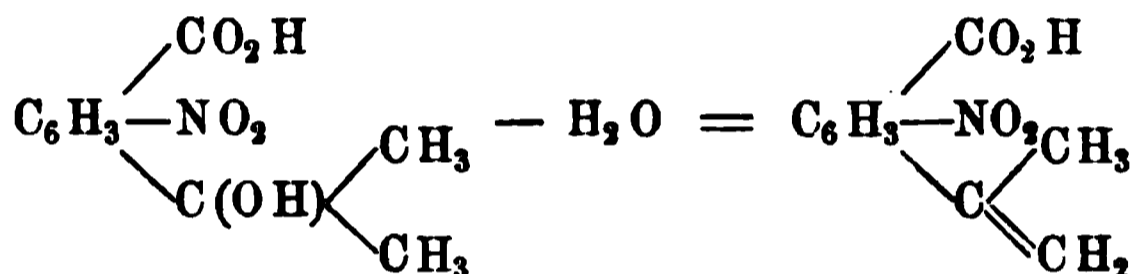
verwandelt <sup>1)</sup>, und letztere zerfällt durch die Einwirkung von Salzsäure in Wasser und die ungesättigte Propenylbenzoesäure <sup>2)</sup>:



Wie Widman gezeigt hat, verhält sich Nitrocuminaldehyd:



vollkommen analog dem Cuminaldehyd. Er wird durch Oxydation in Nitrocuminsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CO}_2\text{H})$  verwandelt, welche durch Kaliumpermanganat Nitrooxypropylbenzoesäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{C}_3\text{H}_6\cdot\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$  liefert. Letztere — welche auch direct durch Oxydation des Nitrocuminaldehydes mit Kaliumpermanganat erhalten werden kann — geht dann, genau entsprechend der nicht nitrirten Säure, beim Erwärmen mit Salzsäure in Nitropropenylbenzoesäure über:



Die Nitropropenylbenzoesäure aber liefert durch Destillation mit Kalk Indol:

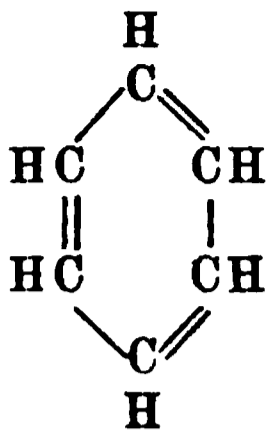


Nachdem im Vorstehenden der Verlauf, welchen die Untersuchungen über die Körper der Indigogruppe genommen haben, geschildert worden ist, wird es zweckmäßig sein, diese Verbindungen mit den jetzt als wahrscheinlich geltenden Constitutionsformeln übersichtlich zusammenzustellen.

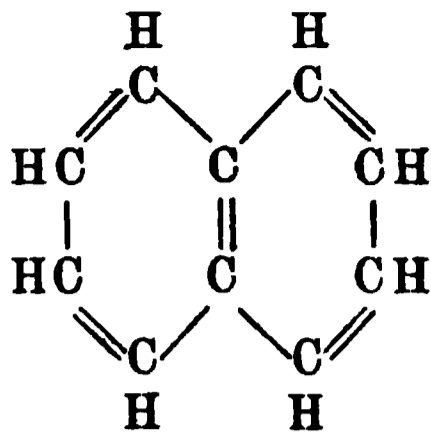
An der Spitze der ganzen Gruppe steht das Indol. Dieses kann, wie wir sahen, als eine Combination eines Benzol- und eines Pyrrolrestes betrachtet werden, denen zwei Kohlenstoffatome gemeinsam sind. Es stellt sich nach dieser Auffassung dem Naphthalin und dem Chinolin an die Seite, da ersteres ja allgemein als eine Verbindung zweier Benzolreste, letzteres aber als Vereinigung eines Benzol- und eines Pyridinrestes betrachtet wird:

<sup>1)</sup> Richard Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1878, 1283. —

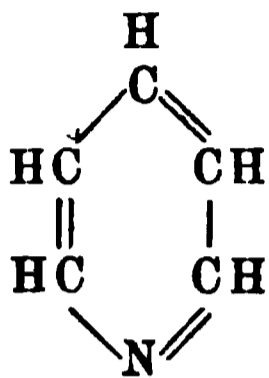
<sup>2)</sup> R. Meyer und J. Rosidi, Ibid. 1879, 1790.



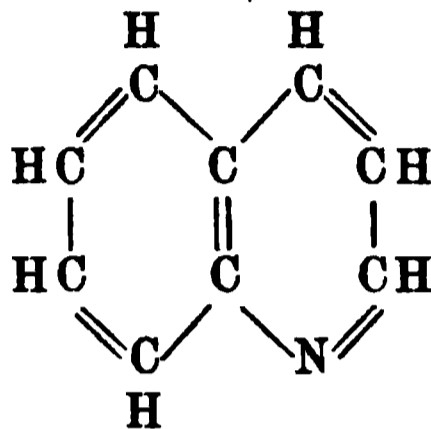
Benzol



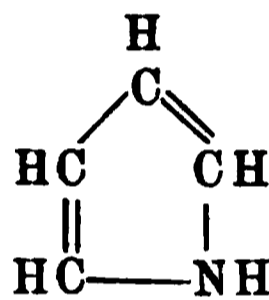
Naphthalin



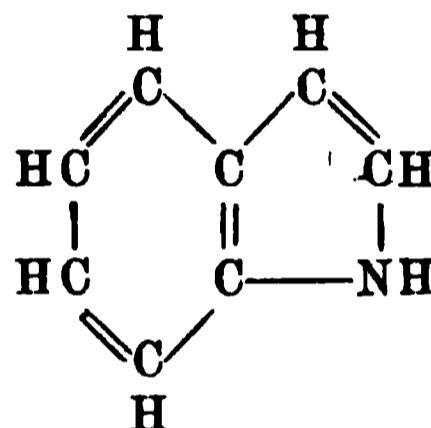
Pyridin



Chinolin

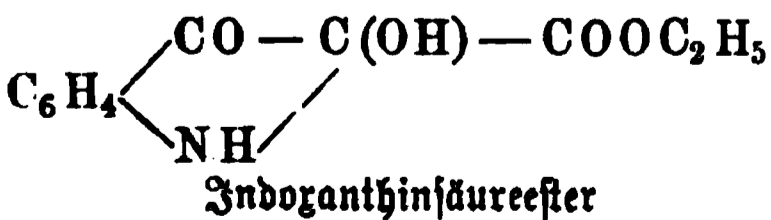
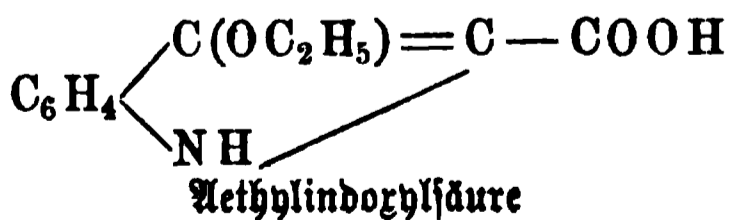
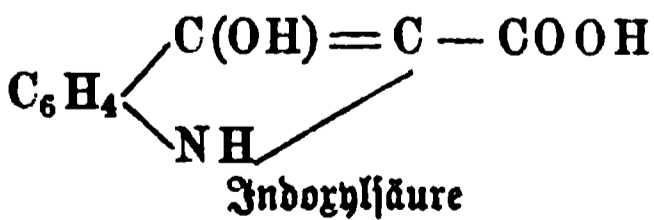
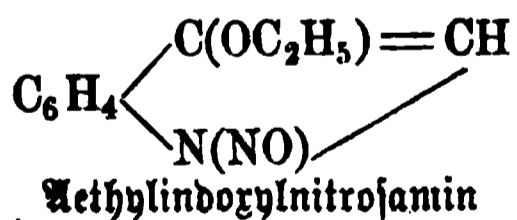
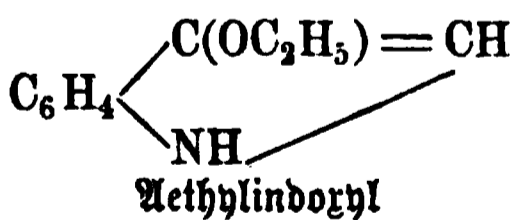
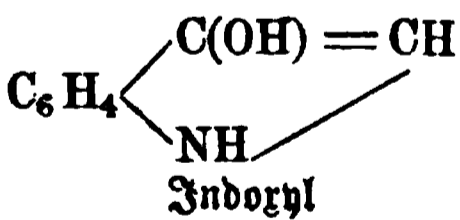
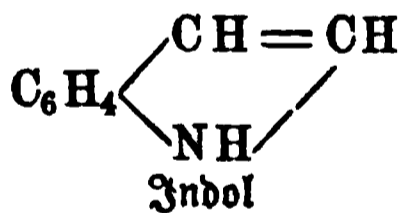


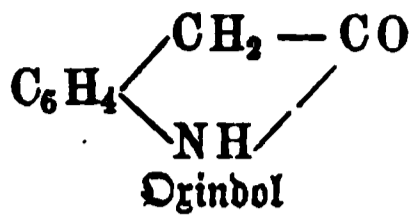
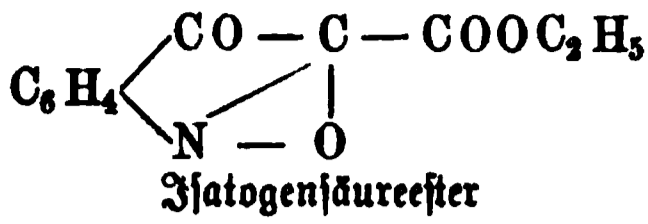
Pyrrrol



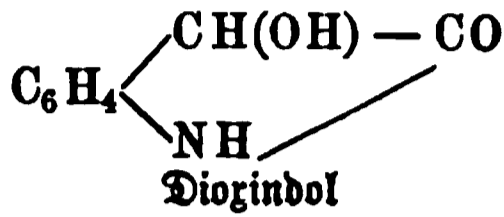
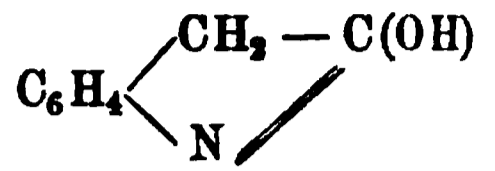
Indol

Die Körper der Indigogruppe stellen sich dann als Indolderivate folgendermaßen dar:

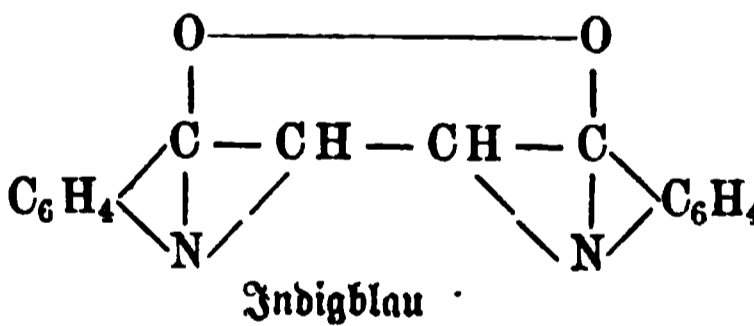
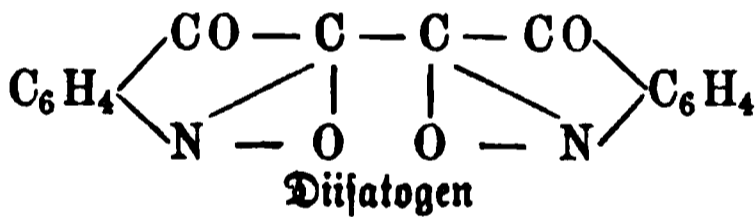
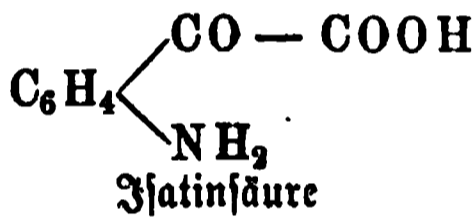
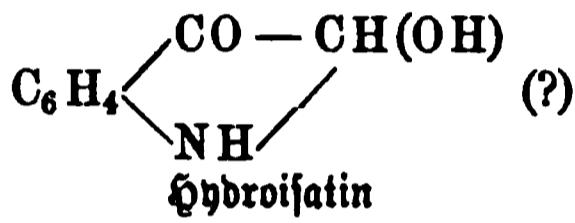
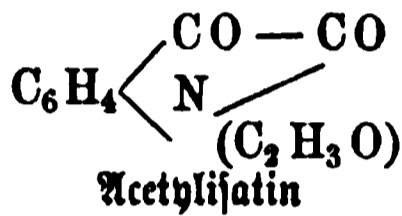
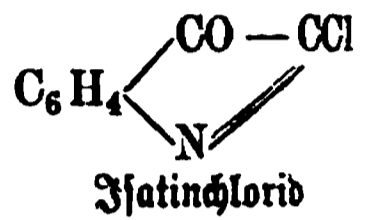
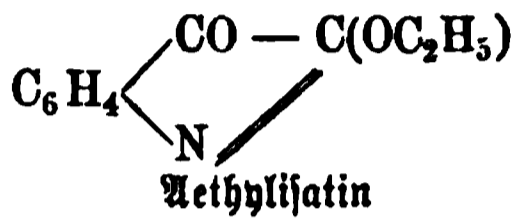
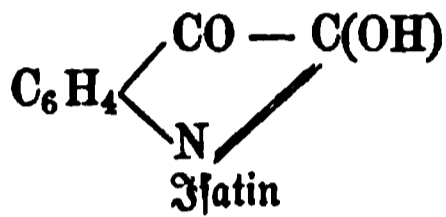
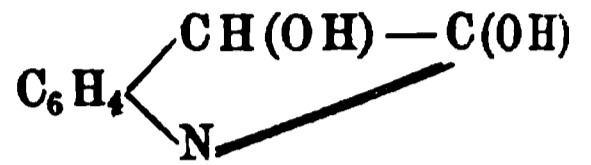




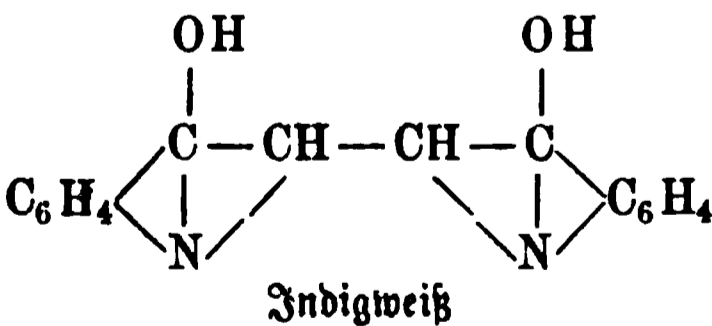
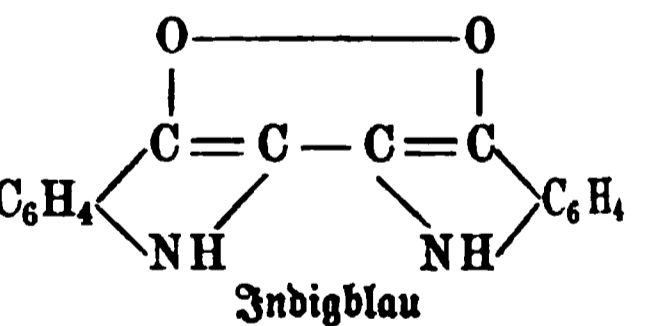
oder vielleicht



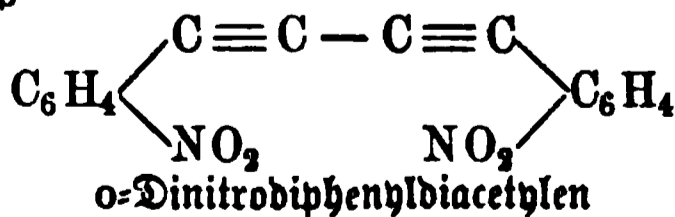
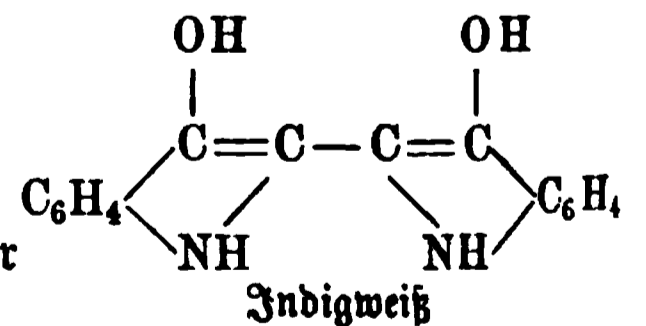
oder vielleicht



oder  
wahr-  
schein-  
licher



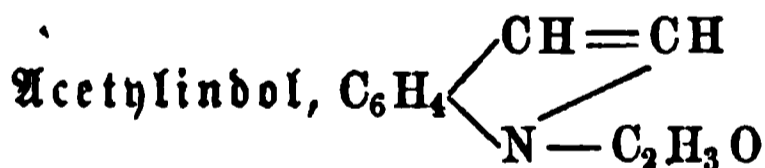
oder  
wahr-  
scheinlicher



Im Folgenden sei noch das Wichtigste über die Bildungsweisen und Eigenschaften dieser Körper kurz zusammengefaßt:

Indol,  $C_8H_7N$ , wurde erhalten durch Destillation von Oxindol über erhitzten Zinkstaub, oder auch durch directe Reduction des Indigblaus<sup>1)</sup>; ferner synthetisch durch Erhitzen von *o*-Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeile<sup>2)</sup>, beim Durchleiten der Dämpfe von alkylirten aromatischen Aminen — besonders des Diäthyl-*o*-Toluidins — durch eine glühende Röhre<sup>3)</sup>, und bei der Destillation der Nitropropenylbenzoesäure mit Kali<sup>4)</sup>. — Das Indol bildet sich ferner bei der Pankreasfäulniß der Albuminate, sowie, neben Skatol, beim Schmelzen derselben mit Alkali. Der erstere Proceß kann am besten zur Darstellung des Indols benutzt werden (Ausbeute etwa 0,5 Proc.)<sup>5)</sup>. Endlich entsteht Indol beim Schmelzen von Carbostryl mit Kali<sup>6)</sup>.

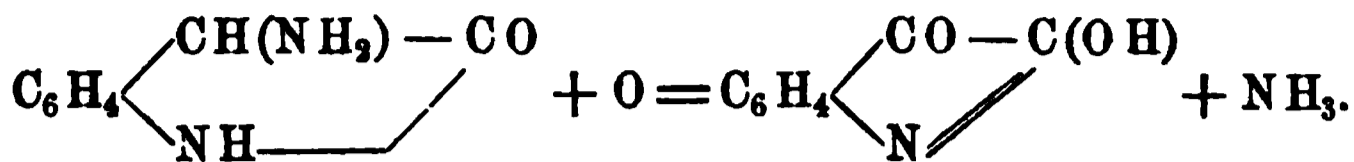
Das Indol krystallisirt aus heißem Wasser in glänzenden Blättchen von einem eigenthümlichen, dem Naphthylamin ähnlichen Geruch. Es schmilzt bei  $52^\circ$  und siedet gegen  $245^\circ$  unter partieller Zersetzung; mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich leicht. Die Dampfdichte des Indols, welche von Nenci<sup>7)</sup> bestimmt worden ist, entspricht der Formel  $C_8H_7N$ . Es ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich, leicht in Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffen. Die alkoholische Lösung färbt den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschroth. Verdünnte rauchende Salpetersäure oder angesäuerte Kaliumnitritlösung erzeugen in einer wässerigen Indollösung einen rothen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag, der sich in Alkohol unter allmäliger Zersetzung löst. Das Indol besitzt nur schwach saure Eigenschaften: die Salze werden schon durch Kochen mit Wasser zersetzt. — Mit Pikrinsäure bildet es eine aus Benzol in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung. — Durch Ozon wird es bei Gegenwart von Wasser partiell in Indigblau übergeführt. — Im thierischen Organismus wird das Indol in Indoxylschwefelsäure verwandelt.



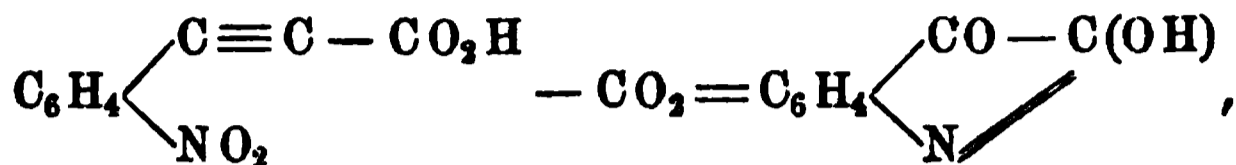
Das Indol läßt sich auffallend

1) Baeyer, Liebig's Annalen 140, 295; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 17; Liebig's Annalen, Suppl. VII, 56. — 2) Baeyer und Emmerling, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1869, 679. — 3) Baeyer und Caro, ibid. 1877, 692, 1262. — 4) D. Widman, ibid. 1882, 2547. — 5) Das Auftreten des Indols bei der Pankreasfäulniß der Eiweißkörper wurde zuerst von Nenci festgestellt; Kühne fand dann, daß es auch beim Schmelzen derselben Verbindungen mit Alkali entsteht. Zwar behaupteten später Engler und Janede, der nach Kühne erhaltene Körper sei ein Homeres des Indols, welches sie Pseudoindol nannten und dessen Schmelzpunkt sie zu  $85$  bis  $86^\circ$  angaben. Nenci zeigte aber später, daß das vermeintliche Pseudoindol eine Mischung von Indol und Skatol sei. — S. Nenci, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1874, 1593; 1875, 336; 1876, 299; Journ. prakt. Chem. 17, 97; Kühne, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1875, 206; Engler und Janede, ibid. 1876, 1411, 1414; Salkowski, ibid. 1876, 408. — 6) Morgan, Jahresber. d. Chem. 1877, 788. — 7) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1875, 1517.

Außer direct aus Indigo entsteht Ilatin auch durch Oxydation des Amido-oxindols (s. o.)<sup>1)</sup>:



Ferner durch Kochen der o-Nitrophenylpropionsäure mit Alkalien<sup>2)</sup>:



eine in jedem Falle sehr merkwürdige intramolekulare Umlagerung. Ilatin entsteht hierbei in so reichlicher Menge, daß Baeyer diese Bildungsweise für die beste Darstellungsmethode hält. Besonders leicht aber entsteht Ilatin aus der mit der o-Nitrophenylpropionsäure isomeren Ilatogensäure, welche so unbeständig ist, daß sie nicht isolirt werden konnte. Löst man o-Nitrophenylpropionsäure in concentrirter Schwefelsäure, so erfährt sie offenbar dieselbe Umlagerung wie der Ester, und die schwefelsaure Lösung enthält Ilatogensäure. Gießt man dieselbe aber in Wasser, so finden sich nach einiger Zeit reichliche Mengen Ilatin darin vor<sup>3)</sup>. — Endlich entsteht Ilatin durch Oxydation des Carbostryls,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ , mit Kaliumpermanganat<sup>4)</sup>.

Der Schmelzpunkt des Ilatins, welcher erst kürzlich angegeben worden ist, liegt bei 200 bis 201°.

Das Ilatin verhält sich wie eine einbasische Säure. In kalter concentrirter Kalilauge löst es sich mit intensiv violettrother Farbe unter Bildung von Ilatinkalium. Durch Zusatz von Wasser oder Erwärmen bildet sich ilatin-saures Kalium, wodurch die Lösung sich gelb färbt. — Das Silber-salz,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{AgNO}_2$ , ist ein rother Niederschlag. Zu seiner Darstellung<sup>5)</sup> wird zu einem Gemisch von eiskaltem Wasser und fein gepulvertem Ilatin etwas weniger als die berechnete Menge Kalilauge und darauf sofort die nöthige Menge Silbernitrat hinzugesetzt. Der entstandene Niederschlag von Ilatinsilber wird schnell abfiltrirt, erst mit Wasser, dann zur Entfernung von überschüssigem Ilatin mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Ilatinmetalle verbinden sich mit Ammoniak,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{AgNO}_2 \cdot \text{NH}_3$ ;  $(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cu} \cdot (\text{NH}_3)_2$ . Letzteres ist ein brauner Niederschlag, welcher durch Fällen einer ammoniakalischen Ilatinlösung mit Kupferacetat erhalten wird. Durch Salpetersäure wird aus dem Ilatin je nach der Stärke des Eingriffes Nitrosalicylsäure, Benzoesäure, Oxalsäure gebildet. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Anilin. Sehr lebhaft wird es von Reductionsmitteln afficirt. In kalter essigsaurer Lösung wird es durch Zinkstaub in das farblose Hydroilatin ( $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$ ?) verwandelt, welches aber durch den Sauerstoff der Luft wieder zu Ilatin oxydirt wird, so daß die Lösung bald die dem letzte-

<sup>1)</sup> Baeyer, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1878, 1228. — <sup>2)</sup> Id. ibid. 1880, 2259. — <sup>3)</sup> Id. ibid. 1881, 1742. — <sup>4)</sup> Friedländer und Ostermeier, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1881, 1921. — <sup>5)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1882, 2093.



ren eigenthümliche Färbung wieder annimmt. Durch Kochen wird die Rückbildung des Isatins beschleunigt. — Durch Kochen einer wässerigen Lösung, mit Zinkstaub und etwas Salzsäure entsteht Dioxindol,  $C_8H_7NO_2$ ; desgleichen durch Einwirkung von Natriumamalgam. Wendet man bei ersterer Reaction weniger Wasser an, als zur Lösung des Isatins erforderlich, oder kocht man Isatin einige Zeit mit wenig Eisessig unter Zusatz von Zinkstaub, so wird Isatyd,  $C_{16}H_{12}N_2O_4$ , gebildet (s. S. 172). Dasselbe wird erhalten durch Reduction des Isatins mit Zink und Schwefelsäure, mit Schwefelammonium oder Jodwasserstoff, letzteres bei  $100^\circ$ ; erhitzt man aber mit Jodwasserstoffsäure auf  $140^\circ$ , so entsteht Isaton, Isatochlorin und Isatopurpurin. — Schweflige Säure wirkt auf Isatin nicht ein.

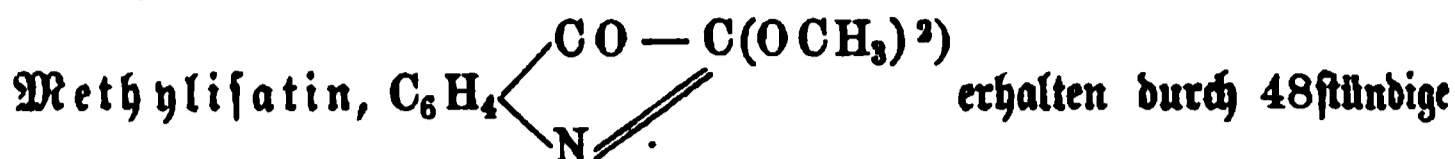
Dagegen verbindet es sich mit Alkalidisulfiten nach Art der Aldehyde und Ketone<sup>1)</sup>. Die Verbindung geht aber nicht ganz leicht vor sich; man kann sie herbeiführen, indem man Isatin mit den Bisulfitlösungen kocht oder durch Abdampfen einer mit schwefliger Säure gesättigten Lösung eines isatinsauren Salzes. Die Verbindungen werden durch Salzsäure in der Kälte langsam, schnell durch Kochen gespalten unter Entwicklung von schwefliger Säure und Abscheidung von Isatin. Man kann sie betrachten als Salze einer im freien Zustande nicht bekannten isatinschwefligen Säure,  $C_8H_5NO_2 \cdot H_2SO_3$ . Das Ammoniumsalz,  $C_8H_5NO_2 \cdot (NH_4)HSO_3$ , bildet blaßgelbe rhomboëdrale Tafeln, welche in kaltem Wasser wenig, leicht in heißem löslich sind. — Das Kaliumsalz,  $C_8H_5NO_2 \cdot KHSO_3 + 2H_2O$ , wird in großen blaßgelben Tafeln erhalten, welche in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol wenig löslich sind. Durch Phosphorpentachlorid wird das Isatin in Isatinchlorid,  $C_8H_4ClNO$ , verwandelt.

Das Isatin besitzt die Fähigkeit, mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen, aromatischen Aminen Condensation unter Abspaltung von Wasser einzugehen. Besonders merkwürdig ist sein Verhalten gegen Benzol bei Gegenwart von Schwefelsäure. Werden diese drei Körper zusammengebracht, so bildet sich in der Kälte Indophenin, ein intensiv blaugefärbter Körper. Da im Gegenseite hierzu die Condensationsproducte aus Isatin und den Homologen des Benzols ungefärbt sind, so wurde die sehr empfindliche Reaction zum Nachweis einerseits des Isatins, andererseits des Benzols empfohlen.  $\frac{1}{20}$  mg Isatin, in der Kälte mit Schwefelsäure und Benzol behandelt, giebt eine intensiv dunkelblaue Flüssigkeit; beim Erwärmen tritt schon bei Anwendung von  $\frac{1}{2000}$  mg eine deutlich grünblaue Färbung ein<sup>2)</sup>. — Diese Reaction steht in unverkennbarem Zusammenhange mit dem Verhalten der Phenylglyoxylsäure,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH$ , welche mit

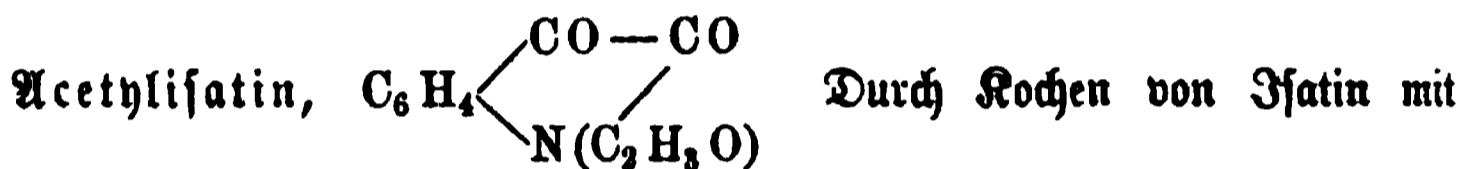
<sup>1)</sup> Laurent, Smelin-Kraut, Handbuch der organischen Chemie III, 425. —

<sup>2)</sup> Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1879, 1311. Während des Druckes dieser Blätter hat B. Meyer (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 2893) die merkwürdige Beobachtung mitgetheilt, daß dem Benzol die Fähigkeit der Indopheninsbildung durch gewisse Behandlungen genommen werden kann. Es scheint, daß reines Benzol die Reaction gar nicht giebt. Die Sache bedarf noch weiterer Aufklärung.

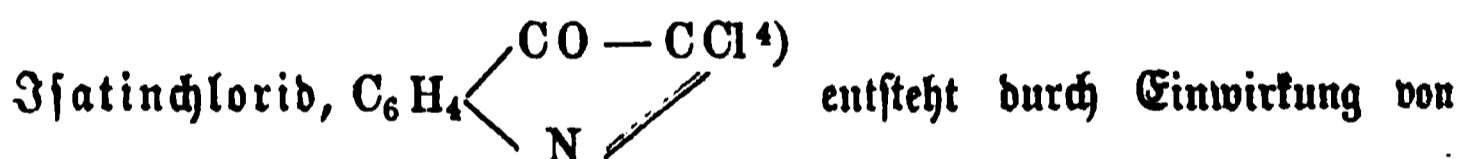
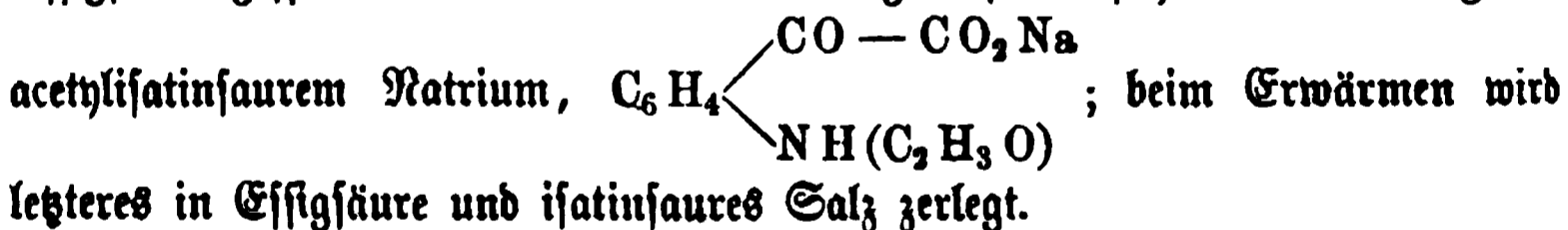
Benzol und Schwefelsäure eine schön rothviolette Färbung giebt<sup>1)</sup>. Isatin ist ja das Anhydrid der *o*-Amidophenylglyoxylsäure.



Einwirkung von Jodmethyl auf Isatinsilber bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Extraction mittelst Benzol und Ligroin wird es von Verunreinigungen befreit und durch Krystallisation aus heißem Benzol in großen, rhombischen Prismen von blutrother Farbe erhalten. Bei 101 bis 102° schmilzt es zu einer klaren rothen Flüssigkeit. Löst sich leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Aceton, etwas schwieriger in Alkohol und sehr wenig in Ligroin mit gelbrother Farbe. Von verdünnter Kalilauge wird es langsam mit gelbrother Farbe gelöst und zugleich verseift: die Lösung giebt auf Zusatz einer Säure Isatin. — Das Methylisatin verwandelt sich sehr leicht schon von selbst in ein Condensationsproduct, das Methylisatoïd,  $C_{17}H_{12}N_2O_4$ , welches aus Alkohol in gelben, warzenförmig gruppirtten Nadeln krystallisirt und bei 219° unter Zersetzung schmilzt. Durch Kochen mit Natronlauge wird Isatin regenerirt.



Essigsäureanhydrid erhalten<sup>2)</sup>. Es bildet, aus Benzol krystallisirt, gelbe, prismatische Nadeln, welche in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Schmelzpunkt 141°. Wird durch Erwärmen mit Wasser oder Säuren in Isatin und Essigsäure gespalten. In kalter Natronlauge löst es sich unter Bildung von



Phosphorpentachlorid auf Isatin, ganz entsprechend der Bildung der Imidchloride aus den Säureamiden (s. o. S. 959). Es bildet braune Nadelchen, welche bei etwa 180° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich in Aether, Alkohol, Eisessig, heißem Benzol mit blauer Farbe. Beim Stehen an feuchter Luft zersetzt es sich; von Kali wird es wieder in Isatin verwandelt. Durch Jodwasserstoff oder Zinkstaub und Essigsäure wird es zu Indigblau reducirt. Im letzteren Falle bildet sich zugleich Indigpurpurin.

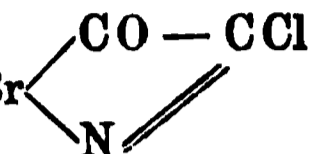
Chlorisatin,  $C_8H_4ClNO_2$ , wurde von Erdmann und von Laurent<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Chlor auf in Wasser vertheiltes Isatin oder Indigo er-

<sup>1)</sup> Claisen, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1879, 1505. — <sup>2)</sup> Baeyer und Debonomides, ibid. 1882, 2093. — <sup>3)</sup> Suida, ibid. 1878, 585. — <sup>4)</sup> Baeyer, ibid. 1878, 1296; 1879, 456. — <sup>5)</sup> Gmelin-Kraut, Organische Chemie III, 440.

halten. Es bildet orangegelbe, mit Isatin isomorphe Prismen. Sein Verhalten gleicht dem des Isatins. Es ist in Alkohol schwer, in Wasser sehr schwer löslich.

Dichlorisatin,  $C_8H_3Cl_2NO_2$ , bildet sich zugleich mit dem vorigen. In Alkohol leichter löslich als dieses.

Bromisatin,  $C_8H_4BrNO_2$ , erhalten aus Isatin und Bromwasser. Es ist dem Chlorisatin sehr ähnlich.

Bromisatinchlorid,  $C_8H_3Br$   erhielt Baeyer ganz ana-

log dem Isatinchlorid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Bromisatin bei Gegenwart von Benzol. Es bildet rothbraune, glänzende Nadelchen, welche sich leicht mit brauner Farbe in heißem Benzol, Alkohol und Aether, sehr schwer in Ligroin lösen. Schmelzpunkt  $255^\circ$ . Gegen Jodwasserstoffsäure verhält es sich ganz wie das Isatinchlorid: es wird dadurch in Bromindigblau übergeführt.

Methylbromisatin,  $C_8H_3Br(CH_3)NO_2$ , wird aus Bromisatin dargestellt wie Methylisatin aus Isatin. Es krystallisirt aus der Benzollösung in blutrothen Nadeln. Schmelzpunkt  $147^\circ$ . Es wird von Lösungsmitteln schwerer aufgenommen als Methylisatin, und geht von selbst in Methylbromisatoïd (Schmelzpunkt  $230^\circ$ ) über.

Aethylbromisatin,  $C_8H_3Br(C_2H_5)NO_2$ , unterscheidet sich von der Methylverbindung durch weit größere Löslichkeit. Aus der heißen Benzollösung wird es in blutrothen, langen prismatischen Nadeln erhalten. Schmelzpunkt  $107$  bis  $109^\circ$ . Durch Alkalien wird es verseift unter Bildung von bromisatinsäurem Salz. — Allmählig, langsamer als Methylisatin, geht es in Aethylbromisatoïd,  $C_{18}H_{12}Br_2N_2O_4 = C_8H_3Br(C_2H_5)NO_2 + C_8H_4BrNO_2$ , über. Schneller geht die Umwandlung vor sich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Kälte. Das Aethylbromisatoïd wird aus heißem Alkohol oder Aceton in feinen gelben Nadeln erhalten, welche bei  $245^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Es ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Durch Alkali wird es in Bromisatinsäure verwandelt.

Isobutylbromisatoïd,  $C_8H_3Br(C_4H_9)NO_2 + C_8H_4BrNO_2$ . Gleicht der Aethylverbindung. Schmelzpunkt  $210^\circ$ .

Acethylbromisatin,  $C_8H_3Br(C_2H_3O)NO_2$ , entsteht durch Kochen von Bromisatin mit Essigsäureanhydrid. Lange, strohgelbe Prismen. Schmelzpunkt  $170$  bis  $172^\circ$ . Von verdünnter Kalilauge wird es schon in der Kälte in Acethylbromisatinsäure verwandelt (büschelförmig gruppirte Nadeln, Schmelzpunkt  $178$  bis  $180^\circ$ ).

Dibromisatin,  $C_8H_3Br_2NO_2$ , wird am besten bereitet, indem man eine bei Wasserbadtemperatur gesättigte Lösung von Bromisatin in Eisessig mit etwa dem doppelten der theoretischen Menge an Brom versetzt und damit 15 bis 20 Stunden erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Dibromisatin in Nadeln ab, die zur Reinigung am besten in das schwerlösliche Kaliumsalz der

Dibromisatinsäure verwandelt werden. — Das Dibromisatin kann aus Alkohol umkrystallisirt werden; es bildet gelbrothe Nadeln oder Prismen und ist mit Isatin isomorph. Schmelzpunkt  $250^{\circ}$ .

Methyldibromisatin,  $C_8H_2Br_2(C_2H_5)NO_2$ , läßt sich wegen seiner größeren Beständigkeit leichter, übrigens nach analogem Verfahren darstellen, wie die Aether des Isatins und Bromisatins. Aus Alkohol krystallisirt es in blutrothen, kugeligen Aggregaten, welche durch Verlust von Krystallalkohol schnell matt werden. Leichter löslich als Methylbromisatin; Schmelzpunkt  $87$  bis  $89^{\circ}$ . Fünfprocentige Kalilauge verwandelt es in der Kälte zuerst in das blauviolette Dibromisatinkalium und dann in die gelben Krystalle des dibromisatinsauren Kalium.

Nitroisatin,  $C_8H_4(NO_2)NO_2$ , wurde von Baeyer<sup>1)</sup> dargestellt durch Lösen von 1 Thl. Isatin (in nicht zu großer Menge) in 10 Thln. Schwefelsäure und langsames Eintragen der berechneten Menge Salpeter in die durch eine Kältemischung abgekühlte Lösung. Nach einigem Stehen wird die Flüssigkeit auf Eis gegossen, wobei sich das Nitroisatin in gelben krystallinischen Körnern abscheidet. Es wird aus Alkohol krystallisirt und dadurch in kleinen rosettenartig gruppirten Nadeln erhalten. Es ist in Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol. Bei  $226$  bis  $230^{\circ}$  schmilzt es, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. In Kali löst es sich mit rothgelber Farbe unter Bildung eines Kaliumsalzes, welches, wie es scheint, beständiger ist als das Isatinkalium. Es liefert wie Isatin ein Chlorid, welches durch Jodwasserstoff in Nitroindigblau übergeführt wird.

Isatinsulfosäure,  $C_8H_4NO_2 \cdot SO_3H$ , entsteht durch Oxydation von Indigblausulfosäure mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure<sup>2)</sup>. Es ist eine wohlcharakterisirte, sehr beständige, starke einbasische Säure, welche gut krystallisirende, gelb oder roth gefärbte Salze bildet. Diejenigen der alkalischen Erden und der schweren Metalle sind in Wasser schwer löslich.

Die sehr zahlreichen Ammoniakderivate des Isatins sind schon S. 172 kurz erwähnt worden. Sie wurden zuerst von Laurent<sup>3)</sup>, kürzlich besonders von Sommaruga<sup>4)</sup> eingehend studirt, da sie aber auch heute weder ein directes technisches Interesse besitzen, noch in der Geschichte der Indigosynthese eine erhebliche Rolle gespielt haben, so muß hier dieser Hinweis genügen. (S. übrigens S. 963 Anmerkung.) Auch mit organischen Basen verbindet sich das Isatin<sup>5)</sup>.

Von den Reductionsproducten des Isatins ist hier noch kurz zu erwähnen:

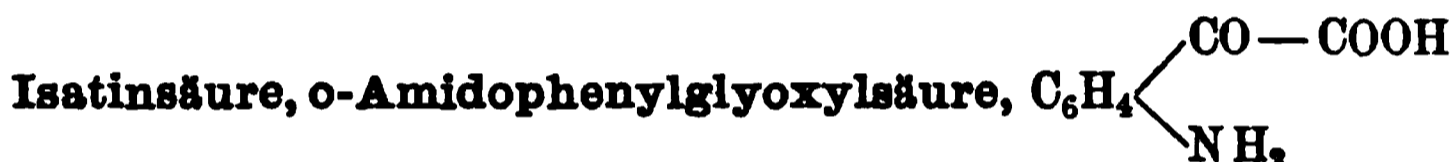
Hydroisatin, wahrscheinlich  $C_8H_7NO_2$ . Es wurde von Baeyer<sup>6)</sup> durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine essigsaure Isatinlösung erhalten

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1879, 1312. — 2) G. und A. Schlieper, Liebig's Annalen 120, 1. — 3) Gmelin-Raut, Organische Chemie III, 472 ff. — 4) Liebig's Annalen 190, 367; 194, 85. — 5) G. Schiff, ibid. 144, 45. — 6) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1879, 1309.

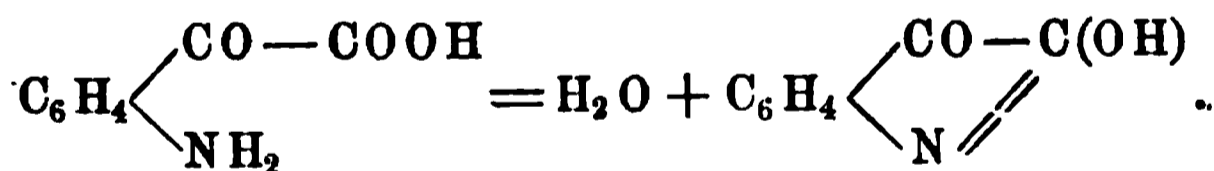
(s. S. 998), ist aber sehr unbeständig und geht mit der größten Leichtigkeit durch Drydation wieder in Isatin über. Das Hydroisatin ist nicht isolirt worden.

Isatyd,  $C_{16}H_{12}N_2O_4$ , s. S. 172 und 999.

Isatochlorin,  $C_{22}H_{24}N_4O_5$ , Isaton,  $C_{23}H_{24}N_4O_3$ , und Isatopurpurin,  $C_{23}H_{23}N_4O_3$ . Wird 1 Thl. Isatin mit 5 Thln. Jodwasserstoff, specif. Gew. 1,4, auf  $140^\circ$  erhitzt, so bilden sich nach Schützenberger<sup>1)</sup> die drei genannten Körper, welche durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol und Aether getrennt werden können. Das Isatochlorin bildet eine schwarzgrüne amorphe Masse, welche sich beim Schmelzen zersetzt. Es ist in Alkohol, Aether und Essigsäure unlöslich; löst sich aber auf beim Erhitzen mit Natronlauge und Zinn und giebt eine farblose Lösung. Aus letzterer scheidet Salzsäure weiße Flocken aus, die sich an der Luft allmählig wieder grün färben. — Das Isaton krystallisirt aus Alkohol in feinen, gelblich weißen Nadeln. Es ist in Alkohol ziemlich löslich, in Aether unlöslich. — Isatopurpurin krystallisirt aus Eisessig in sehr feinen dunkelrothen Nadeln, die beim Trocknen violettroth werden. Durch Zinn und Natronlauge wird es in ein farbloses Reductionsproduct übergeführt, das durch Drydation wieder Isatopurpurin giebt.

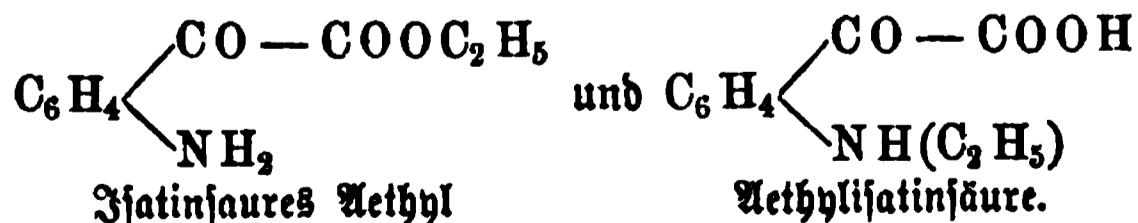


Isatin geht, wie oftmals angeführt, durch Einwirkung von Alkalien unter Aufnahme von Wasser in isatinsaures Salz über. Synthetisch ist die Isatinsäure erhalten worden durch Reduction der o-Nitrophenylglyoxylsäure mit Natronlauge und Eisenvitriol<sup>2)</sup>. Durch Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten der Lösung im Vacuum kann die Isatinsäure isolirt werden (s. S. 172). Sie ist aber sehr unbeständig, indem sie mit der größten Leichtigkeit in Wasser und Isatin zerfällt:



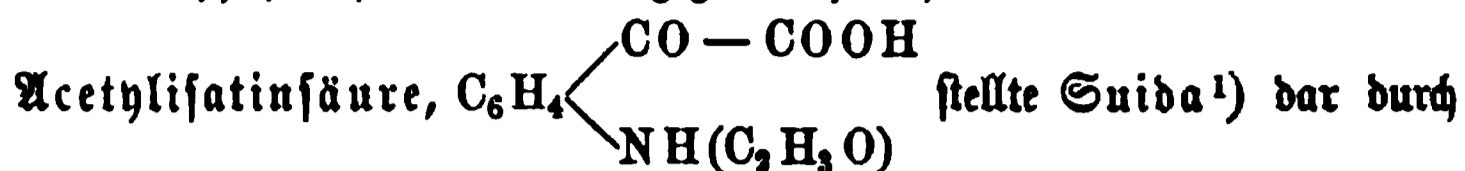
Diese Zersetzung erfolgt augenblicklich beim Kochen der Lösung.

Das Kaliumsalz, durch Kochen von Isatin und Kalilauge bereitet, kann in hellgelben Krystallen erhalten werden. — Das Bariumsalz,  $(C_8H_6NO_3)_2Ba$ , bildet in kaltem und heißem Wasser gleich schwer lösliche Blättchen. — Das Silbersalz,  $C_8H_6AgNO_3$ , gelbe Prismen. Der Theorie nach kann die Isatinsäure zweierlei Aethylderivate geben, z. B.:

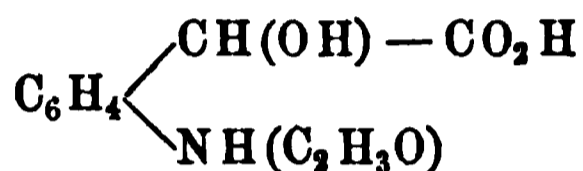


<sup>1)</sup> Jahresber. d. Chem. 1865, 578. — <sup>2)</sup> Claisen u. Schadwell, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1879, 350.

Das erstere läßt sich nach Baeyer und Deconomides leicht darstellen durch Behandlung von Isatinsäurem Silber mit Jodäthyl, wurde aber nicht beschrieben. Die Acetylisatinsäure konnte dagegen nicht erhalten werden.



Auflösen von Acetylisatin in verdünnter kalter Natronlauge und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure. Sie krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 160°. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leichter in Alkohol, Aether und Benzol. Sie ist weit beständiger als die Isatinsäure, und läßt sich nicht in Wasser und Acetylisatin spalten. Wird sie aber mit Salzsäure gekocht, so zerfällt sie unter Abscheidung von Isatin. — Ihr Silber- und Bleisalz sind weiße Fällungen. — Durch Reduction mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung giebt sie Acetyl-o-Amidomandelsäure (Acetylhydrindinsäure):



Analog wie Isatinsäure aus Isatin entstehen aus den Substitutionsproducten des Isatins gechlorte und gebromte Isatinsäuren; aus der Isatinsulfosäure eine Sulfoisatinsäure.

**Phenylacetylen** (Acetylenbenzol),  $C_6H_5 - C \equiv CH$ , wurde zuerst von Glaser<sup>2)</sup> erhalten, und zwar aus der Phenylpropionsäure und aus Styrol. Erstere zerfällt schon durch Kochen mit Wasser, leichter und vollständiger beim Erhitzen auf 120° im Sinne der Gleichung



Am bequemsten erhält man den Kohlenwasserstoff durch trockene Destillation des phenylpropionsäuren Baryms. — Zur Darstellung aus Styrol wird dieses zunächst in das Dibromid verwandelt, und aus letzterem erst durch Kochen mit alkoholischem Kali, 1 Mol., sodann durch Einwirkung desselben Reagens bei 120° das zweite Molekül, HBr, abgespalten:



Man kann auch Styrolbromid in Phenylacetylen überführen, indem man seinen Dampf über glühenden Kalk leitet<sup>3)</sup>. Dabei bildet sich gleichzeitig eine kleine Menge eines bei 119° schmelzenden Körpers. Ferner constatirte Berthelot<sup>4)</sup> die Bildung des Phenylacetylens bei der Einwirkung von Wasserstoff

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1878, 586. — <sup>2)</sup> Jahresber. 1868, 409; 1869, 423; 1870, 558. Siebig's Ann. 154, 150. — <sup>3)</sup> Radziszewski, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1873, 492. — <sup>4)</sup> Jahresber. d. Chem. 1868, 410.

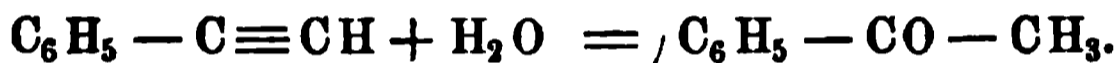
auf Styrol bei Rothgluth, und in kleiner Menge bei der Synthese des Styrols aus Benzol und Aethylen, bei der Bildung von Styrol aus Aethylbenzol auf trockenem Wege und bei der Bildung desselben aus Zimmtöl.

Auf einem ganz anderen Wege erhielt Friedel<sup>1)</sup> das Phenylacetylen. Acetophenon,  $C_6H_5 - CO - CH_3$ , wird durch Phosphorpentachlorid in die Verbindung  $C_6H_5 - CCl_2 - CH_3$  übergeführt, und diese durch Einwirkung von sehr concentrirter alkoholischer Kalilauge bei  $120^\circ$  in Phenylacetylen verwandelt:

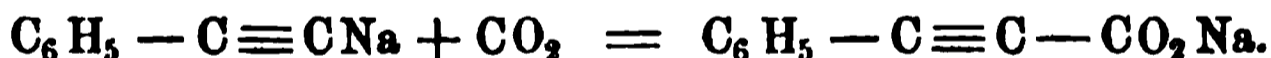


Morgan<sup>2)</sup> empfiehlt, diese Reaction zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs zu benutzen. Das Rohproduct aus Acetophenon und Phosphorpentachlorid wird mit Wasser zerlegt, wodurch das Acetophenonchlorid sich abscheidet, welches dann am besten durch eine nicht ganz bis zur Rothgluth erhitzte, mit Natronkalk gefüllte Röhre unter vermindertem Druck destillirt wird.

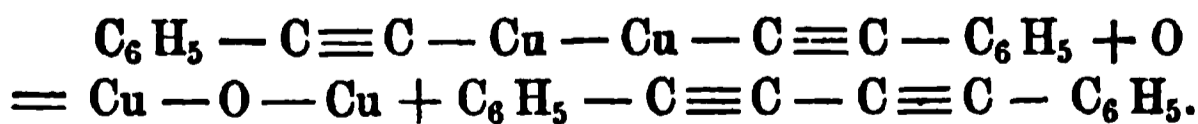
Das Phenylacetylen ist ein Del vom Siedepunkte  $130$  bis  $140^\circ$ . Wie alle acetylenartigen Verbindungen besitzt es die Fähigkeit, das Wasserstoffatom der Gruppe  $-C \equiv CH$  gegen Metalle auszutauschen. Der Anwesenheit derselben Gruppe entsprechend fixirt es direct 4 Atome Brom. Von Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure wird es verharzt; durch verdünnte Schwefelsäure wird es in Acetophenon übergeführt:



Phenylacetylenatrium,  $C_6H_5 - C \equiv CNa$ , scheidet sich unter Entwicklung von Wasserstoff beim Eintragen von Natrium in eine Auflösung von 1 Vol. Phenylacetylen in 10 Vol. wasserfreiem Aether ab. Es bildet ein weißes, an der Luft von selbst entzündliches Pulver. Mit Wasser zerlegt es sich unter Bildung von Natriumhydroxyd und Phenylacetylen. Mit Kohlensäure verbindet es sich direct zu phenylpropionsäurem Natrium:



Phenylacetylenkupfer,  $C_6H_5 - C \equiv C - Cu - Cu - C \equiv C - C_6H_5$ , entsteht als hellgelber, flockiger Niederschlag, wenn eine verdünnte weingeistige Lösung des Kohlenwasserstoffs mit einer mit Alkohol vermischten ammoniakalischen Kupferchloridlösung versetzt wird. Man wäscht mit Alkohol und Wasser und vermeidet ammoniakalische Flüssigkeiten, da es sich in Gegenwart derselben bei Luftzutritt verändert. Beim Erhitzen verpufft die Kupferverbindung. Durch Uebergießen mit Salzsäure wird sie zerlegt unter Bildung von Phenylacetylen. Wird sie mit alkoholischem Ammoniak bei Zutritt der Luft geschüttelt, so wird sie zu Diphenyldiacetylen (s. u.) oxydirt:



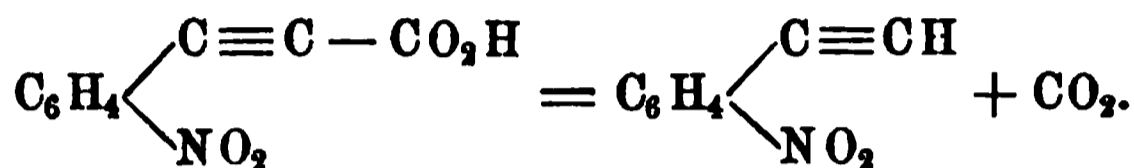
Alkalische Ferricyanalliumlösung bewirkt die Reaction noch leichter (s. unter Diphenyldiacetylen).

<sup>1)</sup> Jahresber. d. Chem. 1868, 411. — <sup>2)</sup> Ibid. 1876, 398.

Phenylacetylen-silber,  $(C_6H_5 - C \equiv C - Ag)_2 + Ag_2O$ , wird erhalten, wenn eine sehr verdünnte weingeistige Lösung des Phenylacetylen mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung versetzt wird. Es ist ein dicker, gallertartiger, weißer Niederschlag, der mit verdünntem Alkohol gewaschen wird. Nach dem Pressen und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bildet es ein hellgraues, in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches Pulver. Salzsäure zersetzt es in Chlorsilber und Phenylacetylen. Ueber  $100^\circ$  erhitzt, verpufft es.

*o*-Nitrophenylacetylen,  $C_6H_4 \begin{cases} C \equiv CH \\ NO_2 \end{cases}$  erhielt Baeyer<sup>1)</sup> durch

Erhitzen der *o*-Nitrophenylpropionsäure mit Wasser:



Man kocht am Rückflußkühler oder erhitzt auf  $150^\circ$  und treibt dann die gebildete Substanz im Dampfstrom über. Das *o*-Nitrophenylacetylen bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln, die sich am Lichte gelb färben und einen stechenden Geruch besitzen. Schmelzpunkt  $81$  bis  $82^\circ$ . In heißem Wasser, Alkohol zc. ist es reichlich löslich. Mit ammoniakalischer Kupferlösung giebt es einen voluminösen, rothen Niederschlag, welcher beim Erhitzen schwach verpufft. Durch alkalische Ferricyanid-Lösung wird es zu *o*-Dinitrodiphenylbiacetylen,  $C_6H_4(NO_2) - C \equiv C - C \equiv C - C_6H_4(NO_2)$  (s. d.), oxydirt. — Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt das *o*-Nitrophenylacetylen einen gelblichweißen Niederschlag.

*o*-Amidophenylacetylen,  $C_6H_4 \begin{cases} C \equiv CH^2) \\ NH_2 \end{cases}$  entsteht durch Behand-

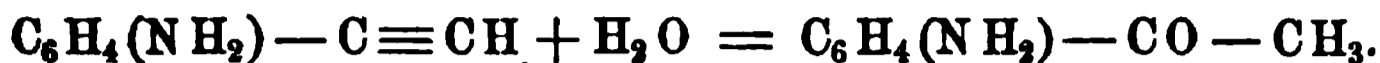
lung des vorigen mit Zinkstaub und Ammoniak. Man schüttelt einige Zeit unter Abkühlen tüchtig durch. Es ist eine ölige Base, welche durch Wasserdampf übergetrieben und dem Destillat durch Extraction mit Aether entzogen werden kann. Zur Entfernung von unveränderter Nitroverbindung schüttelt man die ätherische Lösung mit Salzsäure und fällt die Base aus der letzteren mit Natronlauge. So erhält man sie als schwach gelb gefärbtes Del von eigenthümlichem, an Naphthalin erinnernden Geruch. Bei großer Verdünnung gleicht derselbe dem charakteristischen Geruch der Indigbläue, so daß es den Anschein hat, als bilde sich das *o*-Amidophenylacetylen als Nebenproduct bei der Reduction des Indigos zu Indigweiß. An der Luft färbt sich die Base allmählig braun und wird dickflüssig. Ein mit Alkohol und Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird davon gelb gefärbt. — Die alkoholische Lösung giebt mit ammoniakalischer Kupferchloridlösung einen gelben, ziemlich beständigen Niederschlag.

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, 2259. — <sup>2)</sup> Baeyer, ibid. 1880, 2259; 1882, 60.



Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein hellgelber Niederschlag, welcher sich schon beim Trocknen zersetzt und beim Erhitzen verpufft.

Durch die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure wird das Amidophenylacetylen in Amidoacetophenon (s. w. u.) übergeführt:

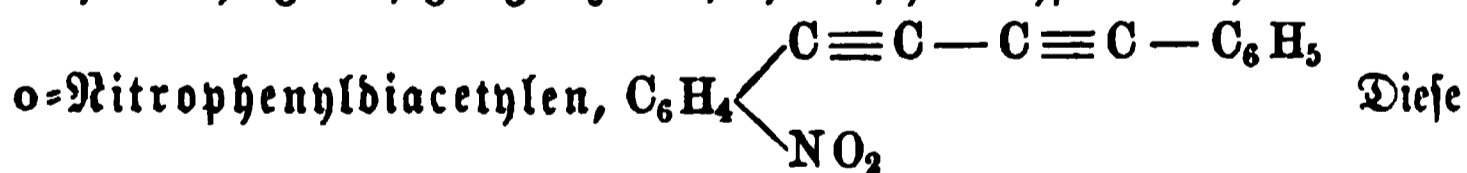


Mit Brom giebt es ein Additionsproduct, welches durch Behandlung mit Schwefelsäure und darauf folgender Einwirkung von Natronlauge und Luft in Indigblau übergeführt wird (s. o. S. 977).

Das Chlorhydrat des *o*-Amidophenylacetylen,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ , wird beim Verdunsten der wässrigen Lösung als gelbe Krystallmasse erhalten, welche in Wasser leicht löslich ist und sich beim Eindampfen der Lösung zersetzt.

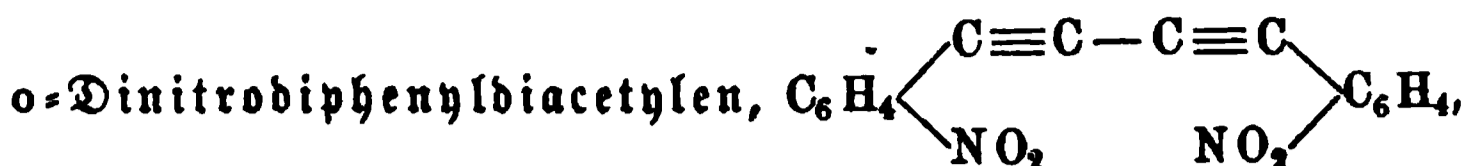
Die Acetylverbindung,  $\text{C}_8\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{N}$ , bildet sich beim Zusammenbringen der Base mit Essigsäureanhydrid unter Wärmeentwicklung. Sie krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $75^\circ$ . Die Kupferverbindung ist gelb, die Silberverbindung gelblich weiß.

Diphenyldiacetylen (Diacetylenylphenyl),  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$ , ist der dem Indigblau zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff. Es wurde von *Gla ser*<sup>1)</sup> entdeckt, welcher es aus dem Phenylacetylen,  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{CH}$  darstellte. Dieser Kohlenwasserstoff bildet nämlich, entsprechend dem Acetylen, eine Kupferverbindung, und diese wird, wenn sie mit alkoholischem Ammoniak und Luft stark geschüttelt wird, unter Abscheidung von Kupferoxydul in Diphenyldiacetylen übergeführt (s. S. 1005). — *Baeyer*<sup>2)</sup> hat gefunden, daß diese Oxydation viel schneller vor sich geht, wenn die Kupferverbindung des Phenylacetylen mit einer alkalischen Ferrichalkaliumlösung behandelt wird. — Das Diphenyldiacetylen krystallisirt aus 50proc. Alkohol in langen Nadeln, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmelzpunkt  $97^\circ$ . Von Schwefelsäure wird es verkohlt. Es addirt direct 8 Atome Brom. Mit ammoniakalischen Metallsalzlösungen giebt es keine Fällungen, was auch leicht verständlich ist, da die in ihm enthaltenen Acetylengruppen keine Wasserstoffatome enthalten, welche durch Metalle ersetzt werden könnten. — Mit Pikrinsäure bildet es eine bei  $108^\circ$  schmelzende Verbindung,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ , welche aus Alkohol in hellgelben, glasglänzenden, rhombischen Krystallen erhalten wird.



Verbindung erhielten *Baeyer* und *Land sberg*<sup>3)</sup>, indem sie die Kupferverbindungen des Phenylacetylen und des *o*-Nitrophenylacetylen gemeinschaftlich mit alkalischer Ferrichalkaliumlösung oxydirten. Sie krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen, welche bei  $145^\circ$  zu sintern anfangen und bei  $154$  bis  $155^\circ$  schmelzen. Sie ist in Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Chloroform sehr leicht löslich.

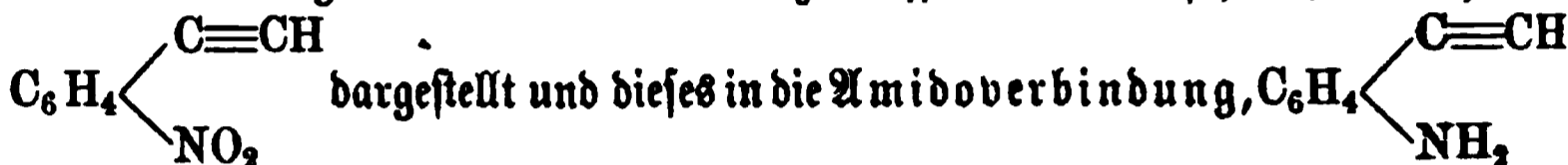
<sup>1)</sup> *Siebig's Annalen* 154, 159. — <sup>2)</sup> *Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch.* 1882, 57. — <sup>3)</sup> *Ibid.* 1882, 58.



stellte Baeyer<sup>1)</sup> dar durch Oxydation der Kupferverbindung des *o*-Nitrophenylacetylen mittelst alkalischer Ferrichalkiumlösung (s. S. 1006). Es krystallisirt aus Chloroform in goldgelben Nadeln, welche in kaltem Alkohol fast unlöslich sind, löslich in Chloroform und Nitrobenzol. Es schmilzt bei 212° unter Zersetzung. Reduktionsmittel wirken nur schwierig ein, so daß die Amidirung nicht gelingt. Eisenvitriol reducirt es bei Gegenwart von Schwefelsäure zu Indoin.



Diese Verbindung, welche durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung nicht erhalten werden konnte, stellten Baeyer und Landsberg (l. c.) auf indirectem Wege dar. Es wurde zunächst *o*-Nitrophenylacetylen,



übergeführt, was durch Einwirkung von Zinkstaub und Ammoniak erreicht werden konnte. Aus letzterer wurde dann das Acetylderivat,



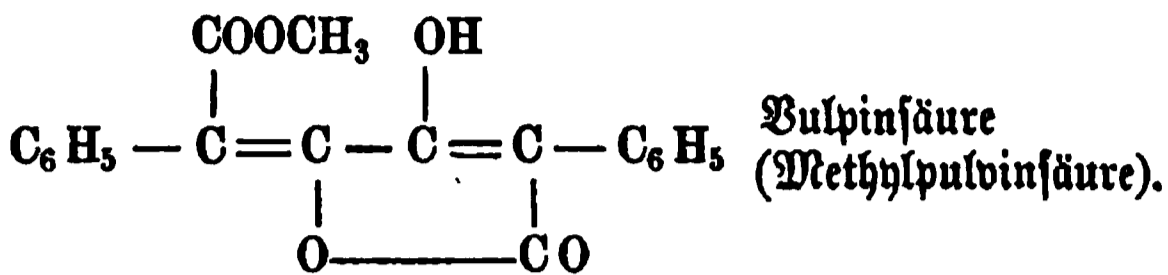
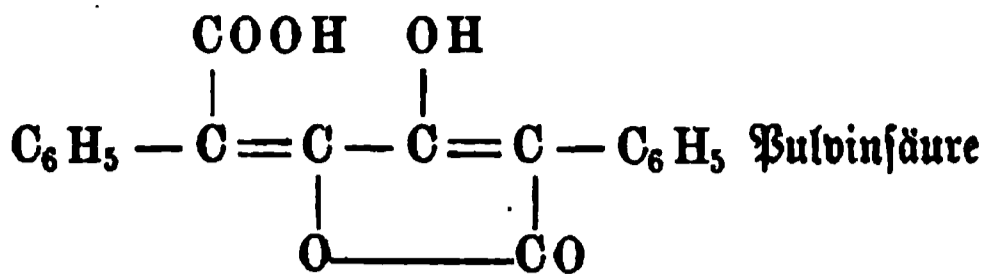
und diese giebt durch Oxydation mit Ferrichalkium in alkalischer Lösung das Acetylderivat des Diamidodiphenylbiacetylen. Letzteres wurde endlich durch Kochen mit Wasser, Schwefelsäure und Alkohol verseift.

Das Diamidodiphenylbiacetylen wird durch Ammoniak aus der Lösung eines Salzes als gelber amorpher Niederschlag gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird es in langen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 128° erhalten. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol, Aether und Säuren leicht löslich. Es ist eine zweisäurige Basis. Das Chlorhydrat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ , durch Verdunsten im Vacuum erhalten, bildet undeutliche, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. — Die Diacetylverbindung,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ , bildet lange, farblose, stark glänzende Nadeln, welche sich am Licht schnell schön rosenroth färben. Schmelzpunkt 231°.

Das Diamidodiphenylbiacetylen konnte auf keine Weise in Indigo oder einen verwandten Körper übergeführt werden.

Ein Derivat des Diphenylbiacetylen ist auch die in der Flechte *Cetraria vulpina* vorkommende Vulpinsäure und die aus ihr darstellbare Vulvinsäure. Erstere ist der saure Methylester der letzteren und wird durch Verseifen mit Kalkmilch in diese verwandelt. Nach den neuesten Untersuchungen von Spiegel<sup>2)</sup> kommen den beiden Säuren die folgenden Formeln zu:

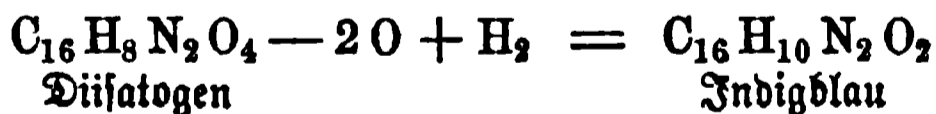
<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1882, 51. — <sup>2)</sup> Ibid. 1546.



Wie man sieht, sind beides Lactonsäuren. Die Bulpinsäure verdankt ihre sauren Eigenschaften der im Lactonringe tertiär gebundenen Hydroxylgruppe, und gleicht hierin dem Indoxyl.

**Diisatogen**,  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ . Dieser Körper verhält sich zum *o*-Dinitrodiphenylbiacetylen genau wie der Isatogensäureester zum *o*-Nitrophenylpropionylsäureester: er ist mit jenem isomer und entsteht aus ihm durch moleculare Umlagerung. Derselbe Proceß, der bei der Bildung des Isatogensäureesters einmal stattfindet, vollzieht sich bei der Bildung des Diisatogenmoleküls zweimal, da in demselben zwei Isatogengruppen enthalten sind. — Auch die Operation, welche zur Bildung des Isatogens führt, entspricht ganz der Darstellung des *o*-Nitrophenylpropionylsäureesters. Dinitrodiphenylbiacetylen wird im feingetheilten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure angerührt; darauf läßt man rauchende Schwefelsäure zutropfen, bis nahezu alles gelöst ist, filtrirt durch Glaswolle und läßt die dunkel firschrothe Flüssigkeit in kalt gehaltenen Alkohol eintropfen, wobei das Diisatogen sich in rothen Nadeln abscheidet. Fällt man mit Wasser, so wird das Product leicht schmierig.

Das Diisatogen zeigt Löslichkeitsverhältnisse, welche an die des Indigblaus erinnern. Es ist in Alkohol und Aether unlöslich, in Chloroform etwas, in Nitrobenzol leichter und krystallisirt aus dem letzteren beim Erkalten in rothen Nadelchen. — Es steht von allen künstlich dargestellten Körpern dem Indigblau am nächsten und wird am leichtesten in den Farbstoff übergeführt. Die Umwandlung erfolgt durch Reductionsmittel nach der Gleichung:



Mit Schwefelammonium befeuchtet, verwandelt es sich in der Kälte sofort quantitativ in Indigblau. Ebenso wie Schwefelammonium wirken andere Schwefelalkalien, ferner Zinkstaub in Gegenwart von Ammoniak, Natronlauge oder Essigsäure, Traubenzucker in alkalischer Lösung beim Erwärmen. Sogar beim Kochen mit Barytwasser bildet sich etwas Indigblau, indem ein Theil der Substanz auf Kosten des anderen reducirt wird. Zinn und Salzsäure geben eine gelbe amorphe Substanz, wahrscheinlich die Zinnverbindung des Indigweiß. Concentrirte Schwefelsäure und Eisenvitriol reduciren das Diisatogen zu Indoin.

## Das synthetische Indigblau.

Die Bildungsweisen des synthetischen Indigblaus sind im Obigen vielfach dargelegt. Es kann aus Isatinchlorid durch Reduction erhalten werden, und zwar eignen sich am besten die folgenden zwei Wege<sup>1)</sup>. Isatinchlorid wird in Eisessig, der mit etwas Zinkstaub versetzt ist, unter Umschlütteln eingetragen, darauf, sobald die Lösung farblos geworden ist, filtrirt. Man setzt dann die Flüssigkeit 24 Stunden lang der Luft aus, wobei sich schöne Krystalle von Indigblau absetzen, die mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen werden. Oder man übergießt Isatinchlorid mit einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig, wodurch das Chlorid unter starker Jodausscheidung in Indigblau übergeht. Letzteres wird wie oben gereinigt. In beiden Fällen bildet sich neben Indigblau auch Indigpurpurin (s. d.); bei Anwendung der ersten Methode gewöhnlich in überwiegender Menge.

Zur Darstellung des Indigblaus aus *o*-Nitrophenylpropionsäure<sup>2)</sup> erwärmt man eine Lösung derselben in sehr verdünnter Natronlauge, in Soda- oder Aetzbarntlösung bis zum Kochen und fügt dann etwas Trauben- oder Milchzucker hinzu. Es entsteht zuerst eine blaue Färbung und sodann eine reichliche Abscheidung feiner blauer Nädelchen von kupferrothem Glanze, deren Menge auf weiteren Zusatz von Zucker zunimmt, bei zuviel Zucker in Folge von Rüpenbildung aber wieder abnimmt. Der so erhaltene Körper ist bei Anwendung von Alkalien nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol vollständig reines Indigblau und ist frei von Indirubin. Die Ausbeute beträgt circa 40 Proc. der Propionsäure, während die Theorie 68 verlangt. Der Verlust wird hauptsächlich durch Isatinbildung bedingt. In derselben Weise läßt sich auch der Indigo auf der Gespinnstfaser erzeugen. Hierüber, sowie über die Anwendung von xanthogensaurem Salz als Reductionsmittel s. unter Fabrication.

Man kann nach diesem Verfahren auch direct aus dem *o*-Nitrozimmtsäuredibromid Indigblau erzeugen; man braucht nur eine Lösung desselben in Barytwasser eine Minute zu kochen und Traubenzucker hinzuzufügen.

Wie auch aus Indoxyl und Indoxylsäure leicht durch Oxydation Indigblau entsteht, ist bei diesen Körpern erörtert.

Endlich kann Indigblau aus *o*-Nitrobenzaldehyd erhalten werden, und zwar durch Condensation mit Brenztraubensäure, mit Aceton oder mit Acetaldehyd in alkalischer Lösung. Besonders glatt scheint die Synthese mit Aceton zu gelingen. Das Nähere ist theils oben, theils weiter unten bei der Besprechung der auf das synthetische Indigblau bezüglichen Patente angegeben.

Die Eigenschaften des künstlichen Indigblaus sind selbstver-

<sup>1)</sup> Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1879, 456. — <sup>2)</sup> Ibid. 1880, 2260.

ständig mit denen des natürlichen vollkommen identisch, und insofern kann auf das S. 160 Angegebene verwiesen werden. Nachzutragen sind nur einige wichtige Beobachtungen, welche seit der Abfassung jenes Capitels gemacht worden sind. Vor allem hat man seither einige ausgezeichnete Lösungsmittel kennen gelernt, welche das Indigblau aufnehmen, ohne es chemisch zu verändern. Am reichlichsten löst es sich in heißem Anilin, Nitrobenzol und Phenol, aus denen es sich beim Erkalten in kleinen Krystallen abscheidet. Auch in Chloroform und Essigsäureanhydrid löst es sich in einiger Menge; ferner in kochendem Paraffin, und zwar mit der rothen Farbe des Dampfes. Auch Amylalkohol, Aceton, Ricinusöl, Terpentinöl, Bienenwachs und verschiedene andere Fette zc. lösen das Indigblau beim Erwärmen auf. Ebenso Petroleum, Stearinsäure, Wallrath. Aus heißem Terpentinöl krystallisirt es beim Erkalten in prachtvollen lasurblauen, sanduhrähnlichen Krystallen<sup>1)</sup>. — Auch in kalter concentrirter Schwefelsäure scheint sich das Indigblau zunächst unverändert zu lösen, und zwar mit hellgrüner Farbe, denn erst bei längerem Stehen oder bei gelindem Erwärmen tritt die tiefblaue Farbe der Indigblausulfosäure hervor. Die Lösungen des Indigblaus zeigen im Spectroskop einen sehr charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und δ, der nach dem Roth hin scharf begrenzt ist, nach dem Grün zu aber sich allmählig verliert. Dieses Verhalten erlaubt, das Indigblau von anderen blauen Farbstoffen zu unterscheiden, wozu sich die Lösung in Chloroform am besten eignen soll<sup>2)</sup>.

Das Indigblau läßt sich unter gewöhnlichem Atmosphärendruck nur theilweise unzersezt verflüchtigen; die Zersetzung wird aber vermieden bei vermindertem Luftdruck. So konnte Sommaruga<sup>3)</sup> bei 60 bis 80 mm Druck und der Temperatur des siedenden Schwefels die Dampfdichte des Indigblaus bestimmen; er fand sie im Mittel zu 9,45, während die Formel  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  die Dichte 9,05 erfordert.

Reducirt man das Indigblau mittelst Zinn und Salzsäure zu Indigweiß, so bildet sich eine grünliche Zinnverbindung des letzteren, welche beim Erhitzen unter Gelbfärbung weiter reducirt wird. Es entsteht dadurch ein gelber Körper, welcher zwar leicht oxydirt wird, dabei aber nicht wieder Indigblau giebt. Baeyer vermuthet, daß diese Verbindung sich in den Indigklüpfen durch zu weit gehende Reductionen des Farbstoffes bilden könne, und daß dadurch der beträchtliche Verlust, welcher bei der kalten Klüpfenfärberei auftritt (er wird zu 13 Proc. angegeben), seine Erklärung findet<sup>4)</sup>.

Indigweißschwefelsäure. Eine Verbindung, welcher nach ihrer Bildung diese Bezeichnung zuzuschreiben ist, stellte Baeyer<sup>5)</sup> dar durch Ein-

1) Stolvis, Jahresber. d. Chem. 1868, 789; d'Aguiar und Bayer, Liebig's Annalen 157, 366; Wartha, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1871, 334; Jacobsen, Jahresber. der Chem. 1872, 682. — 2) G. W. Vogel, Die praktische Spectralanalyse. Rördlingen 1877 (Beck'sche Verlags-handlung), S. 284. — 3) Liebig's Annalen 195, 302. — 4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 17. — 5) Ibid. 1879, 1600.

wirkung von pyroschwefelsaurem Kalium auf Indigblau in Gegenwart eines Reduktionsmittels. Baeyer hielt das Product dieser Reaction für identisch mit Indoxylschwefelsäure, was durch Analysen kaum entschieden werden kann, da das Kaliumsalz einer Indigweißschwefelsäure,  $C_{16}H_{10}N_2O_2(SO_3K)_2$ , fast genau dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt, wie das indoxylschwefelsaure Kalium,  $C_8H_6NO \cdot SO_3K$ . Baumann und Tiemann<sup>1)</sup> bestreiten die Identität beider Verbindungen.

Zur Darstellung des Körpers erhitzte Baeyer 1 Thl. Indigo, 1 Thl. Eisenvitriol, 2 Thle. Kali, 2 Thle. Wasser und 3 bis 4 Thle. pyroschwefelsaures Kalium im geschlossenen Rohr 12 Stunden lang auf  $60^\circ$ . Nach dem Verdünnen mit Wasser wird filtrirt und das Filtrat so lange mit der Luft in Berührung gelassen, bis unangegriffenes Indigweiß sich als Blau abgeschieden hat. Durch nochmalige Filtration erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche das Eindampfen ohne Veränderung erträgt. Wird sie aber mit ein wenig Eisenchlorid versetzt und dann angesäuert, so fällt sofort ein blauer Niederschlag, der Chloroform intensiv mit der charakteristischen Indigofarbe färbt. — Baumann und Tiemann konnten auf diesem Wege die Verbindung nicht erhalten. Sie lösten 25 g noch feuchtes, gut abgepresstes Indigweiß in 25 g Kalilauge (1 : 2) unter Einleiten von Wasserstoff, setzten 12 bis 15 g pyroschwefelsaures Kalium hinzu und schüttelten eine Stunde lang. Das unangegriffene Indigweiß wurde auch hier durch Oxydation als Indigblau fortgeschafft. Mit Aether werden Farbstoffe entfernt, durch Zusatz von absolutem Alkohol die Sulfate ausgefällt; die letzten Reste derselben werden schließlich durch Chlorbarium und das überschüssige Barium durch Ammoniumcarbonat entfernt. Die so erhaltene hellgelbe Lösung wurde durch Schütteln mit Luft nicht verändert, dagegen beim Ansäuern sofort blau; beim Schütteln mit Luft scheidet sich dann Indigblau ab. — Die Menge des gebildeten indigweißschwefelsauren Kaliums ist sehr gering; in fester Form konnte es nicht isolirt werden. Als Unterschied zwischen indoxyl- und indigweißschwefelsaurem Kalium geben Baumann und Tiemann an, daß die Lösung des letzteren auf Zusatz von Salzsäure sofort Indigweiß abscheidet, welches beim Schütteln mit Luft oder durch Eisenchlorid rasch zu Indigblau oxydirt wird. Die Lösung des indoxylschwefelsauren Kaliums dagegen bleibt auf Zusatz von Salzsäure zunächst unverändert und scheidet erst beim Erwärmen ein fäcalartig riechendes Del ab, welches sich nach einiger Zeit in eine rothe Substanz verwandelt zc.

Zu bemerken ist noch, daß es sich bei den fraglichen Verbindungen nicht etwa um aromatische Sulfosäuren handelt, sondern um Aetherschwefelsäuren, in denen der Wasserstoff von Hydroxylgruppen durch den Schwefelsäurerest ersetzt ist.

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1880, 408.

## Substitutionsproducte des Indigblaus.

Bis vor Kurzem waren außer den Sulfosäuren des Indigblaus keine Substitutionsproducte des Farbstoffes bekannt. Die Untersuchungen Baeyer's haben aber auch nach dieser Richtung hin die Kenntniß desselben erweitert<sup>1)</sup>. Die Methoden, welche es ihm ermöglichten, vom Isatin rückwärts wieder zum Indigblau zu gelangen, ließen sich auch auf die Substitutionsproducte des Isatins anwenden und führten, wie gelegentlich schon kurz erwähnt worden, zu einem bromirten und einem nitrirten Indigblau. Aus letzterem konnte dann auch die entsprechende Amidoverbindung gewonnen werden.

Die bisher bekannten Substitutionsproducte zeigen in Eigenschaften und Verhalten auffallende Aehnlichkeit mit dem Indigblau selbst. Die größte Veränderung bewirkt noch der Eintritt von Amidgruppen, welche dem Farbstoff basische Eigenschaften mittheilen, während im Uebrigen auch hier die besonders charakteristischen Merkmale des Indigblaus erhalten sind.

**Dibromindigblau,  $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$ .** Zu seiner Darstellung wird Bromisatin zunächst durch Kochen mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und der acht- bis zehnfachen Menge Phosphororychlorid bis zur völligen Lösung in das Chlorid verwandelt, das Reactionsproduct aber, ohne jenes zu isoliren, sogleich weiter verarbeitet. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten in eine überschüssige, fünf- bis zehnprocentige Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig gegossen, darauf mit wässeriger schwefliger Säure und Wasser versetzt. Hierbei scheiden sich blaue Flocken in großer Menge aus, die aus Dibromindigblau mit wechselnden, meist nur geringen Mengen gebromten Indigpurpurins bestehen. Die Ausbeute betrug in einem Falle 83 Proc. der theoretischen. Durch Auskochen mit Alkohol und Aether wird das beigemengte Brompurpurin entfernt.

Das Dibromindigblau wird so zunächst als ein blauer amorpher Körper erhalten, welcher in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform fast unlöslich ist. Es löst sich in heißem Phenol und wird daraus durch Zusatz von wenig Alkohol krystallinisch abgeschieden. Das optische Verhalten der Lösung gleicht vollständig dem des reinen Indigblaus. — Beim Erhitzen sublimirt das Bromindigblau unter Bildung purpurfarbener Dämpfe, wobei indessen der größte Theil verkohlt. — In concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht mit grüner Farbe, die beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure in ein reines Blau umschlägt. — Es giebt unter denselben Umständen wie Indigo eine R ü p e. Wird diese mit Zinkstaub und Eisessig angesetzt, so scheidet sich beim Stehen an der Luft das Dibromindigblau in kleinen, compacten, schwarzen Nadeln ab.

Das gebromte Indigpurpurin kann aus der alkoholisch ätherischen Lösung in dunkeln Nadeln krystallisirt erhalten werden, welche sich in optischer und chemischer Beziehung ganz wie Indigpurpurin verhalten.

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1879, 1315.

**Dinitroindigblau**,  $C_{16}H_8(NO_2)_2N_2O_2$ . Nitroisatin wird mit der acht- bis zehnfachen Menge Phosphororychlorid übergossen und die Flüssigkeit unter allmählichem Zusatz von Phosphorpentachlorid gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Die hellbraune Flüssigkeit wird darauf in einer Kältemischung stark abgekühlt und mit einer 30proc. Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig (1 Mol. HJ auf 1 Mol. Nitroisatin) versetzt. Hierauf mit dem fünffachen Volumen kalten Eisessigs verdünnt und endlich in ein Gemisch von verdünnter schwefliger Säure und Eis gegossen. Das Dinitroindigblau scheidet sich hierdurch in Form eines rothvioletten Niederschlages ab. Die Ausbeute entspricht der Menge des zur Reduction angewendeten Jodwasserstoffs, welche nur die Hälfte der theoretischen beträgt, weil sonst die Nitrogruppe angegriffen wird. Zur Reinigung wird das Rohproduct einige Mal mit Alkohol und Aether ausgekocht.

Das Dinitroindigblau ist ein dunkelkirchrothes Pulver, welches in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig fast ganz unlöslich ist, sich dagegen reichlich mit kirchrother Farbe in heißem Nitrobenzol, sowie in Phenol löst, woraus es beim Erkalten in mikroskopischen Krystallen ausfällt. Das Absorptionsspectrum der Lösung zeigt einen breiten Streifen im Gelb, welcher gegen das Roth hin scharf abgegrenzt ist, während er nach dem Grün zu allmählig verläuft, ähnlich wie es beim Spectrum des Indigblaus der Fall ist. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte mit veilchenblauer Farbe; das Spectrum dieser Lösung zeigt zwei undeutliche Streifen im Gelb und Roth. Beim Erhitzen verpufft Dinitroindigblau schwach unter Entwicklung rothvioletter Dämpfe. Es kann nicht durch Reductionsmittel in Dinitroindigweiß übergeführt werden, da sich hierdurch sogleich Diamidoindigweiß bildet. Alkoholische Kalilauge verwandelt es in einen schwarzen Körper, der bei der Behandlung mit Zinkstaub und einer Säure in Amidoindigblau übergeht, und hiernach vielleicht ein Azoindigblau ist.

**Dinitroindigpurpurin** bildet sich nur in geringer Menge und geht beim Auskochen des rohen Niederschlages mit Alkohol mit ziegelrother Farbe in Lösung.

**Diamidoindigblau**,  $C_{16}H_8(NH_2)_2N_2O_2$ . Reductionsmittel verwandeln Dinitroindigblau in Diamidoindigblau. Zur Darstellung trägt man die möglichst fein vertheilte Nitroverbindung in kochenden Eisessig ein und setzt allmählig Zinkstaub hinzu, bis das Dinitroindigblau verschwunden und die anfangs durch Bildung von Diamidoindigblau gefärbte Flüssigkeit farblos geworden ist. Die filtrirte Lösung färbt sich an der Luft intensiv dunkelblau und bleibt vollkommen klar, wenn genug Essigsäure vorhanden ist. Durch vorsichtiges Neutralisiren mit Soda wird das Diamidoindigblau daraus in rein blauen Flocken gefällt, welche zur Entfernung von etwas mit niedergerissenem Zink in kalter verdünnter Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung nach dem Abstumpfen der Säure durch Soda mit essigsauerm Natrium gefällt werden. Zur Entfernung der letzten Spuren von Zink ist es nothwendig, die letzte Operation



mehrmals zu wiederholen. Das Diamidoindigblau wird auf diese Weise in tief dunkelblauen Flocken erhalten, die beim Trocknen fast schwarzviolett werden. Es ist nahezu unlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr leicht dagegen löslich in Eisessig mit rein blauer Farbe. Das Absorptionsspectrum der verdünnten Lösung ist dem des Indigblaus und des Dinitroindigblaus durchaus ähnlich. — In verdünnten Mineralsäuren ist das Diamidoindigblau mit derselben Farbe leicht löslich; concentrirte Salzsäure giebt einen schwarzblauen Niederschlag, der sich beim Verdünnen mit Wasser wieder löst. Die salzsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von Natriumnitrit schön purpurroth. Natronlauge fällt daraus schmutzig braune Flocken. — Das Diamidoindigblau scheint sich in Berührung mit Wasser an der Luft zu oxydiren, da die anfangs rein blauen Flocken nach einiger Zeit schmutzig graublau werden und sich nicht mehr in Säuren lösen, während das Wasser sich braun färbt. — Beim Erhitzen verkohlt die Substanz vollständig. Mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt giebt sie sehr leicht eine Kùpe.

---

Von anderen, dem Indigblau nahe stehenden Verbindungen ist hier noch zu erwähnen:

**Indigpurpurin**,  $C_{16}H_{10}N_2O_2$ , ist ebenso wie das Indin (S. 172) und das im rohen Indigo enthaltene Indigroth (s. S. 156) isomer mit Indigblau. Es wurde zuerst von Baeyer und Emmerling<sup>1)</sup> als Nebenproduct bei der Reduction des Indatins zu Indigblau erhalten und auch später von Baeyer<sup>2)</sup> bei der Darstellung des Indigblaus aus Indatinchlorid beobachtet. Wird dieses mit Zinkstaub und Eisessig behandelt, so erhält man etwa 50 Proc. Farbstoff, welcher das Blau und das Purpurin in sehr wechselnden Mengen enthält, und zwar überwiegt in der Regel das letztere. Das Indigpurpurin ist in Wasser unlöslich, in Alkohol etwas löslich mit intensiv rother Farbe. Es löst sich ferner in Aether, Benzol, Chloroform; in Eisessig ist es leicht löslich. Es kann daher von dem gleichzeitig gebildeten Indigblau leicht getrennt werden. Aus der essigsauren Lösung wird es durch Wasser und Soda ausgefällt; beim Vermischen einer alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet es sich in krystallinischen Flocken ab, aus Chloroform krystallisirt es in verzweigten Nadeln. Im Uebrigen verhält es sich dem Indigblau ähnlich. Es sublimirt — leichter als Indigblau — in feinen röthlichen Nadeln, die sich zu einer wolligen Masse verdichten. In Schwefelsäure gelöst und mit Wasser verdünnt giebt es eine rein rothe Flüssigkeit. Es giebt auch eine Kùpe. Gegen Oxydationsmittel aber ist es weit beständiger als Indigblau. Seide färbt es ähnlich wie Fuchsin.

Das Indigpurpurin ist durchaus verschieden von dem Indigroth; dagegen

---

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1870, 515. — <sup>2)</sup> Ibid. 1879, 457.

könnte es möglicherweise mit dem Indirubin identisch sein, welches Schund durch Zersetzung des Indicans durch Säuren erhielt (S. 164), dessen Zusammensetzung aber nicht ermittelt ist <sup>1)</sup>.

Einen Körper, der nach den wenigen darüber vorliegenden Angaben, in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem Indigpurpurin identisch zu sein scheint, erhielt Baeyer <sup>2)</sup>, als er eine gemischte Lösung von Indoxyl und Isatin in Alkohol mit Soda versetzte. Der Körper scheidet sich dadurch in braunrothen, metallglänzenden Nadeln ab. Führt man den Versuch mit Bromisatin aus, so erhält man einen völlig ähnlichen Körper,  $C_{16}H_9BrN_2O_2$ , welcher aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt. Entsprechend dieser Bromverbindung muß der bromfreie Körper die Zusammensetzung  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  haben (das ist die des Indigblaus und Indigpurpurins), und es ist auffallend, daß sich ein solcher durch directe Vereinigung von Indoxyl,  $C_8H_7NO$ , und Isatin,  $C_8H_5NO_2$ , ohne Mitwirkung eines Reductionsmittels so glatt bildet. Baeyer bezeichnet die Verbindung als Indirubin, wonach es den Anschein hat, als habe er sich neuerdings von der Identität seines Indigpurpurins mit Schund's Indirubin überzeugt.

Indoïn,  $C_{32}H_{20}N_4O_5$  (?) <sup>3)</sup>. Versetzt man die Lösung von o-Nitrophenylpropionsäure in Schwefelsäure mit einem Reductionsmittel, z. B. Eisenvitriol, so färbt sich die Masse unter Entwicklung von Kohlensäure blau; mit Wasser zusammengebracht, scheidet sie eine reichliche Menge von dunkelblauen, indigoähnlichen Flocken aus, welche durch Auskochen mit Alkohol und Chloroform gereinigt werden. Sie sind das Indoïn. Derselbe Körper entsteht auch, und zwar sogleich in der Kälte, wenn eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in concentrirter Schwefelsäure mit o-Nitrophenylpropionsäure zusammengebracht wird. — Das Indoïn ist dem Indigblau sehr ähnlich, unterscheidet sich aber durch folgende Merkmale: es löst sich in concentrirter Schwefelsäure kalt mit blauer Farbe und liefert beim Erhitzen nur schwierig eine Sulfosäure (wird also wohl aus der kalt bereiteten Lösung durch Wasser wieder ausgefällt.) Auch in kaltem Anilin und in wässriger schwefliger Säure, mit der es eine Verbindung eingeht, ist es mit blauer Farbe löslich. Beim trocknen Erhitzen giebt es etwas gewöhnliches Indigblau. Mit alkalischen Reductionsmitteln behandelt, liefert es eine Rüpe.

Retinindol erhielt Baeyer <sup>4)</sup> durch Vermischen einer Lösung von Chloroxindolchlorid in Eisessig mit einem großen Ueberschuß einer concentrirten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig. Die Lösung, welche sich unter schwacher Erwärmung schnell dunkelbraun färbt, wird nach einigem Stehen mit schwefliger Säure versetzt, von einigen gelben Flocken abfiltrirt und durch Natronlauge gefällt. Das so erhaltene Retinindol bildet gelblichweiße, amorphe, nicht kry-

<sup>1)</sup> Siehe Schund, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1879, 1220, 2312; Baeyer, ibid. 1316. — <sup>2)</sup> Ibid. 1881, 1745. — <sup>3)</sup> Ibid. 1742, 1745. — <sup>4)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1879, 459, 1313.

stallisirbare Flocken, deren Zusammensetzung zwischen den Formeln  $C_8H_8NO$  und  $C_8H_9NO$  (bezw.  $C_{16}H_{18}N_2O_2$ ) schwankt. Der harzähnliche Körper ist offenbar complicirter Natur. Er besitzt schwach basische Eigenschaften, ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Natronlauge unlöslich. Mit Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig. In Eisessig gelöst und mit salpetrigsaurem Kalium versetzt, giebt das Ketinindol eine rothe Lösung, aus der Wasser rothe Flocken fällt. Mit Eisessig ertheilt es ferner einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan eine rothe Färbung. Diese Farbenreactionen hat es mit dem Indol gemein. Auch destillirt beim Erhitzen des Ketinindols unter partieller Verkohlung ein krystallinisch erstarrendes Del, welches wahrscheinlich Indol ist.

**Indophenin** <sup>1)</sup> bildet sich, wie bereits unter Isatin (S. 999) ausgeführt, durch Condensation von 1 Mol. Isatin und 2 Mol. Benzol. Zu seiner Darstellung wird Isatin in der dreißigfachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit reinem Benzol geschüttelt, bis die Farbe rein blau geworden ist. Die Masse wird hierauf in Wasser gegossen, sofort filtrirt und der Niederschlag erst mit heißer, sehr verdünnter Natronlauge, und dann der Reihe nach mit Wasser, Eisessig, Alkohol und Aether ausgekocht. Das so dargestellte Indophenin ist ein blaues, dem Indigblau vollständig gleichendes Pulver, welches auch beim Reiben Kupferglanz zeigt. In Wasser und in Kohlenwasserstoffen ist es unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr schwer, in Eisessig schwer löslich mit intensiv blauer Farbe; mit derselben Farbe löst es sich leicht in concentrirter Schwefelsäure und wird beim Erhitzen auf  $100^\circ$  damit nicht verändert. Wasser und Alkohol scheiden es aus dieser Lösung in blauen Flocken ab. In Phenol ist es leicht löslich und kann daraus durch Zusatz von Alkohol in kleinen Nadeln erhalten werden. Beim Erhitzen verkohlt es ohne zu sublimiren. Es löst sich unverändert in kalter concentrirter Salpetersäure, wird aber beim Erwärmen zersetzt. — Reductionsmittel, wie Zinkstaub und Eisessig, Zinn- und Salzsäure, alkoholische Kalilösung und Zinkstaub lösen die Substanz zu farblosen Flüssigkeiten auf, aus denen sich bei Luftzutritt der Farbstoff unverändert wieder abscheidet — R ü p e. Eine darüber hinausgehende Reduction, wie beim Indigblau, findet nicht statt, und ist also Indophenin in dieser Beziehung weit beständiger als jenes.

**Bromindophenin**,  $C_{20}H_{14}BrNO$  (?) wird aus Bromisatin und Benzol genau in derselben Weise dargestellt wie Indophenin aus Isatin. Aus Isatin und Brombenzol entsteht unter denselben Umständen kein blauer Farbstoff. — Die Eigenschaften des Bromindophenins gleichen ganz denen des bromfreien Körpers.

<sup>1)</sup> Baeyer, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1879, 1310. Wie bereits S. 999 angegeben, verläuft die Indopheninbildung in anderer Weise, als Baeyer annahm. Die neuesten Untersuchungen von Victor Meyer (noch nicht publicirt) haben ergeben, daß das Indophenin Schwefel enthält, also gar nicht aus Benzol, sondern aus einer Schwefelverbindung entsteht, welche anscheinend dem Benzol gewissen Ursprunges sehr hartnäckig anhaftet (Privatmittheilung).

**Dimethylindigblau**,  $C_{16}H_8(CH_3)_2N_2O_2$ . Dieses Homologe des Indigos kann aus dem *m*-Xylol,  $(1,3) C_6H_4(CH_3)_2$ , in analoger Weise erhalten werden, wie das gewöhnliche Indigblau aus Toluol. Das Xylol wird zunächst in *m*-Tolualdehyd,  $(1,3) C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CHO$ , verwandelt und dieser nitriert. Dabei entsteht in reichlichster Menge die Ortho-nitro-Verbindung  $C_6H_3 \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{1}{COH}$ . Dieser liefert dann mittelst Aceton und Natronlauge das Dimethylindigblau (siehe Patente w. u.) — Das Dimethylindigblau verhält sich dem gewöhnlichen Indigblau durchaus ähnlich, nur ist seine Löslichkeit in Alkohol zc. beträchtlicher<sup>1)</sup>.

Wegen ihrer directen Bedeutung für die Fabrication sind ferner noch zu besprechen:

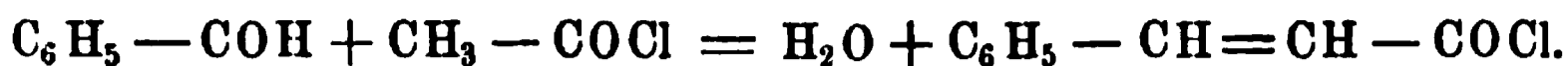
### Die Zimmtsäure und ihre wichtigsten Derivate.

**Zimmtsäure**, Phenylacrylsäure,  $C_6H_5 - CH = CH - CO_2H$ . Die Zimmtsäure wurde zuerst im Jahre 1780 von Trommsdorff beobachtet, welcher angab, daß über Zimmt destillirtes Wasser nach halbjährigem Aufbewahren krystallisirtes „Zimmtsalz“ abgesetzt habe. Dumesnil, Hendel, Buchner und Bollart beobachteten später die Absonderung fester Krystallmassen aus Zimmtöl, welche sie für Benzoësäure erklärten. Turner hielt sie für Kampher und Boullay für verwandt oder identisch mit den Krystallen aus Nelkenöl. Die Zimmtsäure findet sich ferner im Peru- und Tolubalsam und im flüssigen Storax, aber anfangs wurden auch die Säuren dieser Herkunft für Benzoësäure gehalten. — Vizio erklärte 1826 die Säure des Zimmtöls für verschieden von Benzoësäure, aber erst Dumas und Péligot erwiesen 1834 ihre Eigenthümlichkeit und stellten ihre Zusammensetzung fest, worauf auch die Säure des Peru- und Tolubalsams, sowie die des Storax durch Buchner, Frémy, Plantamour und Marchand als Zimmtsäure erkannt wurde<sup>2)</sup>.

Im flüssigen Storax findet sich die Zimmtsäure theils frei, theils als Zimmtsäure-Zimmtäther (Syracin),  $C_9H_7O(OC_9H_9)$ , im Tolu- und Perubalsam frei und als zimmtsäures Benzyl,  $C_9H_7O(OC_7H_7)$ , in beiden neben Benzoësäure. Auch in einigen Sorten Benzoëharz ist sie aufgefunden worden.

<sup>1)</sup> Privatmittheilung. — <sup>2)</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch der organischen Chemie III, 624.

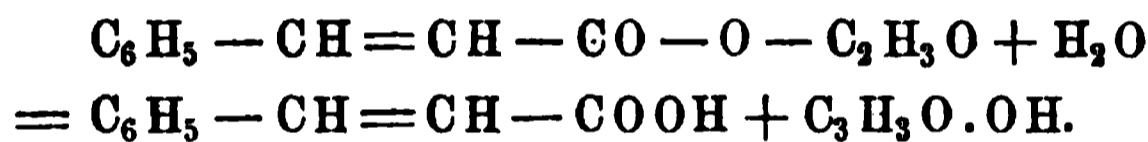
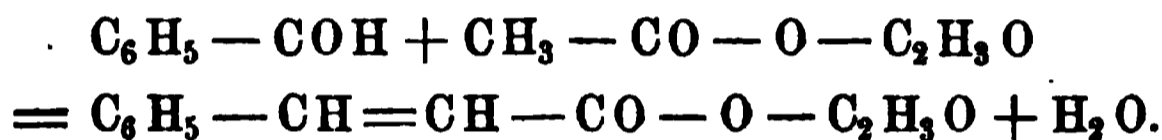
Künstlich wurde die Zimmtsäure zuerst von Bertagnini<sup>1)</sup> dargestellt und zwar durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetylchlorid auf 120 bis 130°, wobei sich das Chlorid bildet:



Schiff<sup>2)</sup> erhielt die Säure selbst durch Erhitzen von Benzaldehyd und Essigsäure mit Salzsäure oder Zinkchlorid:



Berlin<sup>3)</sup> hat später die Reaction dahin abgeändert, daß er Benzaldehyd mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhitzte. In dieser Form ist sie dann mehrfach zur Synthese auch anderer ungesättigter aromatischer Säuren angewendet worden. Da das Natriumacetat ohne den Erfolg der Reaction zu ändern, durch valeriansaures Natrium ersetzt werden konnte, so glaubte man anfänglich, daß die Reaction sich zwischen dem Aldehyd und dem Säureanhydrid in folgender Art vollzieht:



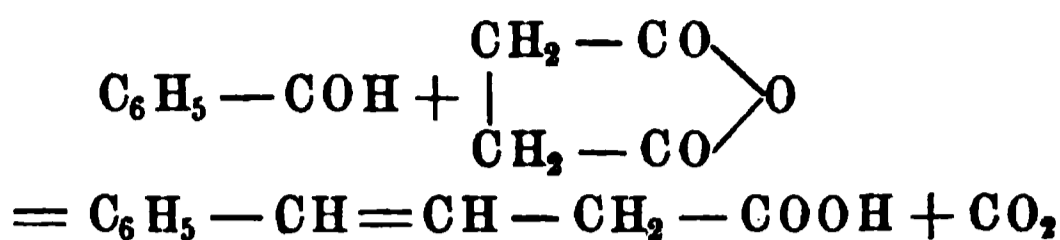
Es würde also vorübergehend das gemischte Anhydrid der Zimmt- und Essigsäure entstehen und die Salze würden dabei nur wasserentziehend wirken (auch nur vorübergehend, gewissermaßen als Wasserüberträger, ähnlich wie bei gewissen Oxydationsprocessen oxydirbare Metallverbindungen als Sauerstoffüberträger wirken). — Neuere Untersuchungen von Fittig<sup>4)</sup> haben es aber wahrscheinlich gemacht, daß die „Berlin'sche Reaction“ sich nicht zwischen dem Aldehyd und dem Säureanhydrid vollzieht, sondern daß gerade das angewandte Salz die Hauptrolle dabei spielt, sodaß die Synthese der Zimmtsäure sich in folgender Weise darstellen würde:



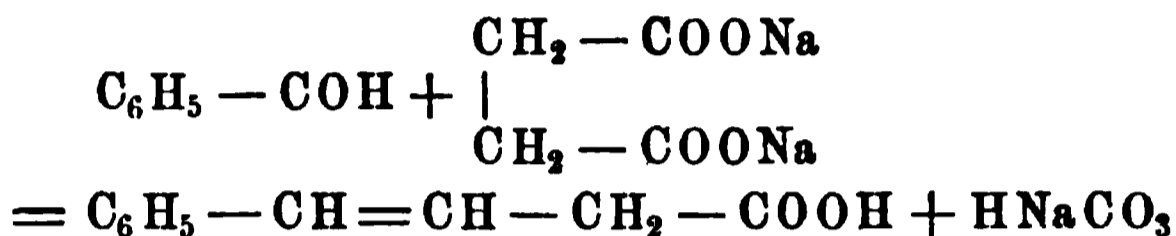
Das Anhydrid würde dann als wasserentziehendes Mittel wirken und sich dadurch natürlich in die entsprechende Säure umwandeln. Fittig wurde zu diesem Schlusse durch eine Beobachtung geführt, welche er bei Wiederholung der schon von Berlin ausgeführten Synthese der Phenylisocrotonsäure machte.

1) Liebig's Annalen 100, 125. — 2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1870, 412. — 3) Jahresber. d. Chem. 1875, 590; 1877, 789. — 4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 1824.

Nach Berkin wird diese Säure erhalten durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Bernsteinsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium. Im Sinne der ursprünglichen Auffassung ist diese Reaction durch die Gleichung:

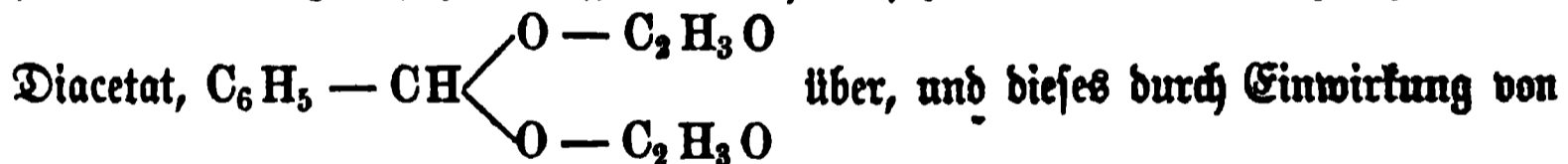


auszudrücken. Fittig fand aber, daß die Reaction weit glatter verläuft, wenn das Bernsteinsäureanhydrid durch Essigsäureanhydrid ersetzt wird, wonach das bernsteinsaure Salz in erster Reihe bei der Synthese betheiligte sein muß

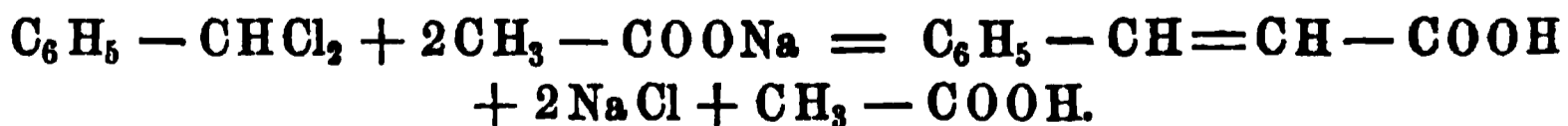


und das Anhydrid nur wasserentziehend wirken kann. In diesem Falle würde es sich mit dem zuerst gebildeten primären Natriumcarbonat zu essigsaurem Natrium, Kohlensäure und Wasser umsetzen. — Zimmtsäure wurde bei dieser Art den Versuch anzustellen nicht erhalten<sup>1)</sup>. Fittig glaubt, daß bei der Ersetzung des essigsauren Natriums durch das Salz einer anderen Fettsäure Umsetzung zwischen diesem und dem Säureanhydrid stattfindet, während er die Umsetzung zwischen Essigsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium für unwahrscheinlich hält. So würde es sich erklären, daß auch aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und valeriansaurem Natrium Zimmtsäure gebildet wird<sup>2)</sup>.

Auch aus Benzalchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHCl}_2$ , läßt sich Zimmtsäure darstellen. Rönnig<sup>3)</sup> führte dasselbe durch Erhitzen mit Bleiacetat zuerst in das



wasserfreiem Natriumacetat in Zimmtsäure. — Der Badischen Anilin- und Sodafabrik<sup>4)</sup> gelang es, das Benzalchlorid direct durch Erhitzen mit Natriumacetat in Zimmtsäure überzuführen:

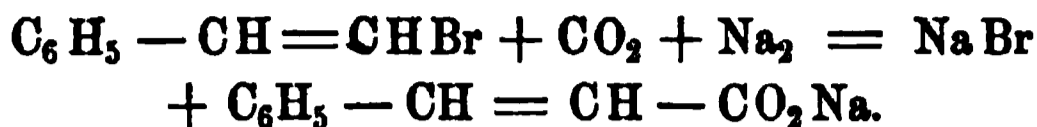


Beide Reactionen sind Gegenstand des Patentes und sollen weiter unten noch besprochen werden.

<sup>1)</sup> Dagegen sowohl bei Anwendung von Essig- als von Bernsteinsäureanhydrid noch eine andere Säure, die uns aber hier nicht näher interessiert.

<sup>2)</sup> Vergl. auch die jüngsten Bemerkungen über diesen Gegenstand von Ziemann und Kraaz, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1881, 2061. — <sup>3)</sup> Ibid. 1882, 266. — <sup>4)</sup> Ibid. 969.

Swarts<sup>1)</sup> führte die Synthese der Zimmtsäure nach der Methode von Pelulé aus durch Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf  $\alpha$ -Bromstyrol:



Die Zimmtsäure bildet sich auch aus dem Zimmtalkohol,  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$ , und dem Zimmtaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COH}$  durch Oxidation. Letzterer ist im Zimmtöl und im Cassiaöl enthalten.

Zur Darstellung der Zimmtsäure bediente man sich früher am zweckmäßigsten des Storax, welcher die Säure theils frei, theils in Form ihres Zimmtäthers enthält. Um die ganze Menge zu gewinnen, mußte der Ester verseift werden<sup>2)</sup>. Für die Farbenindustrie kommt ausschließlich die synthetische Bereitung nach der Perkin'schen oder einer der ihr ähnlichen Methoden in Betracht. Nach Tiemann und Herzfeld<sup>3)</sup> werden 3 Thle. Benzaldehyd, 3 Thle. wasserfreies gepulvertes Natriumacetat und 10 Thle. Essigsäureanhydrid in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben acht Stunden im Sieden erhalten. Aus der beim Erkalten erstarrten Masse scheidet sich beim Digeriren mit Wasser ein schweres, allmählig fest werdendes Del aus. Dasselbe wird in Aether gelöst, die ätherische Lösung zur Entfernung etwa noch vorhandenen Benzaldehyds mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, darauf mit Sodalösung geschüttelt. Letztere nimmt die Zimmtsäure als Natriumsalz auf; sie wird durch Salzsäure abgeschieden und durch Umkrystallisiren gereinigt. Von großer Wichtigkeit für die technische Gewinnung der Zimmtsäure ist es, daß man gelernt hat, die Darstellung des Benzaldehydes, welcher ja aus Benzyl- oder Benzalchlorid bereitet wird (s. S. 456 und 699) zu umgehen, indem man diese Verbindungen, wie soeben erörtert, direct in Zimmtsäure überführte. Die Details dieser Operationen sollen bei der Besprechung der industriellen Methoden, soweit sie bekannt sind, angegeben werden.

Die Zimmtsäure krystallisirt aus heißem Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol kann sie in großen, klaren, leicht spaltbaren Prismen des monoklinen Systems erhalten werden. Sie besitzt keinen Geruch und nur wenig Geschmack. Schmelzpunkt  $133^\circ$ . Bei raschem Erhitzen destillirt sie größtentheils unzerlegt. Der Siedepunkt liegt nach E. Ropp<sup>4)</sup> bei  $300$  bis  $304^\circ$ ; nach Fittig<sup>5)</sup> bei  $290^\circ$ . — Wird sie dagegen längere Zeit schwächer erhitzt, so zerfällt sie in Kohlensäure und Styrol,  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2$ . Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich leicht. Sie löst sich in 3500 Thln. Wasser von  $17^\circ$ ; in heißem Wasser ist sie viel leichter löslich; ferner in 4,3 Thln. absolutem Alkohol von  $20^\circ$ . In Aether ist sie sehr leicht löslich.

Durch Oxidationsmittel wird die Zimmtsäure zuerst in Benzaldehyd

1) Liebig's Annalen 137, 230. — 2) Miller, Liebig's Annalen 188, 196; Beilstein und Ruhlberg, ibid. 163, 123; Rudnew, ibid. 173, 10. — 3) Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1877, 68. — 4) Liebig's Annalen 60, 269. — 5) Grundriß der organischen Chemie, X. Aufl., 1877, 513.

und dann in Benzoësäure übergeführt<sup>1)</sup>. Besonders charakteristisch tritt dieses Verhalten bei Anwendung von Kaliumpermanganat hervor, da beim Uebergießen der Säure mit diesem Reagens sofort schon in der Kälte der Geruch des Benzaldehydes auftritt<sup>2)</sup>. — Durch Destillation mit Kalk zerfällt sie, ebenso wie beim langsamen Erhitzen, in Kohlensäure und Styrol<sup>3)</sup>; Erhitzen mit Wasser auf 180 bis 200° bewirkt dieselbe Zersetzung. Beim Schmelzen mit Kali wird die Zimmtsäure — analog den ähnlich constituirten ungesättigten Säuren der Fettreihe — in Benzoësäure und Essigsäure gespalten<sup>4)</sup>. Beim Schmelzen mit Natron entsteht hauptsächlich Benzol<sup>5)</sup>.

Die Zimmtsäure verhält sich durchaus wie eine einfach ungesättigte Verbindung. Sie addirt — durch Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser — zwei Atome Wasserstoff und geht dadurch in Hydrozimmtsäure,  $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CO_2H$ , über. Ebenso fixirt sie schon bei gewöhnlicher Temperatur Brom, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure. Auch mit Chlornwasserstoffsäure kann sie sich verbinden. Im ersteren Falle entsteht das Zimmtsäuredibromid (eine zweifach gebromte Hydrozimmtsäure),  $C_6H_5 - CHBr - CHBr - CO_2H$ ; im letzteren Falle einfach halogenirte Hydrozimmtsäuren, z. B.  $C_6H_5 - CHBr - CH_2 - CO_2H$ . Auch mit unterchloriger Säure verbindet sich die Zimmtsäure zu Phenylchlormilchsäure  $C_6H_5 - CH(OH) - CHCl - CO_2H$ .

Die Zimmtsäure ist einbasisch. Die Salze der Alkalimetalle sind in Wasser sehr leicht löslich; die der alkalischen Erdmetalle wenig, die übrigen meist nahezu unlöslich. Die zimmtsäuren Salze wurden besonders von Herzog<sup>6)</sup> und von E. Kopp<sup>7)</sup> untersucht.

Zimmtsäures Ammonium,  $C_9H_7(NH_4)O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ , scheidet sich krystallinisch aus heißer wässriger Lösung ab. Es ist in kaltem Wasser auffallenderweise sehr schwer löslich. Mit einem zweiten Molekül Zimmtsäure vereinigt es sich zu einem noch schwerer löslichen (sauren) Salz.

Zimmtsäures Kalium,  $C_9H_7KO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Dem vorigen ähnlich, aber leichter löslich, auch in Alkohol. Auch dieses Salz bildet ein schwerer lösliches saures Salz.

Zimmtsäures Natrium,  $C_9H_7NaO_2$ . Matte Krystalle. — Berkin beobachtete bei der Synthese der Zimmtsäure nach seiner Methode die Bildung eines sauren Salzes,  $C_9H_7NaO_2 \cdot C_9H_8O_2$ .

Zimmtsäures Magnesium,  $(C_9H_7O_2)_2Mg + 3H_2O$ . Krystallisirt beim Verdampfen der wässrigen Lösung in durchsichtigen, an der Luft verwitternden Nadeln.

<sup>1)</sup> Simon, Liebig's Annalen 31, 265; Stenhouse, ibid. 55, 11. —  
<sup>2)</sup> Rich. Meyer und A. Baur, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1880, 1499. —  
<sup>3)</sup> Howard, Jahresber. d. Chemie 1860, 303. — <sup>4)</sup> Ghiozza, Liebig's Annalen 86, 264; Kraut, ibid. 147, 113. — <sup>5)</sup> Barth und Schreder, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1879, 1257. — <sup>6)</sup> Smelin-Kraut, Organ. Chem. III, 630 ff. —  
<sup>7)</sup> Jahresber. d. Chem. 1861, 418.



Zimmtsäures Barium,  $(C_9H_7O_2)_2Ba + H_2O$ , kann durch doppelte Zersetzung erhalten werden, löst sich aber reichlich in heißem Wasser. Es krystallisirt in Blättern.

Zimmtsäures Strontium,  $(C_9H_7O_2)_2Sr + 4H_2O$ . Dem vorigen ähnlich.

Zimmtsäures Calcium,  $(C_9H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$ <sup>1)</sup>, kann gleichfalls durch doppelte Zersetzung erhalten werden, krystallisirt aber aus heißem Wasser, und zwar bei sehr langsamem Erkalten in langen, dünnen Nadeln. Löst sich bei 17,5° in 608 Thln. Wasser.

Zimmtsäures Zink,  $(C_9H_7O_2)_2Zn + 2H_2O$ . Zink löst sich, wenn auch schwierig, in einer heißgesättigten Zimmtsäurelösung unter Entwicklung von Wasserstoff. Das Zinksalz ist ziemlich leicht löslich in Wasser und krystallisirt beim Abdampfen der Lösung. Natürlich kann es auch aus kohlen-säurem Zink und Zimmtsäure bereitet werden.

Zimmtsäures Nickel und Cobalt sind in Alkohol lösliche Niederschläge. — Das Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz sind gelbe, in Wasser wenig lösliche Niederschläge.

Zimmtsäures Kupfer fällt als basisches amorphes, blaues Salz nieder, wenn die Lösung eines zimmtsäuren Alkalis und eines Kupferoxydsalzes vermischt werden.

Zimmtsäures Blei,  $(C_9H_7O_2)_2Pb$ , durch Fällen einer siedendheißen Bleizuckerlösung durch zimmtsäures Kalium erhalten, bildet es ein weißes krystallinisches, in Wasser wenig lösliches Pulver.

Zimmtsäures Silber,  $C_9H_7AgO_2$ , wird durch doppelte Zersetzung erhalten und bildet einen aus weißen Blättchen bestehenden, in Wasser kaum löslichen Niederschlag.

Zimmtsäures Methyl,  $C_9H_7(CH_3)O_2$ <sup>2)</sup>, wird erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung der Zimmtsäure. Im nicht ganz reinen Zustande flüssig; rein ist es ein fester, weißer Körper von sehr angenehmem Geruch. Schmelzpunkt 33,4°; Siedepunkt 263° (Thermometer im Dampf).

Zimmtsäures Aethyl,  $C_9H_7(C_2C_5)O_2$ <sup>2)</sup>, erhalten analog dem Methyl ester. Es ist ein farbloses Del von angenehmem Geruch. Siedepunkt 271°.

Zimmtsäures Propyl (normal),  $C_9H_7(C_3H_7)O_2$ . Ebenfalls flüssig. Siedepunkt 283 bis 284°.

Zimmtsäures Benzyl,  $C_9H_7(C_7H_7)O_2$ , Bestandtheil des Peru-balsams<sup>3)</sup>. Wird auch erhalten durch Kochen von Benzylchlorid mit zimmt-

<sup>1)</sup> Kraut, Liebig's Annalen 147, 112. — <sup>2)</sup> E. Kopp l. c.; Anshütz und Sinnkutt, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1878, 1220. — <sup>3)</sup> Delafontaine, Jahresber. d. Chem. 1868, 567; Raehler, ibid. 1869, 579; Kraut, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1869, 180.

saurem Natrium<sup>1)</sup>. Krystallisiert aus Alkohol in der Kälte in kleinen weißen Prismen von angenehmem aromatischem Geruch. Es schmilzt bei 39°, kann aber selbst bei 0° stundenlang flüssig bleiben. Es scheint zwischen 300 und 350° unter partieller Zersetzung zu sieden; die Angaben darüber sind widersprechend.

Zimmtsäures Phenylpropyl,  $C_9H_7(C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH_2)O_2$ <sup>2)</sup>. Findet sich im Storax. Flüssig, nicht unzerlegt flüchtig.

Zimmtsäure Zimmtester,  $C_9H_7(C_6H_5 - CH=CH - CH_2)O_2$ <sup>3)</sup>. Gleichfalls im Storax enthalten. Bildet Nadeln oder Säulen, welche bei 44° schmelzen.

Zimmtsäurechlorid, Cinnamylchlorid,  $C_6H_5 - CH=CH - COCl$ <sup>3)</sup>, erhalten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Zimmtsäure. Prismatisch krystallinische Masse; schmilzt bei 35 bis 36° und siedet unter einem Druck von 58 mm bei 170 bis 171°. — Durch Umsetzung mit Cyansilber geht es in das Cyanid,  $C_6H_5 - CH=CH - CO - CN$  über, welches in schönen, bei 114 bis 115° schmelzenden Prismen krystallisiert.

Zimmtsäureanhydrid,  $(C_9H_7O)_2O$ <sup>4)</sup>. Aus dem Chlorid durch Einwirkung von wasserfreiem oxalsaurem Kalium erhalten, oder durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf zimmtsäures Natrium. Es ist ein in kaltem Alkohol fast unlösliches, bei 127° schmelzendes Krystallpulver.

Zimmtessigsäureanhydrid,  $C_9H_7O - O - C_2H_3O$ <sup>5)</sup>, erhalten durch Einwirkung von Acetylchlorid auf zimmtsäures Natrium. Es ist eine ölige, sehr unbeständige Flüssigkeit, die sehr leicht in Essigsäure und Zimmtsäure übergeht.

Zimmtsäureamid, Cinnamid,  $C_6H_5 - CH=CH - CO.NH_2$ <sup>6)</sup>, wird durch Zersetzung des Chlorids mit Ammoniak erhalten. Es krystallisiert aus Wasser in Blättern; in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heißem Wasser und Alkohol, wenig in Aether. — Schmelzpunkt 141,5°. — Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid wird es in das Nitril,  $C_6H_5 - CH=CH - CN$ , übergeführt, welches in der Kälte krystallisiert, bei 11° schmilzt und bei 254 bis 255° siedet.

Chlorzimmtsäure,  $C_9H_7ClO_2$ , entsteht nach Toel<sup>7)</sup> durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Chlorstyracin. Unter letzteren ist das Reactionsproduct von Chlor auf Styracin (Zimmtsäure-Zimmtester) verstanden. — Lange, in kaltem Wasser wenig lösliche, sublimirbare Nadeln. Schmelzpunkt 132°.

Bromzimmtsäuren<sup>8)</sup>. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Zimmtsäuredibromid bilden sich zwei isomere Säuren:

1) Grimaug, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 568. — 2) Miller, Liebig's Annalen 188, 184; 189, 338. — 3) Kostski, ibid. 178, 214; Claisen und Antweiler, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, 2124. — 4) Gerhardt, Liebig's Annalen 87, 76. — 5) Id. ibid. 83. — 6) Rossum, Jahresber. d. Chem. 1866, 364. — 7) Liebig's Annalen 70, 7. — 8) Glaeser, ibid. 143, 330.

1.  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H - HBr = C_6H_5 \cdot CBr = CH \cdot CO_2H$ ,
2.  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H - HBr = C_6H_5 \cdot CH = CBr \cdot CO_2H$ .

Zu ihrer Isolirung und Trennung wird der Alkohol verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und darauf eine fractionirte Fällung mit Salzsäure bewirkt. Zuerst fällt die flockige  $\alpha$ -Säure aus, dann ein öliges Gemenge beider, zuletzt Blättchen der reinen  $\beta$ -Säure.

Beide gehen durch Natriumamalgam in Hydrozimmtsäure,  $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CO_2H$ ; durch weitere Einwirkung von alkoholischem Kali in Phenylpropionsäure,  $C_6H_5 - C \equiv C - CO_2H$ , über. — Zur weiteren Trennung kann auch die Ueberführung in Ammoniumsalze benutzt werden, da das der  $\alpha$ -Säure in Wasser schwer löslich ist, das der  $\beta$ -Säure dagegen sehr leicht.

Es ist unentschieden, welcher der beiden Säuren die eine und welcher die andere der beiden angegebenen Constitutionsformeln zukommt.

1.  $\alpha$ -Bromzimmtsäure. Wird mittelst des gut krystallisirenden Ammoniumsalzes vollends gereinigt. Krystallisirt aus Wasser in langen vierseitigen Nadeln. Schmilzt bei 130 bis 131° und destillirt zum größten Theil unzersezt. In Alkohol in jedem Verhältniß löslich, schwieriger in reinem Aether.

Das Ammoniumsalz,  $C_9H_6Br(NH_4)O_2$ , bildet glatte, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. — Das Bariumsalz,  $(C_9H_6BrO_2)_2Ba$ , dünne rhombische Blättchen, in kaltem Wasser wenig löslich, in Alkohol unlöslich. — Das Silbersalz,  $C_9H_6BrAgO_2$ , ist ein pulveriger Niederschlag, der aus heißem Wasser in Blättchen krystallisirt. — Aethyl ester,  $C_9H_6Br(C_2H_5)O_2$ , ist eine bei 290 bis 292° siedende Flüssigkeit<sup>1)</sup>.

2.  $\beta$ -Bromzimmtsäure. Sie wird durch Auflösen in einem Alkali und erneute fractionirte Fällung von noch anhaftender  $\alpha$ -Säure befreit. Krystallisirt aus kochendem Wasser in großen sechsseitigen glatten Krystallen. Schmelzpunkt 120°. Löst sich leicht in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol. Sie wird durch verschiedene Operationen in die isomere  $\alpha$ -Säure umgewandelt. So durch Destillation oder durch Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure<sup>2)</sup>. Auch bei der Aetherificirung entsteht der Ester der  $\alpha$ -Säure<sup>3)</sup>.

Wie die freie Säure, so sind auch die Salze der  $\beta$ -Bromzimmtsäure durchgängig leichter löslich als die der  $\alpha$ -Säure.

Das Kaliumsalz,  $C_9H_6BrKO_2$ , bildet feine, sehr zerfließliche, auch in Alkohol leicht lösliche Nadeln. — Das Bariumsalz gleichfalls zerfließliche Nadeln. — Das Silbersalz,  $C_9H_6BrAgO_2$ , ist ein käsiger Niederschlag, der in kaltem Wasser ziemlich löslich ist. Es zerfällt durch Kochen mit Wasser leicht in freie Säure und basisches Salz.

Nitrozimmtsäuren,  $C_6H_4(NO_2) - CH = CH - CO_2H$ . Bei der Nitrirung der Zimmtsäure entsteht eine Mischung von *o*- und *p*-Nitrozimmt-

<sup>1)</sup> Barisch, Journ. f. pr. Chem. XX, 173. — Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1879, 2020. — <sup>2)</sup> Glaeser, l. c. — <sup>3)</sup> Barisch, l. c.

säure. Zu ihrer Darstellung<sup>1)</sup> trägt man 1 Thl. Zimmtsäure in 5 Thle. Salpetersäure von 48° B $\acute{e}$ ., die sich in einem mit Schnee gut gekühlten Gefäße befindet, in kleinen Antheilen ein. Hierauf gießt man die Lösung in Schnee, wodurch das Gemisch der beiden Nitrosäuren ausgefällt wird. In Lösung bleibt Nitrobenzoësäure. — Die Darstellung reiner p-Nitrozimmtsäure bietet keine Schwierigkeit, da dieselbe in Alkohol außerordentlich schwer löslich ist. Man braucht nur die gefällten Säuren so lange mit Alkohol auszukochen, bis der Rückstand den Schmelzpunkt 265° zeigt<sup>2)</sup>. Er besteht dann aus reiner p-Nitrozimmtsäure. — Die alkoholische Lösung enthält die ganze Menge der o-Säure nebst einem gewissen Antheil an p-Säure. Zur Reindarstellung der ersteren benutzt man die sehr verschiedene Löslichkeit der Aethyl ester in Alkohol. Man sättigt die alkoholische Lösung der rohen o-Nitrozimmtsäure mit Salzsäuregas und digerirt das Gemenge einige Stunden. Dann fällt man mit Wasser, filtrirt und wäscht die gefällten Ester zunächst mit schwach ammoniakalischem Wasser, um unverbundene Säure zu entfernen, dann mit reinem Wasser, trocknet bei gewöhnlicher Temperatur und krystallisirt aus möglichst wenig siedendem Alkohol um. Beim Erkalten scheidet sich die Hauptmenge des p-Esters ab. Man filtrirt, verdunstet den Alkohol im Wasserbade und nimmt den Rückstand in kaltem Aether auf. Die ätherische, vom Ungelösten abfiltrirte Lösung wird verdunstet, wobei der o-Nitrozimmtsäureester als ein allmählig erstarrendes Del zurückbleibt. Man krystallisirt ihn endlich noch aus kaltem Alkohol um und zerlegt ihn dann durch Kochen mit der theoretischen Menge in Alkohol gelösten Aetzkalis. Die aus der Lösung abgeschiedene Säure wird endlich noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Bei gut geleiteter Operation beträgt die Ausbeute an o-Säure 60 Proc. der angewandten Zimmtsäure<sup>3)</sup>.

Ganz kürzlich sind von E. L. Müller<sup>4)</sup> und von Drewsen<sup>5)</sup> weitere Erfahrungen über die Darstellung der beiden Nitrozimmtsäuren mitgetheilt worden. Müller untersuchte zunächst, welchen Einfluß die Concentration der angewandten Salpetersäure hat. Er fand, daß Säure vom specifischen Gewicht 1,40 die Zimmtsäure nicht angreift; bei Anwendung einer Säure von 1,48 specifischem Gewicht beträgt das Gemisch der beiden Nitrosäuren 124 Proc., bei Säure von 1,50 specifischem Gewicht 108 Proc. vom Gewicht der angewandten Zimmtsäure; die theoretische Ausbeute ist 130 Proc. Bei Anwendung der stärkeren Säure zeigte überdies das Auftreten von Benzaldehydgeruch beginnende Oxydation an. Trotzdem ist, wo es sich in erster Linie um die Darstellung der Orthosäure handelt, die Säure von 1,50 specifischem Gewicht vorzuziehen, weil sie relativ mehr Ortho- und weniger Parasäure liefert. Auf die Aethyl ester berechnet giebt Müller die folgenden Zahlen:

<sup>1)</sup> Weilstein und Ruhlberg, Liebig's Annalen 163, 126. In dieser Abhandlung ist die o-Nitrozimmtsäure als Metasäure bezeichnet. — <sup>2)</sup> So Weilstein und Ruhlberg. Nach neuerer Bestimmung schmilzt aber die reine p-Nitrozimmtsäure bei 285 bis 286° (s. u.) — <sup>3)</sup> Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, 2257. — <sup>4)</sup> Liebig's Annalen 212, 122. Die Angaben Müller's bedürfen offenbar der experimentellen Kritik. Trotzdem sind sie, bei der großen technischen Wichtigkeit der Sache im Folgenden ziemlich ausführlich wiedergegeben. — <sup>5)</sup> Liebig's Annalen 212, 150.

Aus 100 g roher Nitrozimmtsäure wurden erhalten:

mittelfst Salpetersäure 1,48 specif. Gew. 65 g Paraeſter und 18 g Orthoeſter;  
 „ „ 1,50 „ „ 56 g „ „ 25 g „

Berückſichtigt man die obigen Zahlen über die Ausbeute an Säuregemisch, ſo berechnet ſich weiter, daß aus 100 g Zimmtsäure erhalten werden:

mittelfst Salpetersäure 1,48 specif. Gew. 22,3 g Orthoeſter,  
 „ „ 1,50 „ „ 27,0 g Orthoeſter.

Diese Zahlen ſind übrigens abſolut auffallend niedrig und mit der obigen Angabe von Baeyer ſchwer vereinbar. Es iſt auch kaum zu begreifen, warum bei der Aetherification des Säuregemisches die Menge der erhaltenen Eſter ſo gering iſt. Uebrigens fand Müller, daß etwa ein Drittel der gebildeten Orthoeſter der Aetherification entgeht. Sie ſcheidet ſich theils gleichzeitig mit dem Orthoeſter als weißer Niederſchlag ab, theils bleibt ſie in den letzten Mutterlaugen gelöſt. Von dem Eſter kann ſie am beſten durch Schwefelkohlenſtoff, in dem ſie unlöslich iſt, getrennt werden. (Obige Zahlenangaben begreifen die im freien Zuſtande vorhandene Säure, auf Eſter berechnet, ein.)

Erwähnt ſei noch, daß nach Drewſen die Nitrirung ziemlich ſchnell ausgeführt werden darf; die Temperatur ſteigt dadurch bis 30°, was aber von keinem nachtheiligen Einfluß zu ſein ſcheint.

Die Trennung der Iſomeren läßt ſich ſehr weſentlich dadurch vereinfachen, daß man das rohe Säuregemisch gleich unmittelbar in Eſter überführt, und dieſe durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol trennt.

Die Verſeifung mit alkoholischem Kali giebt ſtark gefärbte Nebenproducte. Müller fand es zweckmäßiger, dieſelbe durch Kochen der fein gepulverten Eſter mit einer ziemlich concentrirten Sodaloſung zu bewirken. Drewſen verſeift mit einem Gemisch von gleichen Theilen concentrirter Schwefelſäure, Eiſeſſig und Waſſer; die näheren Bedingungen ſind nicht angegeben.

Auch die m-Nitrozimmtsäure iſt bekannt. Sie wurde ſynthetiſch erhalten (ſ. d.).

o-Nitrozimmtsäure iſt in Waſſer unlöslich, auch in kaltem Alkohol ſchwer löslich. Sie ſchmilzt bei 240°<sup>1)</sup> und läßt ſich zwischen Uhrgläſern nur theilweiſe ſublimiren. Von Kaliumdichromat und Schwefelſäure wird ſie zu o-Nitrobenzoëſäure oxydirt<sup>2)</sup>; Kaliumpermanganat in nicht zu großer Menge angewendet, führt ſie in o-Nitrobenzaldehyd über<sup>3)</sup>, ganz entſprechend dem Verhalten der Zimmtsäure gegen daſſelbe Reagens. — In Schwefelſäure löſt ſich die o-Nitrozimmtsäure auf; die Löſung färbt ſich beim Stehen oder durch gelindes Erwärmen blau. Die Färbung iſt ſo charakteriſtiſch, daß ſie als Reaction auf o-Nitrozimmtsäure dienen kann (Baeyer l. c.).

Das Calciumſalz,  $(C_9H_6NO_4)_2Ca + 2H_2O$ , wurde in hellgelben, in kochendem Waſſer ziemlich ſchwer löslichen Nadeln erhalten. — Das

<sup>1)</sup> Baeyer, Ber. d. deutſch. chem. Geſellſch. 1880, 2257. — <sup>2)</sup> Beilſtein und Kuhlberg, l. c. — <sup>3)</sup> Friedländer und Henriques, ibid. 1881, 2801.

Bariumsalz,  $(C_9H_6NO_4)_2Ba + 4H_2O$ , dem vorigen ähnlich, aber noch schwerer löslich in kochendem Wasser.

o-Nitrozimmtsäures Methyl,  $C_9H_6(CH_3)NO_4$ , bildet kleine, in kochendem Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln. Schmelzpunkt 72 bis 73°.

o-Nitrozimmtsäures Äthyl,  $C_9H_6(C_2H_5)NO_4$ . Die Darstellung ist oben genau beschrieben. Lange dünne Nadeln oder rhombische Krystalle. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther, sehr leicht in heißem Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt 44°. Durch wässriges Schwefelammonium wird es in Carbostryl übergeführt; durch alkoholisches in Carbostryl und Drycarbostryl (s. u.).

m-Nitrozimmtsäure wurde von R. Schiff<sup>1)</sup> mittelst der Perkin'schen Reaction synthetisch dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf m-Nitrobenzaldehyd. Sie bildet feine, hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 196 bis 197°. — Durch Drydation giebt sie m-Nitrobenzoesäure,  $C_6H_4(NO_2)COOH$ . — Das Silber Salz,  $C_9H_6AgNO_4$ , ist ein in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. — Der Äthylester,  $C_9H_6(C_2H_5)NO_4$ , krystallisirt aus Alkohol in langen weißen, bei 78 bis 79° schmelzenden Spiegein.

p-Nitrozimmtsäure. Sie wurde zuerst 1841 von Mitscherlich<sup>2)</sup> durch Nitriren der Zimmtsäure erhalten, dann von E. Kopp<sup>3)</sup> näher untersucht. Ihre Darstellung und Trennung von der o-Säure nach Beilstein und Ruhlberg ist oben näher beschrieben. Krystallisirt aus Alkohol in wohlausgebildeten, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 285 bis 286°<sup>4)</sup>. Wenn sie sich in feinen Nadeln abscheidet, so soll das ein Zeichen sein, daß sie noch mit o-Säure verunreinigt ist. — Die p-Nitrozimmtsäure ist in kochendem Wasser und selbst in kochendem Alkohol und in Äther sehr schwer löslich. In Ligroin und Schwefelkohlenstoff ist sie unlöslich. Durch Drydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure giebt sie p-Nitrobenzoesäure; bei Anwendung milderer Drydationsmittel p-Nitrobenzaldehyd.

Das Kaliumsalz der p-Nitrozimmtsäure,  $C_9H_6KNO_4$  scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in Warzen ab. — Ammoniumsalz zerfällt beim Eindampfen der Lösung in Ammoniak und freie Säure. Magnesiumsalz,  $(C_9H_6NO_4)_2Mg + 6H_2O$ , kann aus concentrirten Lösungen des Ammoniumsalzes durch Fällung erhalten werden und bildet warzige oder körnig krystallinische Massen. Das Bariumsalz,  $(C_9H_6NO_4)_2Ba + 3H_2O$ , bildet gelbliche Nadeln; das Strontiumsalz,  $(C_9H_6NO_4)_2Sr + 5H_2O$ , und das Calciumsalz,  $(C_9H_6NO_4)_2Ca + 3H_2O$ , sind dem Magnesiumsalze ähnlich. Das Quecksilbersalz,  $(C_9H_6NO_4)_2Hg$ , ist ein bräunlicher, das Silbersalz,  $C_9H_6AgNO_4$ , ein gelblich weißer Niederschlag.

p-Nitrozimmtsäures Methyl,  $C_9H_6(CH_3)NO_4$  krystallisirt aus

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1878, 1782. — <sup>2)</sup> Journ. pr. Chem. (alte Reihe) 22, 192. — <sup>3)</sup> Ibid. 41, 425. — <sup>4)</sup> Riemann und Oppermann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, 2059.

Alkohol in weißen Nadeln, welche bei  $161^{\circ}$  schmelzen, bei  $286^{\circ}$  siedend, aber schon bei  $200^{\circ}$  sublimiren <sup>1)</sup>.

p-Nitrozimmtsäures Aethyl,  $C_9H_6(C_2H_5)NO_4$ . Bildet sehr feine Nadeln; Schmelzpunkt  $138,5^{\circ}$ . Es ist in kaltem Alkohol und in Aether fast unlöslich. Wird das p-nitrozimmtsäure Aethyl bei niedrigerer Temperatur mit Salpeterschwefelsäure behandelt, so entsteht eine Verbindung, welche die Formel  $C_{11}H_{10}N_2O_6$  zu besitzen scheint, deren zweites Stickstoffatom sich jedoch nicht im Kern, sondern in der Seitenkette befindet, da sie bei der Oxydation p-Nitrobenzoesäure liefert <sup>2)</sup>.

Die drei Nitrozimmtsäuren werden durch Reduction in die entsprechenden Amidozimmtsäuren,  $C_6H_4(NH_2)CH=CH-CO_2H$ , übergeführt <sup>3)</sup>. Die o-Säure schmilzt bei  $158$  bis  $159^{\circ}$  unter Gasentwicklung; die m-Säure bei  $180$  bis  $181^{\circ}$  und die p-Säure bei  $175$  bis  $176^{\circ}$  unter Gasentwicklung. (Da sonst ganz allgemein von isomeren Biderivaten des Benzols die p-Verbindungen am höchsten schmelzen, so ist das auffallend. Allerdings handelt es sich wohl auch nicht um einfache Schmelzung, da ja Gasentwicklung, also Zersetzung dabei stattfindet.) — Die o-Amidozimmtsäure spaltet durch Erhitzen mit Salzsäure Wasser ab und verwandelt sich dadurch in

Carbolstyril,  $C_9H_7NO$ . Noch leichter findet dieser Vorgang bei der Acetyl-o-Amidozimmtsäure statt, welche durch bloßes Erhitzen für sich allein Carbolstyril liefert. Das Carbolstyril wurde daher bis vor Kurzem als das innere Anhydrid der o-Amidozimmtsäure betrachtet, ist aber mit größerer Wahrscheinlichkeit ein Dyrchinolin (s. o. S. 982). — Das Carbolstyril ist von Chiozza <sup>4)</sup> entdeckt worden, der es durch Reduction der o-Nitrozimmtsäure mit Schwefelammonium erhielt. Zu seiner Darstellung kann auch der Aethylester der o-Nitrozimmtsäure benutzt werden. Es krystallisirt aus Alkohol in großen Prismen und schmilzt bei  $200^{\circ}$ . Mit starken Basen bildet es unbeständige, schon durch Kohlensäure zersetzbare Verbindungen. Durch Schmelzen mit Alkali wird etwas Indol gebildet; durch Oxydation mit Kaliumpermanganat Isatin. — Wird das o-nitrozimmtsäure Aethyl, statt mit wässrigem, mit alkoholischem Schwefelammonium reducirt, so entsteht statt des Carbolstyrils Dyr-carbolstyril,  $C_9H_7NO_2$  <sup>5)</sup>. Es ist dem Carbolstyril ähnlich, schmilzt bei  $190,5^{\circ}$  und sublimirt in feinen Nadeln. Es ist eine starke einbasische Säure. Durch Reductionsmittel geht es in Carbolstyril über.

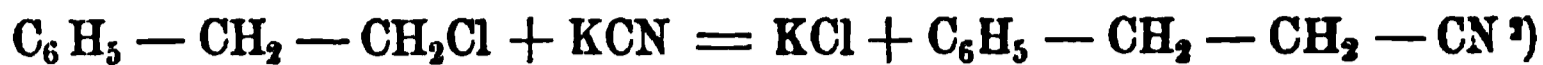
Hydrozimmtsäure, Phenylpropionsäure,  $C_6H_5-CH_2-CH_2-CO_2H$ , entsteht aus der Zimmtsäure direct durch Anlagerung von 2 At. Wasserstoff



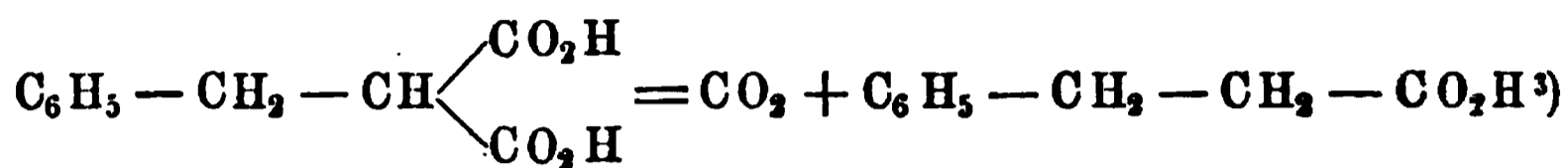
Sie wurde zuerst von Erlenmeyer und Alexejeff <sup>6)</sup> durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Zimmtsäure erhalten. Die

<sup>1)</sup> E. Rupp l. c. — <sup>2)</sup> Friedländer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 2575. — <sup>3)</sup> Tiemann und Oppermann l. c. — <sup>4)</sup> Liebig's Annalen 83, 118. — <sup>5)</sup> Friedländer und Ostermaier, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 1916. — <sup>6)</sup> Liebig's Annalen 121, 375; Jahresber. d. Chem. 1863, 352.

Reduction kann auch durch Jodwasserstoff bewirkt werden <sup>1)</sup>. Die Hydrozimmtsäure ist auch auf verschiedenen Wegen synthetisch erhalten worden. Das Nitril bildet sich durch die Umsetzung von Phenyläthylchlorid und Cyankalium:



Es kann durch Verseifung in die Säure übergeführt werden. Ferner entsteht Hydrozimmtsäure beim Erhitzen von Benzylmalonsäure auf 180°



und ihr Ester, neben dem der Dibenzylessigsäure beim Erhitzen von Natriumacetessigesther mit Benzylchlorid <sup>4)</sup>. Der Benzylester der Hydrozimmtsäure bildet sich durch die Einwirkung von Natrium auf essigsaures Benzyl <sup>5)</sup>. Endlich tritt die Hydrozimmtsäure unter gewissen Umständen bei der Fäulniß und Gährung der Eiweißkörper auf <sup>6)</sup>.

Zur Darstellung scheint sich am besten die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Zimmtsäure zu eignen. 1 Thl. Zimmtsäure, 4 Thle. Jodwasserstoffsäure, Siedepunkt 127°, und  $\frac{1}{3}$  Thl. rother Phosphor werden eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die aus dem Reactionsproduct isolirte Säure wird destillirt und das bei 280° übergehende (über 90 Proc. der angewandten Zimmtsäure) für sich aufgefangen <sup>7)</sup>.

Die Hydrozimmtsäure scheidet sich aus Wasser in dünnen, langen Nadeln, aus Alkohol in compacteren Krystallen ab. Sie schmilzt bei 47° und siedet bei 280° (corr.) ohne Zersetzung. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich leicht. Sie löst sich in 168 Thln. Wasser von 20°, viel mehr in heißem Wasser, Alkohol, Aether. Durch Oxydation wird sie in Benzoësäure übergeführt. Beim Schmelzen mit Aetznatron giebt sie Benzol; im Organismus geht sie in Hippursäure über.

Die Salze und Ester der Hydrozimmtsäure sind hauptsächlich von Erlenneyer <sup>8)</sup> untersucht worden.

**Kaliumsalz**,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{KO}_2$ , bildet breite, glänzende, sehr leicht lösliche Nadeln.

**Bariumsalz**,  $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Breite, ziemlich leicht lösliche Nadeln.

**Calciumsalz**,  $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallisirt aus Wasser in breiten, glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln; bei langsamer Abscheidung bildet es fast rechtwinkelige große Tafeln.

**Zinksalz**,  $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Zn}$ . Perlmutterglänzende Blättchen.

<sup>1)</sup> Popoff, Jahresber. d. Chem. 1865, 341. — <sup>2)</sup> Fittig und Rieszow, Liebig's Annalen 156, 245. — <sup>3)</sup> Conrad, ibid. 204, 174. — <sup>4)</sup> Seesemann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1873, 1086; 1877, 758. — <sup>5)</sup> Conrad und Hodgkinson, Liebig's Annalen 193, 298. — <sup>6)</sup> Salkowski, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1879, 107, 648; Städly, Journ. f. pr. Chem. 24, 17. — <sup>7)</sup> Gabriel und Zimmermann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, 1680. — <sup>8)</sup> Liebig's Annalen 137, 332.



Bleisalz,  $(C_9H_9O_2)_2Pb + H_2O$ , durch Fällen von essigsaurem Blei mit zimmtsäurem Kalium erhalten und umkrystallisirt. Feine verfilzte Nadeln, die in kochendem Wasser zuerst harzartig schmelzen und sich dann auflösen.

Kupfersalz,  $(C_9H_9O_2)_2Cu$ , wird durch Fällen als blaugrünes, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver erhalten.

Silbersalz,  $C_9H_9AgO_2$ . Kann durch doppelte Zersetzung oder durch Kochen von Silbercarbonat mit Wasser und Hydrozimmtsäure erhalten werden. Es krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen, perlmutterglänzenden, gegen Licht ziemlich empfindlichen Blättchen.

Hydrozimmtsäures Methyl,  $C_9H_9(CH_3)O_2$ . Durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Hydrozimmtsäure erhalten. Es ist ein bei 238 bis 239° (corr.) siedendes Del.

Hydrozimmtsäures Aethyl,  $C_9H_9(C_2H_5)O_2$ . Dem vorigen ähnlich. Siedepunkt 248° (corr.).

Hydrozimmtsäures Isoamyl,  $C_9H_9(C_3H_{11})O_2$ . Siedet bei 291 bis 293° (corr.).

Hydrozimmtsäures Benzyl,  $C_9H_9(C_7H_7)O_2$ . Diese Verbindung wurde synthetisch erhalten durch Einwirkung von Natrium auf essigsaures Benzyl (s. o.). Es ist ein zwischen 290 und 300° siedendes Del, welches von Alkalien nur sehr schwer zerlegt wird. Beim Erhitzen mit Natrium zerfällt es in Toluol und Zimmtsäure.

Hydrozimmtsäurenitril,  $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CN$ , ist im ätherischen Del von Nasturcium officinale (Brunnenkresse) enthalten<sup>1)</sup>. Synthetisch entsteht es durch Behandlung von Phenyläthylchlorid mit alkoholischem Cyankalium (s. o.). — Es ist ein nicht nach Kresse riechendes Del, welches bei 261° (corr.) siedet. Specif. Gew. 1,0014. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es leicht verseift.

Chlorhydrozimmtsäure (Phenyl- $\beta$ -Chlorpropionsäure),  $C_6H_5 - CHCl - CH_2 - CO_2H$ , erhielt Glaeser<sup>2)</sup> durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf eine concentrirte wässrige Lösung von  $\beta$ -Phenylmilchsäure,  $C_6H_5 - CH(OH) - CH_2 - CO_2H$ ; Erlenmeyer<sup>3)</sup> beobachtete ihre Bildung nach zweijährigem Stehen einer mit Salzsäuregas gesättigten Lösung von Zimmtsäure in Essigsäure. Krystallisirt in Blättchen. Schmelzpunkt 126°. Beim Erhitzen zerfällt sie in Salzsäure und Zimmtsäure; durch die Einwirkung von Natriumcarbonat schon in der Kälte in Kohlensäure, Salzsäure und Styrol,  $C_6H_5 - CH = CH_2$ .

Dichlorhydrozimmtsäure (Phenylbichlorpropionsäure),  $C_6H_5 - CHCl - CHCl - CO_2H$ <sup>4)</sup>, entsteht durch Einwirkung von rauchender Salzsäure

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1874, 520. — <sup>2)</sup> Siebig's Annalen 147, 95. — <sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 1867. — <sup>4)</sup> Glaeser, Erlenmeyer l. c.; Erlenmeyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 2159.

auf Phenylchlormilchsäure,  $C_6H_5 - CH(OH) - CHCl - CO_2H$ , oder beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Zimmtsäure in Schwefelkohlenstoff. — Blättchen vom Schmelzpunkt 162 bis 164°.

Bromhydrozimmtsäure ist in zwei Modificationen bekannt.

1.  $\alpha$ -Phenylbrompropionsäure (könnte auch als Phenyl- $\beta$ -Brompropionsäure bezeichnet werden),  $C_6H_5 - CHBr - CH_2 - CO_2H$ , erhielt Glaser (l. c.), entsprechend der Chlorhydrozimmtsäure, durch Behandeln von  $\beta$ -Phenylmilchsäure,  $C_6H_5 - CH(OH) - CH_2 - CO_2H$ , mit rauchender Bromwasserstoffsäure. Sie kann ferner erhalten werden durch Vereinigung von Zimmtsäure mit Bromwasserstoffsäure, und zwar schon durch mehrtägiges Stehen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure<sup>1)</sup>, oder durch Erwärmen mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig<sup>2)</sup>. Sie krystallisiert in Blättchen oder monoklinen Krystallen und schmilzt bei 137°. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich, in kaltem Schwefelkohlenstoff schwer. Schon bei schwachem Erwärmen zerfällt sie wieder in Bromwasserstoff und Zimmtsäure. Durch Kochen mit Wasser giebt sie Bromwasserstoff, Zimmtsäure und Phenylmilchsäure, daneben etwas Kohlensäure und Styrol.

2.  $p$ -Bromhydrozimmtsäure,  $C_6H_4Br - CH_2 - CH_2 - CO_2H$  wurde durch Einwirkung von Brom auf Hydrozimmtsäure erhalten, und zwar trocken oder in wässriger Lösung<sup>3)</sup>. Ferner auch aus der  $p$ -Nitrohydrozimmtsäure durch Amidiren, Ueberführung in die Diazosäure und Zersetzung der letzteren durch Bromwasserstoffsäure<sup>4)</sup>. — Die Säure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in glatten dünnen Nadeln. Sie schmilzt bei 136° und siedet unter einem Druck von 30 mm bei 250°. Sie löst sich wenig selbst in kochendem Wasser, leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff. Durch Oxydation giebt sie  $p$ -Brombenzoesäure. — Das Bariumsalz,  $(C_9H_8BrO_2)_2Ba$  (bei 100° getrocknet), krystallisiert beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum in kleinen, aus mikroskopischen Prismen bestehenden Warzen. — Das Silber-  
salz,  $C_9H_8AgBrO_2$ , ist ein amorpher, käsiger Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser etwas löst und sich beim Erkalten in Flocken abscheidet.

Dibromhydrozimmtsäuren. Auch diese sind in zwei Modificationen bekannt.

1. Phenylbrompropionsäure, Zimmtsäurebromid,  $C_6H_5 - CHBr - CHBr - CO_2H$ , ist das directe Additionsproduct von Zimmtsäure und Brom. Die Vereinigung findet ohne Weiteres bei gewöhnlicher Temperatur statt. Auf diesem Wege wurde die Säure zuerst von A. Schmitt<sup>5)</sup> erhalten. Glaser<sup>6)</sup> stellte sie dar durch Erwärmen von Phenylbrommilchsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure. — Zur Darstellung des Bromides läßt

1) Fittig und Winder, Liebig's Annalen 195, 131. — 2) Anschütz und Rinkutt, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1878, 1221. — 3) Glaser, Liebig's Annalen 143, 341; Gabriel und Zimmermann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, 1683. — 4) Buchanan und Glaser, Jahresber. d. Chem. 1869, 581. — 5) Liebig's Annalen 121, 319. — 6) Ibid. 147, 91.

man in eine Auflösung von Zimmtsäure in Schwefelkohlenstoff langsam und unter Umschütteln die berechnete Menge Brom, gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, einfließen. Es ist in Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich und scheidet sich daher nach seiner Bildung aus. Zur Reinigung braucht es nur mit Schwefelkohlenstoff gewaschen zu werden<sup>1)</sup>. Die Phenylbrompropionsäure bildet Blättchen oder monokline Krystalle. Sie schmilzt bei 195°. Durch Natriumamalgam und Wasser wird sie in Hydrozimmtsäure verwandelt. Durch Kochen mit Wasser zerfällt sie in Zimmtsäure, Phenylbrommilchsäure, Kohlensäure und  $\beta$ -Bromstyrol,  $C_6H_5 - CBr = CH_2$ . Sodalösung bewirkt dieselbe Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur; dieselbe wird aber merkwürdigerweise durch die Gegenwart von überschüssiger Soda verzögert<sup>2)</sup>.

Das Natriumsalz,  $C_9H_7Br_2NaO_4$ , ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. — Bariumsalz,  $(C_9H_7Br_2O_4)_2Ba$  (über Schwefelsäure getrocknet), wird erhalten durch Neutralisiren der alkoholischen Lösung der Säure mit Barytwasser (Bariumcarbonat wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein und beim Erwärmen zersetzt sich die Säure). — Krystallisirt beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung in rechtwinkligen mikroskopischen Platten. Es ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Methylester,  $C_9H_7Br_2(CH_3)O_4$ , erhielten Anschütz und Rinnkutt<sup>3)</sup> durch Addition von Brom zu zimmtsäurem Methyl. Wird aus Aether in monoklinen Krystallen erhalten. Schmelzpunkt 117°.

Aethylester,  $C_9H_7Br_2(C_2H_5)O_4$ , erhalten analog dem vorigen und demselben ähnlich. Schmelzpunkt 69°<sup>3)</sup>.

Propylester,  $C_9H_7Br_2(C_3H_7)O_4$ . Aus zimmtsäurem Propyl und Brom erhalten. Schmilzt bei 23°, bleibt aber leicht flüssig<sup>3)</sup>.

2. Dibromhydrozimmtsäure,  $C_9H_8Br_2O_2$ , bildet sich bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf Hydrozimmtsäure<sup>4)</sup>. Es ist eine schmierige, in Alkohol sehr leicht lösliche Krystallmasse. Ihre Constitution, bezw. die Stellung des Broms im Molekül ist nicht bekannt.

Phenyltribrompropionsäuren<sup>5)</sup>. Die beiden isomeren Bromzimmtsäuren verbinden sich, wie die Zimmtsäure, selbst mit Brom und geben dadurch zwei isomere dreifach gebromte Säuren:



Wie bei den beiden Bromzimmtsäuren, so ist es auch hier fraglich, welche der beiden Formeln der einen und welche der anderen der Isomeren zuzuschreiben ist.

1.  $\alpha$ -Phenyltribrompropionsäure entsteht aus  $\alpha$ -Bromzimmtsäure. Krystallisirt aus wässrigem Alkohol in kleinen flachen Nadeln. Schmelzpunkt 132°. Durch Kochen mit Wasser zersetzt.

1) Fittig und Binder, Liebig's Annalen 195, 140. — 2) Fittig und Raft, ibid. 206, 33. — 3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1878, 1220; 1879, 538. — 4) Glaeser, Liebig's Annalen 143, 343. — 5) Ibid. 335.

2.  $\beta$ -Phenyltribrompropionsäure, aus  $\beta$ -Bromzimmtsäure erhalten. Sie wird aus der alkoholischen Lösung ölig abgeschieden und erstarrt schwierig. Schmelzpunkt 45 bis 48°. Sie wird wie die  $\alpha$ -Säure durch Kochen mit Wasser zersetzt.

Phenylchlorbrompropionsäure,  $C_6H_5ClBrO_2$ <sup>1)</sup>, entsteht aus Phenylchlormilchsäure durch rauchende Bromwasserstoffsäure, oder umgekehrt aus Phenylbrommilchsäure und rauchender Chlormwasserstoffsäure. Sie bildet rhombische Blättchen, schmilzt bei 180° und sublimirt leicht, schon bei 160°. — Nach einer kürzlich publicirten Notiz von Erlenmeyer<sup>2)</sup> sind die beiden in angegebener Weise dargestellten Säuren verschieden.

Phenyljodpropionsäure,  $C_6H_5 - CHJ - CH_2 - CO_2H$ , entsteht sowohl aus  $\beta$ -Phenylmilchsäure,  $C_6H_5 - CH(OH) - CH_2 - CO_2H$ , als aus Zimmtsäure durch Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure<sup>3)</sup>. Im ersten Falle wird OH durch J ersetzt, im zweiten HJ addirt. — Sie bildet kleine Krystalle, welche unter Zersetzung bei 120° schmelzen. Mit Wasser zerfällt sie in Jodwasserstoff und Zimmtsäure.

Nitrohydrozimmtsäuren,  $C_6H_4(NO_2) - CH_2 - CH_2 - CO_2H$ . Durch Nitriren der Hydrozimmtsäure wird ein Gemisch der *o*- und *p*-Säure gebildet, aus welchem die letztere rein erhalten werden kann, die erstere aber nicht. Diese ist aber auf einem Umwege bereitet worden.

*o*-Nitrohydrozimmtsäure<sup>4)</sup>. Dinitrohydrozimmtsäure (s. u.) wird durch Reduction in Amidonitrohydrozimmtsäure,  $C_6H_3(NH_2)(NO_2) - CH_2 - CH_2 - CO_2H$ , übergeführt, aus dieser durch salpetrige Säure die Diazoverbindung bereitet und letztere durch Alkohol zersetzt. Die *o*-Nitrosäure wird aus Wasser in kleinen gelben, bei 113° schmelzenden Krystallen erhalten. Sie giebt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure Carbostryl. — Ihr Silber Salz,  $C_9H_8AgNO_4$ , bildet mikroskopische, in kochendem Wasser lösliche Blättchen. — Der Methyl ester,  $C_9H_8(C_2H_5)NO_4$ , scheint durch Einwirkung von Alkohol auf die Säure zu entstehen. Er ist eine ölige Flüssigkeit.

*m*-Nitrohydrozimmtsäure<sup>5)</sup> wurde aus der bei 145° schmelzenden Nitroamidohydrozimmtsäure (s. u.) erhalten durch Eliminirung der Amidogruppe mittelst Diazotirung (Einwirkung von Methylnitrit). Sie krystallisirt aus kochender Salzsäure in zolllangen Nadeln und kann auch aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden. In Eisessig oder Aether löst sie sich leicht, weniger in Alkohol und Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser. Schmelzpunkt 117 bis 118°.

*p*-Nitrohydrozimmtsäure<sup>6)</sup>. Sie wird aus dem durch Nitriren der Hydrozimmtsäure mittelst Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,5 er-

<sup>1)</sup> Glaeser, Liebig's Annalen 147, 92. — <sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1882, 2159. — <sup>3)</sup> Glaeser l. c. S. 97. Fittig und Binder l. c. S. 133. — <sup>4)</sup> Gabriel und Zimmermann, ibid. 1880, 1680. — <sup>5)</sup> Gabriel und Steudemann, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1882, 842. — <sup>6)</sup> Buchanan und Glaeser, Jahresber. d. Chem. 1869, 581. Weilstein und Ruhlberg, Liebig's Annalen 163, 132.

haltenen Gemisch durch wiederholtes Auskochen mit wenig Wasser und Umkrystallisiren des Ungelösten aus kochendem Wasser frei von o-Säure erhalten. Fast unlöslich in kaltem Wasser; sehr schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff löslich. Krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen flachen Nadeln. Schmelzpunkt 163 bis 164°. — Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt sie zu p-Nitrobenzoesäure. — Das Calciumsalz,  $(C_9H_8NO_4)_2Ca + 2H_2O$ , bildet mikroskopische Krystallnadeln. — Das Bariumsalz,  $(C_9H_8NO_4)_2Ba + 2H_2O$ , sehr kleine, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln. — Der Methyl ester,  $C_9H_8(C_2H_5)NO_4$ , kleine, flache rhombische Krystalle<sup>1)</sup>. Schmelzpunkt 33 bis 34°. In kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich.

Dinitrohydrozimmtsäure,  $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2 - CH_2 - CO_2H$ <sup>2)</sup>. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure auf Hydrozimmtsäure erhalten. Krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, die in kochendem Wasser, Aether, Eisessig und Alkohol löslich sind, weniger gut in Benzol und Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt 126,5°. — Der Methyl ester,  $C_9H_7(C_2H_5)N_2O_6$ , bildet lange, bei 32° schmelzende Nadeln.

Bromnitrohydrozimmtsäuren. Beim Nitriren von p-Bromhydrozimmtsäure entstehen zwei isomere Säuren, welche in Form des Bariumsalzes getrennt werden<sup>3)</sup>.

1.  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{Br} \cdot \overset{3}{NO_2} \cdot \overset{4}{CH_2} - CH_2 - CO_2H$ . Diese wurde auch aus der entsprechenden Nitroamidofäure erhalten durch Austausch der Amidgruppe gegen Brom (mittels Diazotirung). Sie bildet gelbliche, flache Krystalle, welche bei 141 bis 142° schmelzen. Das Bariumsalz ist sehr schwer löslich. Durch Reduction giebt sie Bromhydrocarbonsäure.

2.  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{Br} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{4}{CH_2} - CH_2 - CO_2H$ . Schmelzpunkt 90 bis 95°. Ihr Bariumsalz ist bedeutend leichter löslich als das der Isomeren; dagegen bildet sie ein schwer lösliches, in langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirendes Calciumsalz. Durch Reduction giebt sie die entsprechende Amidofäure.

o-Nitrophenyldibrompropionsäure, o-Nitrozimmtsäuredibromid,  $C_6H_4(NO_2) - CHBr - CHBr - CO_2H$ , wurde von Baeyer<sup>4)</sup> dargestellt. Die o-Nitrozimmtsäure verbindet sich mit Brom unter ähnlichen Bedingungen wie die Zimmtsäure: durch Einwirkung von flüssigem Brom oder von Bromdämpfen. Merkwürdigerweise verhindert das Sonnenlicht die Aufnahme der Bromdämpfe. — Die Säure krystallisirt aus Benzol in farblosen, kurzen Nadeln, aus heißem Wasser in Blättchen. Gegen 180° schmilzt sie unter Zersetzung und Bildung von Spuren Indigblaus. Auch durch längeres

1) Gaushofer, Jahresber. d. Chem. 1879, 708. — 2) Gabriel und Zimmermann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1879, 600; 1880, 1680. — 3) Ibid. l. c. — 4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, 2257.

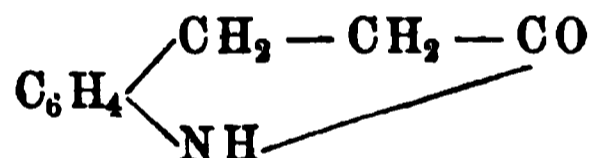
Kochen mit Wasser wird sie zerlegt. Sie ist in heißem Wasser ziemlich reichlich, in kaltem fast gar nicht löslich. — Durch längeres Stehen oder Erwärmen mit Natronlauge wird sie zuerst in *o*-Nitrophenylpropionsäure, dann in Indiu verwandelt. Beim Erhitzen einer wässerigen Lösung mit wenig Natronlauge, mit Soda oder Bariumcarbonat wird gleichzeitig etwas krystallisiertes Indigblau gebildet; erhitzt man die Säure mit Natronlauge und Zinkstaub, so entsteht Indol.

Der Methyl ester der *o*-Nitrophenyldibrompropionsäure schmilzt bei 98 bis 99°. Den Methyl ester,  $C_9H_6Br_2(C_2H_5)NO_4$ , stellte Baeyer durch Aetherification der Säure dar; E. L. Müller<sup>1)</sup> durch Addition von Brom zu dem Nitrozimmtsäureester. Ersterer giebt den Schmelzpunkt zu 110 bis 111°, letzterer zu 71° an.

*p*-Nitrophenyldibrompropionsäure. Den Methyl ester,  $C_9H_6Br_2(C_2H_5)NO_4$ , stellte E. L. Müller<sup>1)</sup> dar durch Vereinigung des *p*-Nitrozimmtsäureesters mit Brom. Lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Schmelzpunkt 110 bis 111°<sup>2)</sup>.

Amidohydrozimmtsäuren. Auch hier sind mehrere Isomeren vorhanden, und zwar erstens die drei im Kern substituirten Säuren und außerdem die beiden, welche die Amidgruppe in der Seitenkette enthalten.

1. *o*-Amidohydrozimmtsäure, (1,2)  $C_6H_4(NH_2) - CH_2 - CH_2 - CO_2H$ . Diese Säure ist nicht im freien Zustande bekannt, da sie sich bei ihrer Bildung sogleich in Wasser und Hydrocarbostyril spaltet. Letzteres wird daher als ihr inneres Anhydrid betrachtet:



Das Hydrocarbostyril wurde von Buchanan und Glaser<sup>3)</sup> unmittelbar erhalten bei der Reduction der *o*-Nitrohydrozimmtsäure mittelst Zinn und Salzsäure. Es krystallisirt aus Alkohol in Prismen. In Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Auch in concentrirter warmer Salzsäure löst es sich auf. Es schmilzt bei 160° und destillirt unzerlegt. Durch successive Behandlung mit Phosphororychlorid und Jodwasserstoff geht es in Chinolin über (s. S. 626).

2. *m*-Amidohydrozimmtsäure<sup>4)</sup>, (1,3)  $C_6H_4(NH_2) - CH_2 - CH_2 - COOH$ , entsteht durch Reduction der *m*-Nitrohydrozimmtsäure mittelst Zinn und Salzsäure. Das zunächst gebildete Chlorhydrat,  $C_9N_{11}NO_2 \cdot HCl$  wird durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge zerlegt. Die Säure wird aus warmem Wasser in Krystallen von octaëdrischem Habitus abgeschieden, die sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Wasser lösen. Schmelzpunkt 84 bis 85°.

1) Liebig's Annalen 212, 130. — 2) Das ist genau der von Baeyer für den isomeren Orthoester (s. o.) angegebene Schmelzpunkt! — 3) l. c. — 4) Gabriel und Steudemann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 842.

3. *p*-Amidohydrozimmtsäure, (1,4)  $C_6H_4(NH_2)CH_2 - CH_2 - CO_2H$ , von Buchanan und Glaser<sup>1)</sup> durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure erhalten. Schmilzt bei 131°. Bildet mit Basen sehr unbeständige, mit Säuren gut krystallisirende Verbindungen. Sie giebt ferner ein in langen, flachen Nadeln krystallisirendes Acetylderivat,  $C_6H_4(NH.C_2H_3O).CH_2 - CH_2 - COOH$ , vom Schmelzpunkt 143°.

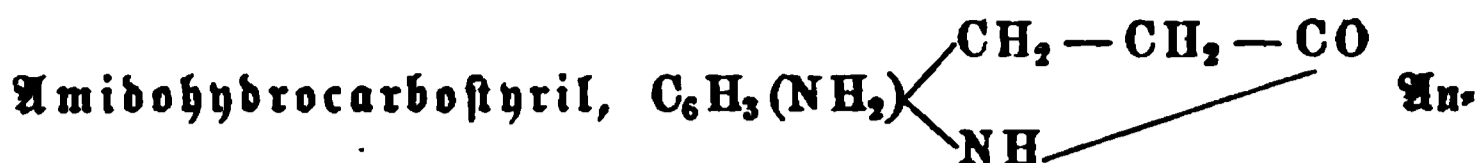
4. Phenylamidopropionsäure,  $C_6H_5 - CH(NH_2) - CH_2 - CO_2H$ <sup>2)</sup>, entsteht durch Zersetzung der  $\alpha$ -Phenylbrompropionsäure (s. o.) durch concentrirtes wässeriges Ammoniak. Sie wird aus Wasser in großen monoklinen Krystallen erhalten, welche bei 121° schmelzen. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leicht in heißem und in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Durch Kochen mit Salzsäure zerfällt sie in Zimmtsäure und Ammoniak. Mit Salzsäure bildet sie eine krystallinische Verbindung. — Durch Schwefelsäure wird sie in das lactonartige Anhydrid  $C_9H_9NO$  verwandelt, welches kleine, bei 146 bis 147° schmelzende Krystalle bildet.

5. Die isomere Phenylamidopropionsäure, offenbar  $C_6H_5 - CH_2 - CH(NH_2) - CO_2H$ , findet sich in kleiner Menge neben Asparagin in den etiolirten Keimlingen von *Lupinus luteus*, und soll auch bei der Zersetzung von Albumin durch Baryt oder durch Zinnchlorür gebildet werden<sup>3)</sup>. Sie schmilzt gegen 250° unter Zersetzung und krystallisirt wasserfrei in Blättchen oder wasserhaltig in Nadeln. Sie verbindet sich mit Säuren und Basen. Durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird sie zu Benzoesäure oxydirt. ●

Nitroamidohydrozimmtsäure,  $C_6H_3(NO_2)(NH_2) - CH_2 - CH_2 - CO_2H$ , durch Reduction der Dinitrohydrozimmtsäure mittelst Schwefelammonium erhalten<sup>4)</sup>. Krystallisirt aus Wasser in breiten Platten oder flachen Nadeln von der Farbe des Kaliumdichromates. Schmelzpunkt 137 bis 139°. In warmem Alkohol, Aether und Eisessig ziemlich leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Nitroamidohydrozimmtsäure,  $C_6H_4.NH_2 - NO_2.CH_2 - CH_2 - COOH$ <sup>5)</sup>. Das Acetylderivat dieser Säure entsteht durch Nitriren der *p*-Acetylamidohydrozimmtsäure; die Säure wird daraus durch Erhitzen mit Salzsäure abgeschieden. Sie kann aus heißem Wasser umkrystallisirt werden, löst sich in Aether, Eisessig und warmem Alkohol, schwierig in Benzol, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt 145°. Sie hat kaum basische Eigenschaften. — Das Acetylderivat,  $C_6H_4(NH.C_2H_3O) - CH_2 - CH_2 - COOH$ , schmilzt bei 174°.

<sup>1)</sup> L. c. S. auch Gabriel und Steudemann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 842. — <sup>2)</sup> Fittig und Posen, Liebig's Annalen 195, 143; 200, 97. Fittig formulirt die Säure  $C_6H_5 - CH_2 - CH(NH_2) - CO_2H$ . — <sup>3)</sup> Schulze und Barbieri, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1879, 1924; 1881, 1785. — <sup>4)</sup> Gabriel und Zimmermann l. c. — <sup>5)</sup> Gabriel und Steudemann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 842.

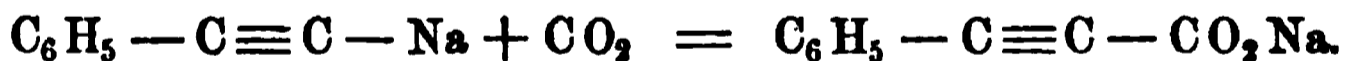


hydrid der Diamidohydrozimmtsäure. Wird Dinitrohydrozimmtsäure, statt mit Schwefelammonium, mit Zinn und Salzsäure behandelt, so werden beide Nitrogruppen amidirt, es findet aber sogleich Wasserabspaltung statt zwischen der kohlenstoffhaltigen Seitenkette und der zu ihr in Orthostellung befindlichen Amidgruppe<sup>1)</sup>. Das so gebildete Amidohydrocarbostryl krystallisirt aus Wasser in farblosen, langen Nadeln oder in dicken Prismen, welche in kochendem Wasser und warmem Alkohol leicht löslich sind, in Aether weniger, in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Schmelzpunkt 211°. — Von kochenden Alkalien wird es nicht alterirt. Mit Salzsäure giebt es eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung  $C_9H_{10}N_2O \cdot HCl$ .

**Phenylpropionsäure**,  $C_6H_5 - C \equiv C - CO_2H$ . Diese zweifach ungesättigte Säure wurde von Glaeser<sup>2)</sup> entdeckt, der sie zuerst synthetisch durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf  $\beta$ -Bromstyrol, dann aber auch sogleich durch Kochen der  $\alpha$ -Bromzimmtsäure mit alkoholischem Kali erhielt. Die erste Reaction, welche an sich schwer verständlich ist, erklärt sich durch eine Kette sehr merkwürdiger, gleichfalls von Glaeser ermittelter Thatsachen. In naher Beziehung zum Bromstyrol steht das Phenylacetylen, welches sich aus diesem jedenfalls durch Abspaltung von Bromwasserstoff bilden kann:

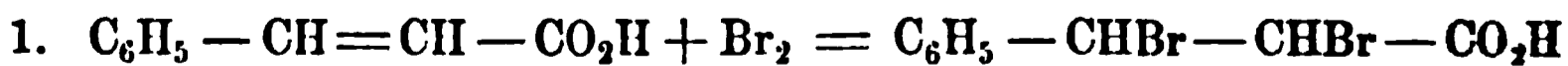


Das Phenylacetylen nun besitzt die Eigenthümlichkeit aller acetylenartigen Verbindungen, das Wasserstoffatom der Acetylengruppe  $-C \equiv CH$  gegen Metalle austauschen zu können; durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Phenylacetylen entsteht direct die Natriumverbindung  $C_6H_5 - C \equiv CNa$ . Aus dieser aber wird, wie Glaeser gefunden hat, durch Behandlung mit Kohlensäure ganz direct phenylpropionsaures Natrium gebildet:



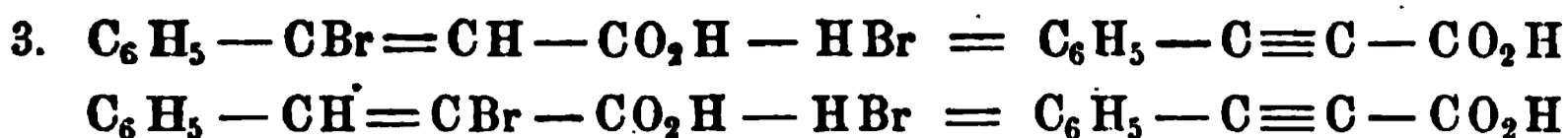
Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß bei der Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf  $\beta$ -Bromstyrol zunächst durch Abspaltung von Bromwasserstoff Phenylacetylen gebildet wird, welches dann weiter in die Natriumverbindung und schließlich in Phenylpropionsäure übergeführt wird.

Die zweite Bildungsweise ist das letzte Glied einer Reihe von Reactionen, welche von der Zimmtsäure zur Phenylpropionsäure führen und sich in folgender Weise formuliren:



<sup>1)</sup> Gabriel und Zimmermann l. c. — <sup>2)</sup> Liebig's Annalen 154, 139.





Wie diese Gleichungen zeigen, kann Phenylpropionsäure nicht nur durch Abspaltung von HBr aus der  $\alpha$ -Bromzimmtsäure entstehen, sondern auf gleiche Weise auch aus der isomeren  $\beta$ -Säure, und in der That ist diese Bildungsweise beobachtet worden <sup>1)</sup>.

Zur Darstellung der Phenylpropionsäure würde man also zunächst das Dibromid der Zimmtsäure bereiten und dann dieses durch energische Behandlung mit alkoholischem Kali, unbekümmert um die isomeren Säuren, welche als Zwischenproduct entstehen, unmittelbar in Phenylpropionsäure überführen. Doch wird die Umwandlung nur bei kräftiger Einwirkung des Reagens perfect <sup>2)</sup>.

Die Phenylpropionsäure krystallisirt aus Wasser oder Schwefelkohlenstoff in langen Nadeln. Sie schmilzt bei 136 bis 137° und sublimirt schon bei derselben Temperatur. Unter Wasser schmilzt sie bei etwa 80° zu einem farblosen Del, das sich bei weiterem Erwärmen auflöst. Die heiße wässrige Lösung wird beim Erkalten milchig getrübt und erfüllt sich dann mit blendend weißen Nadeln der Säure. Dieselben sind in Aether, und namentlich in Alkohol sehr leicht löslich. — Die Phenylpropionsäure zeigt vor allem den Charakter einer ungesättigten Verbindung. Mit Natriumamalgam und Wasser giebt sie unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff Hydrozimmtsäure; ebenso verbindet sie sich direct mit 4 Atomen Brom. — Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird Benzoesäure gebildet. — Die Phenylpropionsäure spaltet sehr leicht Kohlensäure ab unter Bildung von Phenylacetylen:



Diese Zersetzung beginnt schon beim bloßen Kochen der Säure oder ihrer Salze mit Wasser; sie wird vollständig beim Erhitzen der Säure mit Wasser auf 120° und kann leicht auch durch Erhitzen des Bariumsalzes bewirkt werden.

Phenylpropionsaures Ammonium krystallisirt in farblosen unregelmäßig gekreuzten Prismen.

Phenylpropionsaures Kalium,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{KO}_2$  (bei 100° getrocknet). Es ist in Wasser sehr löslich und bleibt beim Abdampfen der Lösung als weißes krystallinisches Pulver zurück.

Phenylpropionsaures Barium,  $(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ba}$ , krystallisirt je nach den Umständen mit verschiedenem Wassergehalt. Wird die wässrige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunstet, so scheiden sich breite, zu Büscheln vereinigte Nadeln von der Formel  $(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$  aus; bei niedrigerer Temperatur dagegen Blätter der Formel  $(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Beim langsamen Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung krystallisirt es in quadratischen Tafeln von der Zusammensetzung  $(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ba} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , während das wasserfreie Salz in feinen Nadeln durch Kochen eines der wasserhaltigen Salze

<sup>1)</sup> Barisch, Journ. prakt. Chem. 20, 180. — <sup>2)</sup> Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, 2258.

mit starkem Alkohol erhalten wird. Das Salz beginnt schon bei  $115^{\circ}$  sich zu zersetzen unter Bildung von Phenylacetylen.

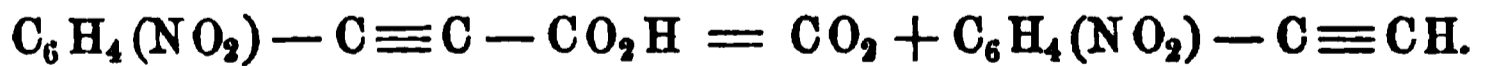
Phenylpropionsäures Kupfer,  $(C_9H_5O_2)_2Cu + 4H_2O$ , wird durch Fällung dargestellt und aus Wasser umkrystallisirt. Es bildet kleine, blaue, rhombische Blättchen. Bei  $80$  bis  $90^{\circ}$  werden sie grün unter Wasser- verlust; gleichzeitig beginnen sie aber schon sich zu zersetzen unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Phenylacetylen.

Phenylpropionsäures Silber,  $C_9H_5AgO_2$ , ist ein weißer, flockiger, in Wasser wenig löslicher Niederschlag.

*o*-Nitrophenylpropionsäure,  $(1,2) C_6H_4(NO_2) - C \equiv C - CO_2H$ <sup>1)</sup>. Das Dibromid der *o*-Nitrozimmtsäure wird durch Alkalien viel leichter zerlegt, als das der Zimmtsäure. Es genügt, eine wässrige Lösung des Dibromids in überschüssiger Natronlauge einige Zeit sich selbst zu überlassen, um die Umwandlung in *o*-Nitrophenylpropionsäure zu vollenden. Diese wird dann durch eine Säure in fast farblosen, schimmernden Blättchen abge- schieden. Man kann sie durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser reinigen, doch muß längeres Erhitzen vermieden werden. Auch das Trocknen wird bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt.

Die *o*-Nitrophenylpropionsäure krystallisirt aus heißem Wasser in farblosen Nadeln, oder in perlmutterglänzenden, moosartig vereinigten Blättern<sup>2)</sup>, welche sich beim Erhitzen dunkel färben und sich bei  $155$  bis  $156^{\circ}$  unter starkem Auf- blähen plötzlich zersetzen. Sie ist in heißem Wasser leicht, auch in kaltem ziemlich löslich; löslich ferner in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in Chloroform, kaum löslich in Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff<sup>2)</sup>. — Bei der Lösung in heißem Wasser beobachtete Müller<sup>2)</sup> stets das Auftreten einer rothen Färbung. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren schlecht; in überschüssigen Alkaliläugen sind sie dagegen schwer löslich. Die schwerer löslichen Salze der Erdalkalimetalle können aus Wasser um- krystallisirt werden. Das Silber Salz ist ein weißer Niederschlag, der beim Erhitzen sehr heftig explodirt. — Der Methyl ester krystallisirt aus Aether in großen Tafeln und schmilzt bei  $60$  bis  $61^{\circ}$ .

Die sehr merkwürdigen Umsetzungen der *o*-Nitrophenylpropionsäure sind größtentheils schon besprochen. Durch Kochen mit Wasser zerfällt sie analog der Phenylpropionsäure in *o*-Nitrophenylacetylen und Kohlensäure:



Durch Kochen mit Alkalien wird sie in Isatin übergeführt (s. o. unter Isatin). In concentrirter Schwefelsäure gelöst, geht sie von selbst bei gewöhn- licher Temperatur in die isomere Isatogensäure über, welche aber sehr unbeständig ist und nicht isolirt werden konnte. Gießt man die Lösung in Wasser, so finden sich nach einiger Zeit reichliche Mengen von Isatin darin. —

<sup>1)</sup> Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, 2258. — <sup>2)</sup> C. L. Müller, Liebig's Annalen 212, 142.

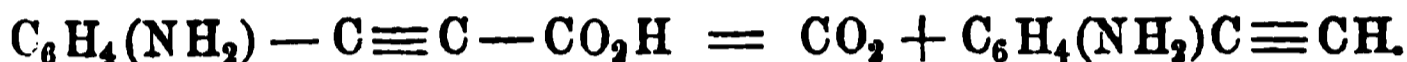
Der Aethylester wird dagegen durch concentrirte Schwefelsäure glatt in den isomeren Isatogensäureester umgewandelt (s. d.). Durch Schwefelammonium wird der Ester zu Indoxylsäureester reducirt. — Durch Erwärmen ihrer alkalischen Lösung mit Reductionsmitteln, besonders mit Traubenzucker oder ranthogensaurem Kalium wird sie glatt in Indigblau übergeführt. Wird die Lösung in Schwefelsäure mit einem Reductionsmittel versetzt, so bildet sich Indoin  $C_{32}H_{20}N_4O_5$  unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure. Derselbe Körper bildet sich, wenn o-Nitrophenylpropionsäure mit einer Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in concentrirte Schwefelsäure zusammengebracht wird. Wirken dieselben Körper in einer Sodaaflösung auf einander ein, so entsteht beim Erwärmen Indigblau.

p-Nitrophenylpropionsäure, (1,4)  $C_6H_4(NO_2) - C \equiv C - CO_2H$ , stellte kürzlich Drewsen<sup>1)</sup> und fast gleichzeitig C. L. Müller<sup>2)</sup> dar, und zwar nach einem der Darstellung der Orthosäure ganz analogen Verfahren. p-Nitrozimmtsäureester wird in das Dibromid verwandelt und dieses durch alkoholisches Kali zerlegt, wobei gleichzeitig Abspaltung von 2 Mol. HBr und Verseifung stattfindet. Zur völligen Reinigung wird die Säure in den Aethylester verwandelt, dieser aus Alkohol umkrystallisirt und verseift. Die freie Säure krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die sich fettig anfühlen und beim Auspressen zwischen Fließpapier leicht an diesem anhaften. Sie ist in heißem Alkohol, Eisessig und Aether leicht löslich, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Wasser. Sie schmilzt bei  $198^\circ$ <sup>3)</sup> unter Braunfärbung und plötzlicher Gasentwicklung. Das Calciumsalz krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln; das Bariumsalz bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln. Das Silbersalz,  $C_9H_4AgNO_4$ , ist ein im Wasser schwer lösliches, gelbliches, am Licht ziemlich beständiges Pulver. — Der Aethylester,  $C_9H_4(C_2H_5)NO_4$ , entsteht theilweise schon beim Umkrystallisiren der Säure aus Alkohol. Durch Einleiten von Salzsäuregas wird die Aetherification vollendet. Der Ester krystallisirt aus Alkohol in langen, bei  $126^\circ$  schmelzenden Nadeln. Sowohl die Säure als der Ester fixiren Brom, merkwürdigerweise aber nur je 2 Atome, so daß p-Nitrodibromzimmtsäure,  $C_6H_4(NO_2) - CBr \equiv CBr - CO_2H$ , beziehungsweise deren Ester entsteht. — Sehr leicht spaltet die Säure Kohlensäure ab unter Bildung von p-Nitrophenylacetylen,  $C_6H_4(NO_2) - C \equiv CH$ . Diese Zerlegung geht schon beim Kochen mit Wasser quantitativ von statten. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure giebt sie p-Nitroacetophenon,  $C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$ .

o-Amidophenylpropionsäure, (1,2)  $C_6H_4(NH_2)C \equiv C - CO_2H$ <sup>4)</sup>, wird durch Reduction der o-Nitrophenylpropionsäure erhalten, indem man ein 1 Thl. der letzteren in einem Ueberschuß von Ammoniak löst und nach und nach eine gesättigte Lösung von 10 Thln. Eisenvitriol hinzufügt, während die Reaction durch Zusatz von Ammoniak stets alkalisch gehalten wird. Die

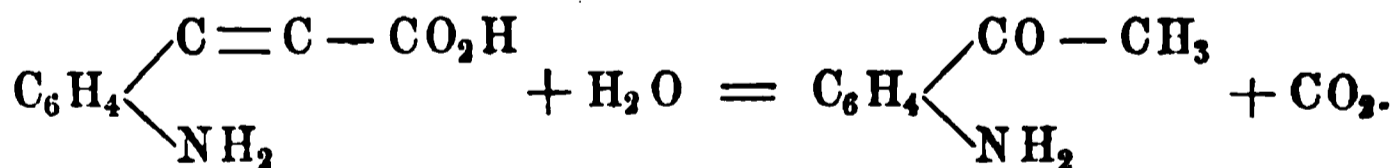
1) Siebig's Annalen 212, 154. — 2) ibid. 138. — 3) Nach Drewsen; Müller giebt den Schmelzpunkt zu  $181^\circ$  an. — 4) Baeyer und Blom, Ber. d. deutsch. Gesellsch. 1882, 2147.

Reduction, welche sich ziemlich rasch vollzieht, ist beendet, wenn der rothbraune Niederschlag eine schwarzbraune Farbe annimmt. Aus der von dem Niederschlag getrennten Lösung wird die Amidosäure durch Salzsäure in ganz geringem Ueberschuß gefällt. Sie wird mit kaltem Wasser gewaschen und kann über Schwefelsäure getrocknet werden. Sie krystallisirt in mikroskopischen, schwach gelb gefärbten Nadeln; sie ist in Wasser, Chloroform, Ligroin, Benzol fast unlöslich, schwer löslich in Aether, etwas leichter in kaltem Alkohol. Leicht wird sie von heißem Alkohol aufgenommen, beim Erkalten fällt sie indeß nicht aus, ebenso nicht auf Zusatz von Wasser. Erst beim Verdunsten des Alkohols scheidet sie sich in verharztem Zustande ab. — Sie löst sich in Salzsäure, Schwefelsäure, Eisessig; Wasser fällt sie aus diesen Lösungen nicht. Bei 128 bis 130° zerfällt sie sich unter stürmischer Kohlensäureentwicklung, bei langsamer Steigerung der Temperatur schon bei 123° unter Bildung von etwas o-Amidophenylacetylen:

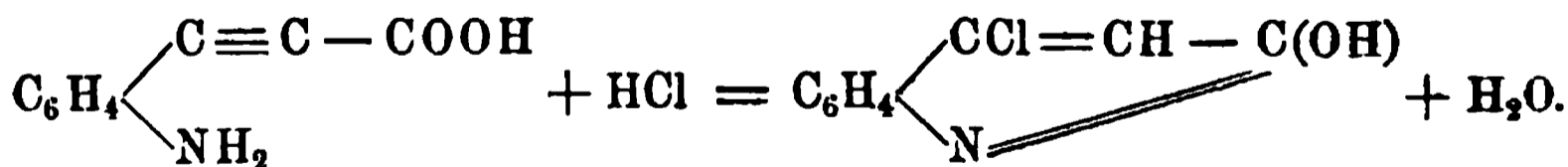


Kocht man die o-Amidophenylpropionsäure kurze Zeit mit Kalilauge und setzt dann Salzsäure zu, so erhält die Flüssigkeit eine prachtvolle, an Fuchsin erinnernde rothe Farbe, die bei einem Ueberschuß an Salzsäure verschwindet, durch Zusatz von Alkalien aber wieder hervorgerufen wird.

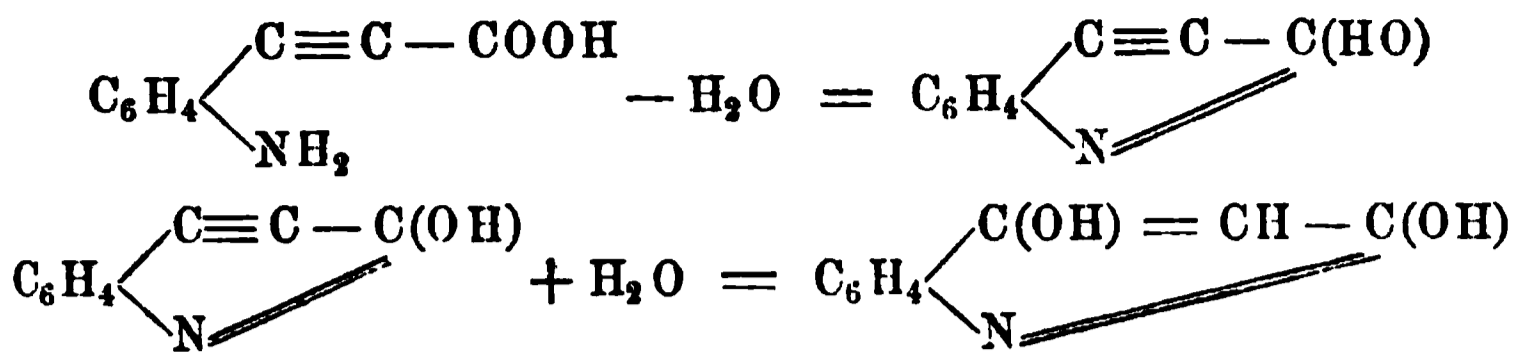
Das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz der o-Amidophenylpropionsäure sind in kaltem Wasser äußerst leicht löslich; das Bariumsalz etwas schwerer. Das Silber Salz fällt durch Silbernitrat aus dem Ammoniumsalz mit gelber Farbe, färbt sich aber am Licht dunkel; beim Erhitzen verpufft es schwach. — Der Aethylester, durch Sättigen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure, Verdünnen mit Wasser und Fällen mit Soda erhalten, scheidet sich zuerst ölig ab, wird aber schon nach wenigen Sekunden fest. Er krystallisirt aus kaltem Alkohol in schwach gelben, bei 55° schmelzenden Nadeln. Durch Kochen mit Wasser giebt die o-Amidophenylpropionsäure unter Entwicklung von Kohlensäure o-Amidoacetophenon:



Kocht man ihre Lösung in verdünnter Salzsäure, so bildet sich  $\gamma$ -Chlorcarbostryl:

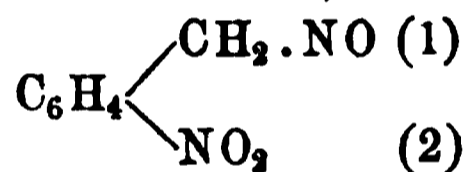


Läßt man concentrirte Schwefelsäure 5 Minuten lang bei 145° einwirken, so erhält man das isomere  $\gamma$ -Drycarbostryl. Man kann sich diese intramolekulare Umlagerung erklären, indem man annimmt, daß zunächst durch Wasserabspaltung das Lactim der o-Amidophenylpropionsäure entsteht, und daß dieses dann durch Wiederaufnahme von Wasser das Drycarbostryl bildet:

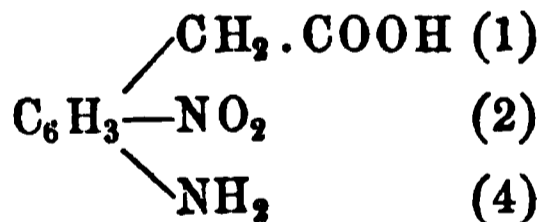


Orthonitrobenzaldehyd, (1,2)  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COH} \\ \text{NO}_2 \end{cases}$  Bei der Nitrirung

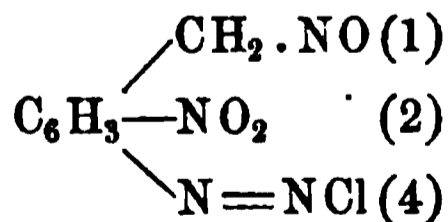
des Benzaldehyds durch ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, welche zuerst von Bertagnini<sup>1)</sup> ausgeführt wurde, entsteht als Hauptproduct Metanitrobenzaldehyd. Rudolph<sup>2)</sup> zeigte, daß dabei auch eine gewisse Menge der Orthoverbindung entsteht, konnte dieselbe jedoch nicht rein erhalten. Nach einer ganz kürzlich publicirten Untersuchung scheinen bei der Nitrirung des Benzaldehyds mindestens 10 bis 12 Proc. o-Nitrobenzaldehyd gebildet zu werden<sup>3)</sup>. — Im reinen Zustande wurde die Verbindung zuerst von Gabriel und Rud. Meyer<sup>4)</sup> erhalten, und zwar durch Oxydation von Nitrosomethyl-o-Nitrobenzol:



mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Das Nitrosomethyl-o-Nitrobenzol wurde aus der o-Nitro-p-Amidophenyllessigsäure:



erhalten, indem diese zunächst durch Behandlung mit salpetriger Säure und Salzsäure in das Diazochlorid



verwandelt wird (was unter Entwicklung von Kohlensäure vor sich geht). Dieses Diazochlorid giebt dann durch Kochen mit Alkohol unter Eliminirung der Azogruppe die obige Nitronitroverbindung.

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 79, 259; siehe ferner Grimaug, ibid. 145, 46; Beilstein und Ruhlberg, ibid. 146, 335; Lippmann und Gawliczel, Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1876, 1463. — <sup>2)</sup> Ibid. 1880, 310. — <sup>3)</sup> Friedländer und Henriques, ibid. 1882, 2107. — <sup>4)</sup> Ibid. 1881, 823.

Ferner wird der o-Nitrobenzaldehyd durch Oxidation der o-Nitrozimmtsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow CH=CH-CO_2H \\ \searrow NO_2 \end{matrix}$  erhalten <sup>1)</sup>, genau so wie Benz-

aldehyd durch Oxidation von Zimmtsäure. Diese Bildungsweise scheint bis jetzt die beste Darstellungsmethode zu sein. Am bequemsten ist es, den o-Nitrozimmtsäureester zu benutzen. Man löst denselben in rauchender Salpetersäure und trägt unter Vermeidung stärkerer Erwärmung einen Ueberschuß von salpetrigsaurem Natrium ein. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur gießt man in Wasser und trennt das sich ausscheidende Del von der Salpetersäure. Destillirt man dasselbe mit Wasserdampf unter zeitweiligem Zusatz von Soda zur Neutralisation von sich bildender Salpetersäure, so gehen in reichlicher Menge Deltropfen über, welche nach kurzer Zeit zu langen Nadeln von reinem o-Nitrobenzaldehyd erstarren. Aus der wäßrigen Lösung lassen sich durch Extraction mit Aether weitere Mengen gewinnen. Die Ausbeute beträgt 25 Proc. des angewandten Nitrozimmtsäureesters.

Der o-Nitrobenzaldehyd schmilzt bei  $46^\circ$  und destillirt bei vorsichtigem Erhitzen unzerseht. Er ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und besitzt einen charakteristischen, in der Kälte an Bittermandelöl erinnernden, in der Wärme äußerst stechenden Geruch. In Alkohol, Aether zc. löst er sich leicht, weniger in Wasser, aus dem er in centimeterlangen, hellgelben Nadeln krystallisirt.

Von Natriumdisulfit wird er leicht gelöst und bildet damit eine in glänzenden Blättchen krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Verbindung. — Bei vorsichtiger Oxidation mit Chromsäuremischung erhält man glatt o-Nitrobenzoësäure. Durch concentrirte wässrige Natronlauge wird er schon in der Kälte schnell angegriffen: er zerfällt dabei nach Analogie anderer Aldehyde in o-Nitrobenzalkohol und o-Nitrobenzoësäure.

Sehr interessant ist das Verhalten des o-Nitrobenzaldehyds gegen Reductionsmittel, welches in neuester Zeit von Friedländer und Henriques <sup>2)</sup> studirt wurde. Es entstehen je nach der Wahl der reducirenden Agentien und den Versuchsbedingungen verschiedene Verbindungen. Läßt man Zinn und Essigsäure unter gelindem Erwärmen einwirken, so kommt die Flüssigkeit von selbst ins Kochen und es bildet sich ein Körper von der Formel  $C_7H_5NO$ , welcher den Namen Anthranil erhalten hat. Derselbe scheint ein inneres Anhydrid der Anthranilsäure zu sein, ob das Lactam

$C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow CO \\ | \\ \searrow NH \end{matrix}$  oder das Lactim  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow C(OH) \\ || \\ \searrow N \end{matrix}$  bleibt vorläufig dahingestellt.

Doch ist wegen des leichten Ueberganges in o-Amidobenzaldehyd (s. u.) die erstere Annahme wahrscheinlicher. — Das Anthranil ist ein farbloses Del, das bei  $-18^\circ$  nicht erstarrt; es besitzt einen eigenthümlichen, zugleich an Pflanzenbasen und Benzaldehyd erinnernden Geruch. An der Luft verharzt es allmählig. Es beginnt bei  $210$  bis  $215^\circ$  zu kochen, zerseht sich aber dabei zum großen

<sup>1)</sup> Friedländer und Henriques, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1881, 2801. — <sup>2)</sup> Ibid. 1882, 2105.

**Theil.** Mit Wasserdämpfen ist es sehr leicht flüchtig. — Das Anthranil besitzt nur schwach basische Eigenschaften; mit Quecksilberchlorid bildet es eine schön krystallisirende Verbindung  $C_7H_5NO \cdot HgCl_2$ , welche sich vortrefflich zu seiner Reindarstellung eignet. Sie schmilzt unter Zersetzung bei  $174^\circ$  und wird partiell durch Kochen mit Wasser, glatt durch Erhitzen mit Chlorkaliumlösung in die Componenten gespalten. — Durch die Einwirkung von Basen wird das Anthranil unter Aufnahme von Wasser in Anthranilsäure, (1,2)

$C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$  verwandelt. — Durch weitere Reduction mit Zinkstaub und

Salzsäure in alkoholischer Lösung geht das Anthranil in das gleich zu erwähnende Condensationsproduct des o-Amidobenzaldehyds über; beim Kochen ent-

steht daneben etwas o-Amidobenzalkohol,  $C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \cdot OH \\ NH_2 \end{cases}$

Auch bei der Reduction des o-Nitrobenzaldehyds mit Zinkstaub und Ammoniak bildet sich Anthranil; Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung dagegen liefern das schon genannte Condensationsproduct des o-Amidobenzaldehyds; der Amidoaldehyd selbst endlich entsteht durch Reduction des o-Nitrobenzaldehyds mittelst Eisenvitriol und Ammoniak.

Die Umwandlungen des o-Nitrobenzaldehyds in Indigblau, beziehungsweise in o-Nitrocinnamylameisensäure durch die Einwirkung von Brenztraubensäure, von Aceton und von Acetaldehyd sind bereits besprochen worden. Höchst wahrscheinlich kann er in analoger Weise mit anderen Ketonen, Aldehyden und ähnlichen Verbindungen condensirt werden.

o-Amidobenzaldehyd, (1,2)  $C_6H_4 \begin{cases} COH \\ NH_2 \end{cases}$  wurde erst ganz kürzlich

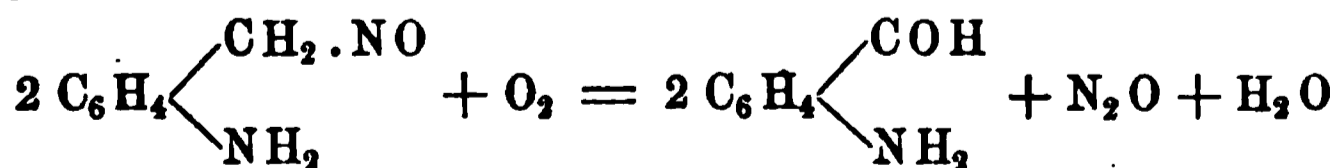
dargestellt und zwar fast gleichzeitig auf zwei verschiedenen Wegen. Gabriel<sup>1)</sup>

erhielt ihn aus demselben Nitrosomethyl-o-Nitrobenzol,  $C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \cdot NO \\ NO_2 \end{cases}$

wie den o-Nitrobenzaldehyd. Die Verbindung wurde zunächst durch Reduction mit Schwefelammonium in Nitrosomethyl-o-Amidobenzol,

$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \cdot NO \\ NH_2 \end{cases}$  übergeführt und dieses mittelst einer sauren Eisenchlorid-

lösung (1 g Eisen im Liter) oxydirt. Der Proceß scheint nach der Gleichung



zu verlaufen; es bildet sich aber nebenher auch eine kleine Menge Salicylaldehyd. — Friedländer<sup>2)</sup> erhielt den o-Amidobenzaldehyd durch

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 2338; 1882, 2004. — <sup>2)</sup> Ibid. 1882, 2572.

Reduction des o-Nitrobenzaldehydes mittelst Eisenvitriol und Ammoniak. Zweckmäßiger kann man die bei der Nitrirung des Benzaldehyds auftretenden, o-Nitroverbindung enthaltenden Oele benutzen. Aus ihnen wird zunächst Anthranil dargestellt und mittelst der Quecksilberverbindung rein abgetrennt (s. o.); darauf mit Eisenvitriol und Ammoniak zu o-Amidobenzaldehyd reducirt. Letzterer kann durch Extraction mit Aether, zweckmäßiger durch Destillation mit Wasserdampf isolirt werden.

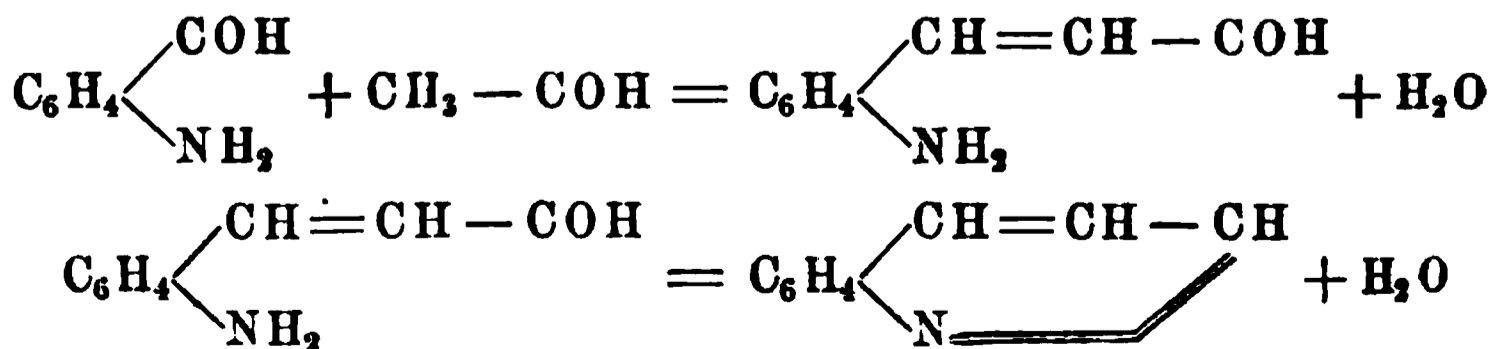
Der o-Amidobenzaldehyd krystallisirt aus Wasser in weißen silberglänzenden Blättchen, welche bei 39 bis 40° zu einem hellgelben Del schmelzen und beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarren. Bei stärkerem Erhitzen destillirt ein Theil unzerlegt, der Rückstand verwandelt sich in ein dunkelgelbes, amorphes, sprödes Harz. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig und ertheilt denselben einen durchdringenden, an Indigblau erinnernden Geruch. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform zc. ist er äußerst leicht löslich, in Wasser ziemlich schwer mit gelber Farbe, fast unlöslich in Ligroin. Mit Quecksilberchlorid bildet er eine in weißen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung.

Der o-Amidobenzaldehyd reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte; mit Natriumbisulfit giebt er eine leicht lösliche, in Blättchen krystallisirende Verbindung. Durch salpetrige Säure wird er in Salicylaldehyd,

$C_6H_4 \begin{cases} COH \\ OH \end{cases}$  verwandelt; durch Essigsäureanhydrid in ein bei 70 bis 71°

schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes Acetylderivat. Bei längerem Erhitzen mit Essigsäure und essigsaurem Natrium entsteht Carbostyril. — Mit Salzsäure scheint der o-Amidobenzaldehyd ein sehr unbeständiges Salz zu bilden. — Besonders geneigt ist er zur Bildung von Condensationsproducten. Durch die Einwirkung von Mineralsäuren entsteht ein solches in Form eines röthlichen Harzes. Erhitzt man mit Essigsäureanhydrid, so wird ein schwer lösliches Condensationsproduct erhalten, welches aus Eisessig in feinen, bei 240° schmelzenden Blättchen krystallisirt. — Durch rasches Erhitzen über der Flamme verwandelt sich der Körper unter Schäumen in eine gelbe, geruchlose, glasartig spröde Masse. Im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt, verflüchtigt er sich theilweise, indem sich die Wandungen zc. mit einem weißen krystallinischen Anflug überziehen; der andere größere Theil geht in eine gelbe, selbst bei 100° nicht mehr schmelzende Materie über, welche auch bei dieser Temperatur völlig geruchlos ist und sich in Alkohol und Aether löst.

Bersetzt man eine verdünnte wässrige Lösung des Aldehydes mit etwas Acetaldehyd und einem Tropfen Natronlauge, und erwärmt kurze Zeit auf 40 bis 50°, so bildet sich Chinolin:





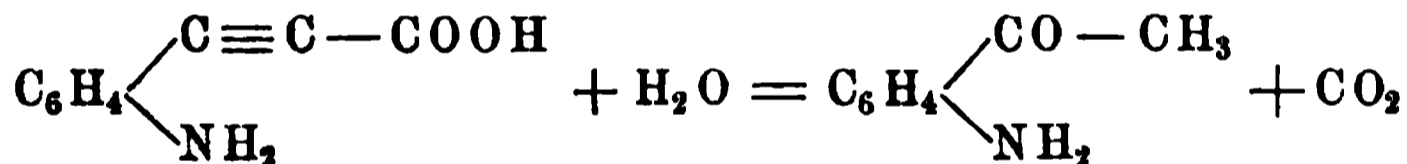
Wenn man mit Schwefelsäure ansäuert, den überschüssigen Acetaldehyd verjagt und Natronlauge hinzufügt, so erhält man eine starke Trübung, während der Geruch der Base intensiv hervortritt. Die Reaction ist charakteristisch und zum Nachweis kleiner Mengen des *o*-Amidobenzaldehyds anwendbar.

Nitroacetophenon,  $C_6H_4 \begin{cases} CO - CH_3 \\ NO_2 \end{cases}$  <sup>1)</sup>. Läßt man rauchende

Salpetersäure langsam und unter starker Abkühlung auf Acetophenon einwirken, so entsteht das schön krystallisirende, bei 80 bis 81° schmelzende *m*-Nitroacetophenon. Bringt man dagegen 5 bis 7 g Acetophenon rasch in 70 bis 80 g rothe rauchende, auf 45 bis 50° erhitzte Salpetersäure, so findet eine sehr lebhaft e Einwirkung statt, welche, bevor sie zu heftig wird, durch Eingießen der Reaktionsmasse in kaltes Wasser unterbrochen werden muß. Es scheidet sich dann eine rothgelbe, syrupartige Verbindung aus, welche nicht krystallisirt und wenigstens theilweise aus *o*-Nitroacetophenon zu bestehen scheint. Dieses Product diente Engler und Emmerling zu ihrer ersten Synthese des Indigblaus, welche aber später von Wichelhaus nicht bestätigt werden konnte (s. v. S. 954). Neuere Untersuchungen <sup>2)</sup> haben übrigens gezeigt, daß auch das „syrupförmige“ Nitroacetophenon im Wesentlichen aus der Meta-Verbindung besteht, die wohl nur durch sehr geringe Beimischung von Ortho-Verbindung flüssig erhalten wird <sup>3)</sup>.

*o*-Amidoacetophenon,  $C_6H_4 \begin{cases} CO - CH_3 \\ NH_2 \end{cases}$  <sup>4)</sup>, entsteht durch Zer-

setzung der *o*-Amidophenylpropionsäure mit Wasser:

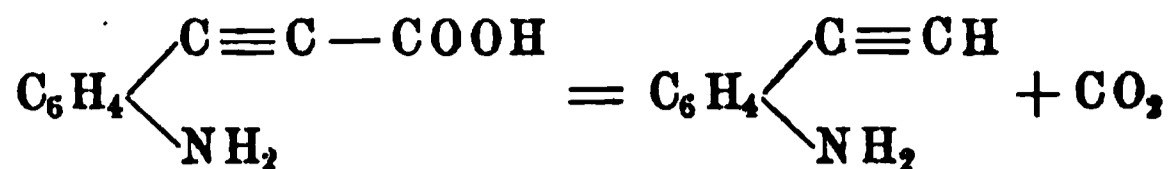


1 Thl. der Amidosäure wird in 100 Thln. Wasser suspendirt und ein rascher Strom gespannter Wasserdämpfe durchgeleitet. Das dadurch gebildete Keton geht als stechend riechendes Oel über. Es enthält noch eine geringe

Menge gleichzeitig gebildeten *o*-Amidophenylacetylenes,  $C_6H_4 \begin{cases} C \equiv CH \\ NH_2 \end{cases}$

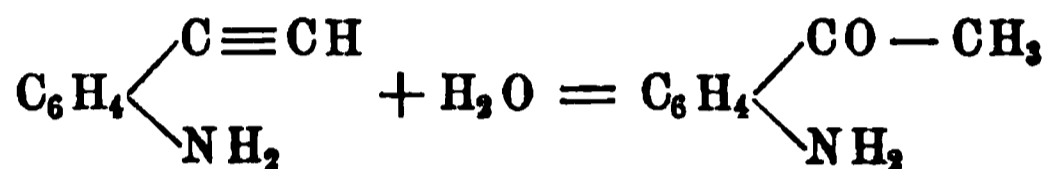
welches offenbar nach folgender Gleichung entsteht:

<sup>1)</sup> Emmerling und Engler, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1870, 885; 1876, 1422; Buchta, ibid. 1877, 1714; Wichelhaus, ibid. 1876, 1106. — <sup>2)</sup> Engler, ibid. 1878, 930. — <sup>3)</sup> Ganz kürzlich hat Beveloht (ibid. 1882, 2084) die drei Nitroacetophenone rein dargestellt, und zwar durch Zerlegung der isomeren Nitrobenzoylacetyliger. Die *o*-Verbindung ist ein schwachgelbes Oel. — Die *p*-Verbindung erhielt Drewsen (Liebig's Annalen 212, 159) aus der *p*-Nitrophenylpropionsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure. Sie schmilzt wie die *m*-Verbindung bei 80 bis 81°. — <sup>4)</sup> Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 2153.



Um dieses zu entfernen, löst man das Product in Alkohol und schüttelt mit einer alkoholischen, ammoniakalischen Kupferlösung gut durch, wodurch die Kupferverbindung des Amidophenylacetyls gefällt wird. Der Alkohol wird sodann verjagt und das Amidoacetophenon mit Aether extrahirt.

Zweckmäßiger noch kann man das *o*-Amidoacetophenon aus dem *o*-Amidophenylacetylen darstellen. 1 Thl. des letzteren trägt man unter gutem Umrühren in ein kaltes Gemenge von 4 Thln. Wasser und dem dreifachen Volumen desselben reiner concentrirter Schwefelsäure ein, läßt die Lösung 1 bis 1½ Stunden stehen, verdünnt mit Wasser, setzt Soda im Ueberschuß zu und treibt die ausgeschiedene Base mit Wasserdämpfen ab; aus dem Destillat wird sie mit Wasserdämpfen extrahirt. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Die Ausbeute beträgt etwa die Hälfte der theoretischen.

In jüngster Zeit hat Geveloht das *o*-Amidoacetophenon auch durch Reduction des *o*-Nitroacetophenons (s. S. 1047 Anm.) dargestellt.

Das *o*-Amidoacetophenon ist ein dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Oel von basischen Eigenschaften, an der Luft beständig. Es destillirt größtentheils unzersezt zwischen 242 und 252°. Es hat einen stechenden, lange haltenden Geruch, der in der Verdünnung süßlich erscheint. — Das Sulfat und das Chlorhydrat  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{HCl}$  krystallisiren aus Wasser in Prismen; beide sind in Alkohol sehr leicht löslich. — Das Chlorhydrat zersezt sich bei 168° unter Gasentwicklung; ein in seine Lösung eingetauchter, vorher mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan färbt sich beim Trocknen intensiv orange. — Es bildet ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Chloroplatinat  $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ , welches sich beim Erwärmen mit Wasser zersezt. — Mit Essigsäureanhydrid giebt das *o*-Amidoacetophenon ein Acetylderivat  $\text{C}_8\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{NO}$ , welches farblose, bei 76° schmelzende Nadeln bildet. Die Darstellung erfolgt, indem man das Amidoacetophenon mehrere Stunden mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid stehen läßt und dann in Wasser gießt. Die Verbindung scheidet sich ölig ab, erstarrt aber nach kurzer Zeit zu Nadeln. Sie kann aus heißem Wasser umkrystallisirt werden.

*m*- und *p*-Amidoacetophenon sind durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen erhalten worden. Die *m*-Verbindung <sup>1)</sup> schmilzt bei 92 bis 93°; die *p*-Verbindung <sup>2)</sup> schießt aus siedendem Wasser in sehr schönen, fächerartigen Krystallen an und schmilzt bei 106°.

<sup>1)</sup> Buchta, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1877, 1714; Hunnius, ibid. 2009; Engler, ibid. 1878, 932. — <sup>2)</sup> Drewsen, Liebig's Annalen 212, 162.

**Acetocinnamon** (Monobenzylidenaceton),  $C_6H_5 - CH = CH - CO - CH_3$ , wurde zuerst von Engler und Reist<sup>1)</sup> erhalten, und zwar neben verschiedenen anderen Körpern, durch Glühen einer Mischung von essigsaurem und zimmtsäurem Calcium. Dieselben<sup>2)</sup> stellten es ferner dar durch Erhitzen von Zimmtaldehyd  $C_6H_5 - CH = CH - COH$  mit Methyljodid und Natrium, sowie durch Einwirkung wasserentziehender Mittel — Zinkchlorid, Phosphor-pentoxid — auf eine Mischung von Zimmtaldehyd und Methylalkohol; in allen drei Fällen entsteht aber nur eine geringe Menge des Ketons. Leichter wird dasselbe erhalten durch Condensation von 1 Mol. Benzaldehyd mit 1 Mol. Aceton<sup>3)</sup>. Die Reaktionsbedingungen sind oben (S. 974) angegeben. Findet die Condensation in alkalischer Lösung statt, so entsteht als Hauptproduct Acetocinnamon neben etwas Dibenzylidenaceton (s. u.). Vermeidet man Erwärmung, so entsteht fast ganz ausschließlich das erstere. Man braucht nur mit Aether zu extrahiren, mit Chlorcalcium zu trocknen und nach dem Abdestilliren des Aethers im Vacuum zu fractioniren, um das Acetocinnamon rein zu erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa 85 Proc. des angewandten Benzaldehyds. — Das Acetocinnamon krystallisirt in stark glänzenden dicken Tafeln, welche bei 41 bis 42° schmelzen, ist aber zur Ueberschmelzung geneigt und bleibt oft, besonders wenn es nicht ganz rein ist, lange flüssig. Siedepunkt 260 bis 262° (Thermometer im Dampf). Löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, viel weniger in Ligroin. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbrother Farbe. Mit Kaliumdisulfit bildet es leicht eine krystallinische Verbindung. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die weingeistige Lösung wird es reducirt, wie es scheint unter Bildung des secundären Alkohols  $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH(OH) - CH_3$ <sup>4)</sup>. — Mit Brom verbindet es sich zu dem in kaltem Alkohol schwer, in Chloroform leicht löslichen, bei 124 bis 125° schmelzenden Dibromid  $C_6H_5 - CHBr - CHBr - CO - CH_3$ . Durch die Einwirkung von Benzaldehyd und Natronlauge geht es über in

**Cinnamon** (Dibenzylidenaceton),  $C_6H_5 - CH = CH - CO - CH = CH - C_6H_5$ <sup>5)</sup>. Dieses Keton entsteht durch Condensation von 1 Mol. Aceton mit 2 Mol. Benzaldehyd. Zu seiner Darstellung kann man verschiedene Wege einschlagen (s. auch S. 974); am besten läßt man zu einem stark abgekühlten Gemenge von 20 Thln. Benzaldehyd, 6 Thln. Aceton und 40 Thln. Eisessig 30 Thle. concentrirte Schwefelsäure zutropfen und das Ganze 6 bis 8 Stunden bei 0° stehen. Gießt man die tief dunkelrothe Mischung in Eiswasser, so scheidet sich eine anfangs rothbraune, nach dem Waschen mit Natronlauge gelbliche, feste Masse ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Aether reines Cinnamon liefert. Auch bei längerer Einwirkung sehr verdünnter Natronlauge auf ein Gemisch von Benzaldehyd

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1873, 254. — <sup>2)</sup> Ibid. 257. — <sup>3)</sup> Claisen und Claparède, ibid. 1881, 2460, 2468. — <sup>4)</sup> Engler und Reist l. c. — <sup>5)</sup> Claisen und Claparède, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 349, 2460, 2468; G. Schmidt, ibid. 1460.

und Aceton bilden sich ansehnliche Mengen desselben Körpers, neben Acetocinamon. — Durch Destillation des zimmtsauren Calciums konnte das Keton nicht erhalten werden (vielleicht wegen seiner Zersezbarkeit bei hoher Temperatur, s. u.).

Das Cinnamon krystallisirt am besten aus der langsam verdunstenden ätherischen Lösung in farblosen oder schwach gelblichen, durchsichtigen, monoklinen Tafeln und Blättchen. Es schmilzt bei  $112^{\circ}$ ; beim Destilliren scheint es sich größtentheils zu zersetzen. Es ist in Chloroform leicht, viel schwerer in Aether, noch schwieriger in Alkohol löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit tief gelbrother Farbe. Mit concentrirter Salzsäure bildet es eine zinnoberrothe Verbindung, welche durch Wasser zersetzt wird. — Auf Zusatz von Brom zu der Lösung des Ketons in Chloroform scheidet sich das Cinnamontetrabromid  $C_6H_5 - CHBr - CHBr - CO - CHBr - CHBr - C_6H_5$  in kleinen weißen Nadelchen ab, welche bei  $206$  bis  $208^{\circ}$  schmelzen und in Chloroform und Alkohol schwer löslich sind. — Durch die Einwirkung von Salpeter- und Schwefelsäure wird das Cinnamon nitriert; es entsteht eine Mischung von *o*- und *p*-Nitrocinnamon. Die Isomeren werden durch Alkohol getrennt, worin die *p*-Verbindung schwer, die *o*-Verbindung leicht löslich ist. Durch die Einwirkung von Alkalien wird die letztere in Indigblau übergeführt<sup>1)</sup>. Wahrscheinlich wird man das *o*-Nitrocinnamon auch durch Condensation von *o*-Nitrobenzaldehyd und Aceton erhalten können.

**Cinnamylameisensäure**,  $C_6H_5 - CH = CH - CO - COOH$  <sup>2)</sup>. Das Nitril dieser Säure wird im reinen Zustande erhalten, wenn man das Zimmtsäurechlorid (s. S. 1024) längere Zeit mit Cyansilber auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Durch öfteres Auskochen mit Aether und Abdestilliren desselben erhält man es als bräunliche Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus warmem Aether oder Chloroform leicht gereinigt werden kann. Das Cinnamylcyanid,  $C_6H_5 - CH = CH - CO - CN$ , bildet dann schöne, schwach gelblich gefärbte Prismen oder zuweilen auch Tafeln. Schmelzpunkt  $114$  bis  $115^{\circ}$ . Durch Wasser wird es nur sehr langsam, durch erwärmte Kalilauge rasch zersetzt, unter Bildung von zimmtsaurem Salz und Cyankalium. — Löst man es in Eisessig, fügt concentrirte Salzsäure hinzu und läßt das Gemisch längere Zeit stehen, so erstarrt es zu einer Krystallmasse, welche aus einer Mischung von Zimmtsäure und dem Amid der Cinnamylameisensäure,  $C_6H_5 - CH = CH - CO - CO - NH_2$ , besteht. Durch Sodalösung wird erstere entfernt und das Amid durch Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt. Es bildet gelbliche Prismen oder Blättchen, welche bei  $129$  bis  $130^{\circ}$  schmelzen. Durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge wird es unter Ammoniakentwicklung verseift, gleichzeitig findet aber eine tiefer greifende Zersetzung statt, so daß die Cinnamylameisensäure auf diesem Wege nicht rein erhalten werden konnte. — Sehr leicht gelingt dies dagegen durch die schon oben (S. 974) besprochene synthetische Methode. Ein Gemisch aus 1 Mol. Benzaldehyd

<sup>1)</sup> S. unten bei den Patenten. — <sup>2)</sup> Claisen und Antweiler, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, 2124; Claisen und Claparède, ibid. 1881, 2472.

und 1 Mol. Brenztraubensäure wird unter starker Abkühlung mit Salzsäuregas gesättigt und einige Tage gut verstopft stehen gelassen. Das schließlich sehr dickflüssige und bräunlich gefärbte Product wird mit Eiswasser übergossen und die Säure durch vorsichtiges Zufügen von Soda in Lösung gebracht. Die anfangs ziemlich klare Lösung trübt sich nach längerem Stehen durch Ausscheidung eines gelblichen, gelatinösen, in Aether und Alkalicarbonaten unlöslichen Niederschlages. Die hiervon abfiltrirte Salzlösung wird zunächst, zur Entfernung etwa noch gelösten Benzaldehyds, mit Aether ausgeschüttelt; darauf versetzt man mit Salzsäure, wobei sich die Cinnamylameisensäure theilweise als hellgelbes Del am Boden absetzt. Man nimmt sie mit Aether auf, trocknet mit Chlorcalcium und läßt den Aether verdunsten. Die Säure hinterbleibt dann als dickes, stark saures Del, welches im Exsiccator allmählig zu einer hellgelblichen, gummiartigen, in Wasser wenig löslichen Masse eintrocknet. — Die Salze der Cinnamylameisensäure sind, mit Ausnahme der Alkalisalze, fast alle in Wasser schwer oder unlöslich, so daß fast alle Metallsalze in einer Lösung des Ammoniumsalzes Niederschläge erzeugen (Quecksilberchlorid nicht). Das Silber Salz,  $C_{10}H_7AgO_3$ , ist ein gelblich weißer Niederschlag. Im Allgemeinen ist die Säure wenig beständig; die Lösungen der Alkalisalze trüben sich schon in der Kälte bei längerem Stehen und lassen deutlich den Geruch nach Benzaldehyd hervortreten.

o-Nitrocinnamylameisensäure entsteht, wie bereits S. 974 erwähnt (s. auch bei den Patenten), ganz analog der Cinnamylameisensäure aus o-Nitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure. Sie wird durch die Einwirkung von Sodaauslösung mit der größten Leichtigkeit in Indigblau verwandelt. Nähere Angaben über ihre Eigenschaften fehlen bis jetzt.

### F a b r i k a t i o n .

Das synthetische Indigblau selbst wird, wie bereits bemerkt, bisher in den Farbenfabriken nicht erzeugt. Gegenstand der Fabrikation sind vielmehr die Rohmaterialien, welche dazu dienen können, das Indigblau auf der Gespinnstfaser zu erzeugen, ähnlich wie noch jetzt die Anwendung des Anilinschwarz gehandhabt wird. Als indigoerzeugende Substanz wird gegenwärtig ausschließlich die o-Nitrophenylpropionsäure benutzt, im Handel kurz als „Propionsäure“ bezeichnet. Zu ihrer Ueberführung in Indigblau auf der Faser bedarf es eines Reductionsmittels, und als solches hat sich am besten das xanthogene Natrium bewährt. Zwar ist der Proceß ein delicates und zu seinem Gelingen bedarf es gewisser Kunstgriffe, welche noch nicht von allen Rattendruckern beherrscht werden. Aber eine Anzahl von Fabrikanten hat die Schwierigkeiten bereits überwunden und augenblicklich ist die Propionsäure schon ein regulärer Handelsartikel geworden. In einem an Prof. Roscoe als Präsidenten

der Society of Chemical Industry gerichteten Briefe <sup>1)</sup> theilt Prof. Baeyer mit, daß im November 1881 in der badischen Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen täglich 200 kg einer 25 procentigen Propiolsäurepaste, entsprechend 50 kg fester Propiolsäure producirt worden sind. Der Verkaufspreis jener Paste war 10 Mark per Kilogramm. Außer in der Ludwigshafener Fabrik ist die Propiolsäure auch in den Farbwerken Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. fabricirt worden.

Die Fabrikation der Propiolsäure besteht in einer Folge von Operationen, welche in der Hauptsache den Reactionen entsprechen, die zur Darstellung der Säure im kleinen Maßstabe geführt haben. Die wichtigste Abweichung besteht in der Umgehung der Benzaldehyd- und Essigsäureanhydridbereitung, beziehungsweise in der directen Darstellung von Zimmtsäure aus Benzalchlorid. — Außerdem unterscheidet sich nach Baeyer's Mittheilung die in Ludwigshafen befolgte Methode von den früher beschriebenen noch darin, daß die Zimmtsäure zuerst ätherificirt und der Ester dann nitriert wird; während bei den Operationen im Laboratorium stets die entgegengesetzte Reihenfolge beobachtet wurde. Demnach bildet den Ausgangspunkt der ganzen Industrie das im Steinkohlentheer enthaltene und daraus nach früher beschriebenen Methoden chemisch rein zu gewinnende Toluol. Die Kette der Operationen wäre nun folgende:

1. Chlorirung des Toluols; Darstellung von Benzalchlorid,  $C_6H_5 - CHCl_2$ .

2. Ueberführung des Benzalchlorides in Zimmtsäure,  $C_6H_5 - CH = CH - CO_2H$ .

3. Ätherificirung der Zimmtsäure.  $C_6H_5 - CH = CH - CO_2 \cdot C_2H_5$ .

4. Nitrirung des Esters. Bildung von o- und p-Nitrozimmtsäureester,  $C_6H_5 - CH = CH - CO_2 \cdot C_2H_5$ .

5. Trennung der beiden isomeren Ester durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol. Verseifung des o-Nitrozimmtsäureesters.  $C_6H_4(NO_2) - CH = CH - CO_2H$ .

6. Addition von Brom. Bildung des Dibromides der o-Nitrozimmtsäure (o-Nitrodibromhydrozimmtsäure),  $C_6H_4(NO_2) - CHBr - CHBr - CO_2H$ .

7. Ueberführung des letzteren in o-Nitrophenylpropiolsäure,  $C_6H_4(NO_2) - C \equiv C - CO_2H$  durch Abspaltung von 2 Mol. HBr.

Wie man sieht, eine lange Reihe von Operationen, welche aber, nach Baeyer's Ausdruck, mit demselben Grade von Sicherheit vor sich gehen, wie er bei der Darstellung irgend einer anorganischen Verbindung erreicht wird. Die einzige ernstliche Unvollkommenheit ist die Entstehung des für die Erzeugung der Propiolsäure werthlosen p-Nitrozimmtsäureesters, welche einen Verlust von 40 Proc. der vorhandenen Zimmtsäure zur Folge hat. Allein obwohl es schwerlich gelingen wird, die Bildung dieses Körpers zu vermeiden oder seine

<sup>1)</sup> The Journal of the Society of Chemical Industry 1882, p. 17.

Menge erheblich zu beschränken, so ist doch einige Aussicht vorhanden, die hierin liegende Schwierigkeit dadurch zu überwinden, daß für dieses Nebenproduct eine passende Verwendung gefunden wird. So werden Zimmtsäure und ihre Substitutionsproducte, wie an geeigneter Stelle erwähnt, durch Oxydationsmittel leicht in Benzaldehyd resp. substituirte Benzaldehyde verwandelt. Die p-Nitrozimmtsäure, die sich ja aus dem Ester leicht abscheiden läßt, kann zu p-Nitrobenzaldehyd oxydirt werden. Nun bilden aber, wie wir früher (S. 700) sahen, die nitrirten Benzoylverbindungen mit tertiären aromatischen Basen in ganz gleicher Weise ausgezeichnete grüne Farbstoffe, wie der Benzaldehyd selbst. Die Producte, welche auf diese Art entstehen, können als nitrirte Malachitgrüne bezeichnet werden. Unter ihnen beanspruchen aber gerade die aus den p-Nitrokörpern dargestellten noch ein besonderes Interesse durch den Umstand, daß sie sich durch Reduction der in ihnen enthaltenen Nitrogruppen in Leukobasen von Farbstoffen der Rosanilinreihe überführen lassen.

Man hat auch den p-Nitrobenzaldehyd zu p-Amidobenzaldehyd reducirt und den Amidoaldehyd mit primären Aminen vereinigt; die Condensation mit Anilin liefert direct Paraleukanilin, welches durch Oxydation in Pararosanilin, beziehungsweise Fuchsin übergeführt werden kann. Daß diese Reactionen nicht ohne technisches Interesse sind, wird am besten durch die Thatsache erläutert, daß sowohl auf die Darstellung des p-Nitrobenzaldehyds durch Oxydation der p-Nitrozimmtsäure <sup>1)</sup>, als auf die Erzeugung von Farbstoffen aus p-Nitrobenzaldehyd und aromatischen Aminen <sup>2)</sup> Patente genommen worden sind. So würde die bei der Fabrikation der Propiolsäure als nutzloses, die Ausbeute vermindern des Nebenproduct auftretende Paraverbindung in einer anderen Industrie Verwendung finden, welche dadurch in einen natürlichen Zusammenhang zu derjenigen des künstlichen Indigblaus treten würde.

Was nun die Frage nach der Concurrenz des synthetischen Indigblaus mit dem natürlichen betrifft, so kann von einer solchen gegenwärtig nicht die Rede sein. Es wird ja auch, wie mehrmals betont, nicht der Farbstoff, sondern die Propiolsäure fabrikmäßig dargestellt. Diese aber kann nicht für die Zwecke der Massenfärberei verwendet werden, sondern sie dient den Rattendruckern zur Erzeugung von zarteren Zeichnungen auf überwiegend weißem Grunde und zur Herstellung effectvoller Combinationen mit anderen Farbstoffen. Hierin beruht bis jetzt ihre Existenzberechtigung, da gerade für diese Zwecke das fertige Indigblau sich nur schwierig verwenden läßt. Es bereitet dem Fabrikanten Hindernisse, welche nicht auftreten, sobald der Farbstoff erst auf der Faser selbst erzeugt wird; und so lange es sich nur um jene feineren Druckmuster handelt, welche dem Auge angenehme Effecte bieten mit sehr geringen Farbstoffmengen, fällt der hohe Preis des verwendeten Materials gegenüber den sonstigen Fabrikationskosten nur wenig ins Gewicht.

<sup>1)</sup> Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 2317. — <sup>2)</sup> D. Fischer, ibid. 1882, 92, 100, 101.

Die Besitzer der Indigopflanzungen werden daher bis jetzt einen Einfluß des künstlichen Productes auf ihren Absatz schwerlich bemerkt haben. Ob dies in Zukunft einmal anders werden wird, ob über kurz oder lang ein ähnlicher Vernichtungskampf zwischen dem Indigo und dem synthetischen Indigblau entbrennen wird, wie er sich während des achten Decenniums unseres Jahrhunderts zwischen Krapp und künstlichem Alizarin abspielte, ist schwer vorauszusagen. Es ist natürlich in erster Linie, ja man kann wohl sagen ausschließlich eine Frage des Preises, und in dieser Hinsicht ist es nicht ohne Interesse, zu untersuchen, um wieviel das künstliche Product im Preise sinken müßte, um den Kampf erfolgreich aufnehmen zu können.

Der feinste Bengalindigo wird gegenwärtig mit etwa 20 Mark pro Kilogramm notirt. Nehmen wir für seinen Gehalt an reinem Farbstoff die Ziffer von 90 Proc. an, so würde sich das Kilogramm Indigotin in der Form dieses feinsten Handelsartikels auf  $\frac{20 \cdot 100}{90} = 22$  Mark stellen.

Das Kilogramm 25 procentige Propiolsäurepaste wird augenblicklich mit 10 Mark bezahlt, also das Kilogramm trockne Säure mit 40 Mark. Nun würden bei Annahme einer ganz glatten Umsetzung 191 Theile Propiolsäure 131 Theile Indigblau geben, und das Kilogramm Indigblau aus Propiolsäure sich hiernach auf  $\frac{191 \cdot 40}{131} = 58,3$  Mark stellen.

Aber die Ueberführung der Propiolsäure in Indigblau kann, wenigstens bis jetzt, nicht ohne Verlust bewirkt werden; und wenn auch die mögliche Verwendung der p-Nitrozimmtsäure für die Herstellung von Fuchsin zc. vielleicht einen günstigen Einfluß üben würde, so ist es doch mindestens sehr fraglich, ob jemals die Propiolsäure den Ausgangspunkt einer technischen Gewinnung des Farbstoffes in Substanz bilden wird. Eher bieten einige Aussicht auf Realisirung in diesem Sinne die verschiedenen Reactionen, welche in neuester Zeit entdeckt worden sind und welche zu Synthesen des Farbstoffes geführt haben unter Anwendung von o-Nitrobenzaldehyd einerseits, von Aceton, Aldehyd zc. andererseits. Auch die Synthesen mittelst o-Amidoacetophenon oder o-Amidophenylacetylen könnten einmal von Bedeutung werden, wenn es gelingen sollte, diese Körper aus leichter zugänglichem Material — vielleicht aus dem Anilin? — zu gewinnen. Endlich wäre es gar nicht unmöglich, daß das Dimethylindigblau, welches vom m-Xylol seinen Ausgangspunkt nimmt, einmal zu hervorragender Bedeutung gelangt.

Uebrigens ist bei der Beurtheilung des Verhältnisses zwischen dem künstlichen und dem natürlichen Producte noch zu berücksichtigen, daß der „Indigo“ außer dem eigentlichen blauen Farbstoff noch verschiedene andere Bestandtheile enthält, welche in der Rüpfenfärberei eine gewisse Rolle zu spielen scheinen, z. B. das Indigroth, und welche in dem synthetischen Producte sich nicht vorfinden. Wenn es einmal zu einer wirklichen Concurrenz kommen sollte, so wird dieser Punkt vielleicht einige Bedeutung erlangen. Es ist aber kaum vorauszu sehen, daß er den Ausschlag zu Ungunsten des synthetischen Indigblaus



geben würde. Das künstliche Alizarin hatte gegenüber dem Krapp die gleiche Schwierigkeit, da letzterer außer Alizarin auch Purpurin enthält. Aber man lernte künstlich das Anthra- und Flavopurpurin herstellen, welches, dem Alizarin beigemengt, eine ähnliche Wirkung hatte, wie das Purpurin der Krappwurzel, und man hatte noch den Vortheil, daß die willkürliche Mischung der drei Farbstoffe die Erzeugung verschiedener Farbentöne ermöglichte. Ähnlich könnte es beim synthetischen Indigblau auch geschehen. Vielleicht sind die Homologen des Indigblaus einmal dazu berufen, in der Verwendung des synthetischen Indigblaus eine ähnliche Rolle zu spielen, wie die Purpurine in der des künstlichen Alizarins.

Ein anderer Umstand, welcher für die Zukunft des synthetischen Indigblaus in Betracht kommt — allerdings wohl auch für die des natürlichen Indigos — ist die etwaige Concurrenz anderer Farbstoffe. Der Cochenille ist ihr Feind nicht in einer, bis jetzt noch unbekanntem synthetischen Carminsäure erstanden, sondern in Gestalt ganz anderer Producte — Azofarbstoffe — welche sie in vielen ihrer Anwendungen ersetzen. Ähnliches könnte auch dem Indigo begegnen, ja hier und da geschieht es schon jetzt. So kann er in gewissen Anwendungen, namentlich im Rattendruck, vortheilhaft durch das später zu besprechende Alizarinblau ersetzt werden; in anderen, besonders für Baumwolle und Seide, durch das Methylenblau (s. S. 759). Endlich ist in neuerer Zeit eine als Indophenole bezeichnete Klasse von Farbstoffen hervorgetreten, welche z. B. durch gleichzeitige Oxydation von *p*-Diamidokörpern und Phenolen erhalten werden können und von denen einige dem Indigo sehr ähnliche Glieder bereits erfolgreiche Anwendung in der Rattendruckerei gefunden haben <sup>1)</sup>.

So ist die Entwicklung, welche die Industrie des künstlichen Indigblaus nehmen wird, in mehr als einer Hinsicht noch in Dunkel gehüllt. Als Fabrikationszweig hat sich bisher nur die Erzeugung der Propiolsäure eingeführt; das Verdienst, ihn geschaffen zu haben, gebührt, nächst Adolf Baeyer, den ausgezeichneten Chemikern der Badischen Anilin- und Sodafabrik, vor allem Heinrich Caro. Im Uebrigen sind die bisherigen Bestrebungen auf diesem Gebiete als Versuche zu betrachten, die Grundlage für eine spätere Industrie zu gewinnen. Sie haben einerseits das Experiment aus dem Laboratorium in die mit größeren Hilfsmitteln ausgerüstete Fabrik verlegt; andererseits haben sie ein werthvolles Material für den weiteren Ausbau der Chemie des Indigblaus geliefert, welcher unter den Händen Baeyer's sich so überraschend gestaltet hat.

Ueber die jetzt angewendete Methode der Propiolsäurebereitung mögen noch die folgenden Angaben Baeyer's (l. c.) Platz finden, welche sich auf den Betrieb in der Ludwigshafener Fabrik beziehen.

Die Zimmtsäure wird, wie bereits angeführt, direct durch Erhitzen von Benzalchlorid mit essigsäurem Natrium bereitet, also mit Umgehung des Benzaldehydes sowohl als des Essigsäureanhydrids. Diese Reaction wird in großen, mit mechanischen Rührern versehenen Kesseln ausgeführt und

<sup>1)</sup> S. w. u. bei den Derivaten des Naphthalins.

giebt eine sehr befriedigende Ausbeute. Große Schwierigkeiten bereitete die Nitrierung der Zimmtsäure; sie wurden aber überwunden und ein Proceß ausgearbeitet, durch welchen die Operation in jedem beliebigen Maßstabe und mit gutem Erfolge ausgeführt werden kann. Man beginnt damit, die Zimmtsäure in den Aethyl ester überzuführen. Den flüssigen Ester läßt man dann in dünnem Strahle, zugleich mit der erforderlichen Menge einer Mischung von Schwefel- und Salpetersäure, in ein gut gekühltes und mit Rührer versehenes Gefäß einfließen. Die feste Mischung von o- und p-Nitrozimmtsäureester, welche so entsteht, wird mit Alkohol erhitzt. Während der p-Nitrozimmtsäureester ungelöst bleibt, wird der o-Nitroester gelöst und aus der alkoholischen Lösung in großen, gelblichen Krystallen abgeschieden. Diese Verbindung liefert durch Verseifung o-Nitrozimmtsäure. Die Ueberführung der letzteren in o-Nitrophenylpropionsäure geschieht in zwei auf einander folgenden Operationen, welche beide gut gehen. Die o-Säure wird zuerst mit Brom behandelt, wodurch das Dibromid gebildet wird, und dieses darauf durch Auflösen in Natronlauge in das Natriumsalz der Propionsäure übergeführt. Die Propionsäure wird alsdann durch eine Säure ausgefällt und nach dem Waschen als Paste in den Handel gebracht.

An diese Schilderung Baeyer's schließen wir eine Inhaltsangabe der auf die Industrie des künstlichen Indigblaus bezüglichen Patente.

**Ad. Baeyer in München.** Darstellung von Derivaten der o-Nitrozimmtsäure, den Homologen und Substitutionsproducten dieser Derivate und Umwandlung derselben in Indigo-blau und verwandte Farbstoffe<sup>1)</sup>.

Die in Betracht zu ziehenden Derivate der o-Nitrozimmtsäure sind:

1. o-Nitrozimmtsäuredibromid,  $C_6H_4(NO_2) \cdot C_2H_2Br_2 \cdot CO_2H$ .
2. o-Nitromonobromzimmtsäure,  $C_6H_4(NO_2) \cdot C_2HBr \cdot CO_2H$ .
3. o-Nitrophenylpropionsäure,  $C_6H_4(NO_2) \cdot C_3 \cdot CO_2H$ .
4. o-Nitrophenylbrommilchsäure,  $C_6H_4(NO_2) \cdot C_3H_3OBr \cdot CO_2H$ .
5. o-Nitrophenyloryacrylsäure,  $C_6H_4(NO_2) \cdot C_3H_2O \cdot CO_2H$ .

Wenn statt reinen Toluols das im Handel vorkommende zur Synthese der o-Nitrozimmtsäure benutzt wird, so erhält man die Homologen dieser Säuren, welche ebenso wie auch Substitutionsproducte Anwendung finden können. Bei letzteren kann besonders Chlor und Brom oder die Nitrogruppe in den Benzolrest eintreten.

1. Darstellung von o-Nitrozimmtsäuredibromid. o-Nitrozimmtsäure wird mit Bromdämpfen behandelt und das Bromid durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt.

2. Darstellung der o-Nitromonobromzimmtsäure. Das Dibromid wird mit 2 Mol. Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung so lange

<sup>1)</sup> Deutsch. Pat. 11857, 19. März 1880.

behandelt, als noch Abscheidung von Bromkalium erfolgt. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung wird dann die Säure ausgefällt.

3. Darstellung der o-Nitrophenylpropionsäure. Das o-Nitrozimmtsäurebromid wird mit 3 Mol. alkoholischem Kali zerlegt.

4. Darstellung der o-Nitrophenylchlormilchsäure. Eine Lösung von o-nitrozimmtsäurem Natrium wird mit Chlorgas gesättigt, wodurch eine Addition von unterchloriger Säure bewirkt wird. Die o-Nitrophenylchlormilchsäure wird nach dem Ansäuern der Lösung mittelst Aether extrahirt.

5. Darstellung der o-Nitrophenylacrylsäure. o-Nitrophenylchlormilchsäure wird mit alkoholischem Kali behandelt.

Aus diesen Verbindungen wird Indigblau durch folgende Methoden erhalten:

1. o-Nitrophenylacrylsäure wird trocken oder in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Eisessig oder Phenol, langsam auf 110° erhitzt. Unter Gasentwicklung scheidet sich Indigblau in krystallinischer Form ab.

2. o-Nitrozimmtsäuredibromid wird mit wässeriger Sodaauslösung gekocht. Die Lösung färbt sich gelb und scheidet nach längerem Kochen Indigblau ab. Zusatz eines Reduktionsmittels, wie Trauben- oder Milchzucker, beschleunigt die Farbstoffbildung.

3. o-Nitrophenylpropionsäure wird in wässeriger Lösung bei Gegenwart ätzender oder kohlenaurer Alkalien mit schwachen Reduktionsmitteln, wie Trauben- oder Milchzucker erwärmt. Die Lösung scheidet alsbald Indigblau in Krystallen ab. An Stelle der reinen Säure kann man Mischungen benutzen, in welchen dieselbe sich bilden muß. So wird Indigblau direct und ohne Trennung der Zwischenproducte gebildet, indem man o-Nitrozimmtsäure zuerst mit Brom, dann mit alkoholischem Kali und schließlich mit Traubenzucker oder einer ähnlich wirkenden Substanz behandelt.

**Ad. Baeyer** in München. Neuerungen im Verfahren zur Darstellung der Materialien für die Fabrikation des Indigos und Verfahren der Erzeugung dieses Farbstoffes direct auf der Faser<sup>1)</sup>.

o-Nitrozimmtsäure wird aus o-Nitrobenzaldehyd in derselben Weise dargestellt, wie Zimmtsäure aus Benzaldehyd<sup>2)</sup>. — Zur Erzeugung des Indigblaus auf der Faser wird o-Nitrophenylpropionsäure mit Soda und Trauben- oder Milchzucker gemischt, ein Verdickungsmittel zugesetzt, die Faser mit der Mischung imprägnirt und erhitzt. Oder die Faser wird mit o-Nitrophenylacrylsäure getränkt und ohne weiteres erhitzt.

<sup>1)</sup> Deutsch. Patent. 11858, 19. März 1880 (Zusatz zum vorigen). — <sup>2)</sup> Aber der o-Nitrobenzaldehyd selbst? Das beste bisher bekannte Verfahren besteht in der vorsichtigen Oxydation der o-Nitrozimmtsäure. Dieses Patent will also wohl nur im voraus die Benutzung des o-Nitrobenzaldehyds beanspruchen für den Fall, daß einmal ein technisch verwendbares Verfahren zu seiner Darstellung gefunden wird.

**Ad. Baeyer** in München. Darstellung von künstlichem Indigblau und verwandten Farbstoffen aus *o*-Nitrozimmtsäure, deren Homologen und Substitutionsproducten<sup>1)</sup>.

Aus *o*-Nitrozimmtsäure oder deren Homologen und Substitutionsproducten werden *o*-Nitrophenylpropionsäure, deren Homologe oder Substitutionsproducte dargestellt, dieselben werden in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Eisenvitriol versetzt. Hierdurch werden Indigblau oder Homologe und Substitutionsproducte desselben gebildet<sup>2)</sup>. In analoger Weise entsteht aus *o*-Nitrozimmtsäure ein blauer Farbstoff, welcher mit dem Indigblau verwandt ist, indem diese Säure, ein Salz oder ein Ester derselben mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wird und damit entweder in der Kälte oder bei ca. 50° einige Stunden stehen bleibt. Auf Wasserzusatz fällt der Farbstoff in blauen Flocken aus, welche zur Reinigung mit Wasser gewaschen werden.

**Badische Anilin- und Sodafabrik** in Ludwigshafen am Rhein. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäure<sup>3)</sup>.

Benzalchlorid wird mit wasserfreiem Natriumacetat erhitzt. Statt des Benzalchlorides kann auch Benzalbromid oder Benzalchlorobromid verwendet werden. Behandelt man in gleicher Weise bei Temperaturen zwischen 180 und 200° Chlor- und Brom- oder Nitrosubstitutionsproducte des Benzalchlorides, so erhält man gechlorte, gebromte, nitrirte Zimmtsäuren.

**C. König** in Höchst a. M. Darstellung von Benzaldiacetat und Substitutionsproducten und Umbildung dieser Körper in Zimmtsäure, beziehungsweise deren Substitutionsproducte<sup>4)</sup>.

Durch Einwirkung von wasserfreiem Bleiacetat auf Benzalchlorid bei 120 bis 140° wird Benzaldiacetat,  $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5O)_2$ , dargestellt. Das Reactionsproduct wird durch 18- bis 20 stündiges Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat auf 180 bis 220° in Zimmtsäure umgewandelt. Nach dem Ausstoßen der Schmelze mit Wasser wird die Zimmtsäure mit Soda in Lösung gebracht. — Durch Extraction mit Aether kann auch vorher das Benzaldiacetat von dem Chlorblei getrennt werden.

**Badische Anilin- und Sodafabrik** in Ludwigshafen am Rhein. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos und zur Erzeugung dieses Farbstoffes direct auf der Faser<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Deutsch. Pat. 12601, 18. Juni 1880. Zweiter Zusatz zu Nr. 11857 vom 19. März 1880. — <sup>2)</sup> Diese Angabe ist irrig: es entsteht bei dieser Reaction das dem Indigblau ähnliche, aber doch wesentlich davon verschiedene Indoïn. S. S. 1016 und 1041; ferner auch das Patent 14997. — <sup>3)</sup> Deutsch. Pat. 17467, 14. Aug. 1880. — <sup>4)</sup> Engl. Pat. 289 vom 22. Jan. 1881, zugleich von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. für Deutschland patentirt, Deutsch. Pat. 18064, 19. Jan. 1881. — <sup>5)</sup> Deutsch. Pat. 14997, 6. Febr. 1881, dritter Zusatz zu Nr. 11857.

Durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf *o*-Nitrophensylpropionsäure bei niedriger Temperatur entsteht ein Umwandlungsproduct, welches durch Eisenvitriol in einen blauen, dem Indigo ähnlichen Farbstoff übergeführt wird <sup>1)</sup>. Der Eisenvitriol kann durch zahlreiche andere (reducirende) Körper, wie Metalle, Oxide, Sulfide, Salze ersetzt werden. — Der Farbstoff giebt mit wässriger schwefliger Säure oder mit einem alkalischen Bisulfit eine blaue Lösung, aus der ein wasserlöslicher Farbstoff durch Ausfällen gewonnen werden kann. Dieser wird beim Erwärmen oder durch Einwirkung von Säuren in einen andern blauen, unlöslichen Farbstoff verwandelt.

Die angegebenen Reactionen sind für die Färberei von Bedeutung, da man mit dem Schwefligsäurederivat färben und den Farbstoff durch Dämpfen oder Säurepassage fixiren kann.

**Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein.** Neuerungen im Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos und zur Erzeugung dieses Farbstoffes direct auf der Faser <sup>2)</sup>.

Zu den alkalischen Reductionsmitteln, welche ähnlich wie Trauben- und Milchzucker die Umwandlung der *o*-Nitrophensylpropionsäure in Indigblau bewirken, gehören auch die Sulfide, Hydrosulfide, Polysulfide, sulfocarbon-sauren und äthersulfocarbon-sauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden und insbesondere die ranthogensauren Salze der Alkalimetalle.

Die genannten Reductionsmittel wirken bereits in der Kälte, schneller beim Erwärmen in wässriger oder alkoholischer Lösung. Bei Anwendung der ranthogensauren Salze tritt die Bildung des Indigblaus vornehmlich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein, z. B. beim Eintrocknen einer Lösung aus 1 kg Säure, 1/2 kg Wasser, 1/2 kg Pottasche, 1 1/2 kg ranthogensaurem Kalium. Zur Erzeugung des Farbstoffs auf der Faser verwendet man dieselbe Lösung, oder besser alkalische Lösungen der Propionsäure und Lösungen von ranthogensauren Salzen nach einander. Auch hier findet die Farbstoffbildung in der Kälte, schneller in einem Trockenraume statt.

**Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein.** Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäure <sup>3)</sup>.

Bei der Darstellung der Zimmtsäure kann das Natriumacetat durch die entsprechenden Mengen des Kaliumsalzes oder eines Gemisches von Kalium- und Natriumacetat ersetzt werden.

**Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein.** Neuerungen zu dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Nach der Darstellung und dem Verhalten zu schwefliger Säure offenbar Indoin. S. auch das Patent 12601. — <sup>2)</sup> Deutsch. Pat. 15516, 6. Febr. 1881. Viertes Zusatz zu Nr. 11857, 19. März 1880. — <sup>3)</sup> Deutsch. Pat. 18232, 16. Febr. 1881. Zusatz zu Nr. 17467, 14. Aug. 1880. — <sup>4)</sup> Deutsch. Pat. 17656, 8. Juli 1881. Fünfter Zusatz zu Nr. 11857.

In diesem Patente ist die Darstellung der von Baeyer eingehend studirten Zwischenproducte beschrieben, welche bei dem Uebergang von Propiolsäure zu Indigblau auftreten: des Isatogensäureesters, des Indoxyls, der Indoxylsäure und ihres Esters. Doch sind theilweise für diese Körper von Baeyer abweichende Bezeichnungen gebraucht.

1. Die Ester der o-Nitrophensylpropiolsäure lassen sich durch alkalische Reductionsmittel, wie Ammoniumhydrogensulfid, in Indogensäureester<sup>1)</sup> verwandeln. Nach der Einwirkung wird die Mischung angesäuert. Dem Unlöslichen entzieht man durch wiederholte Behandlung mit verdünnten Alkalien den Indogensäureester<sup>2)</sup>, der sich aus den alkalischen Auszügen auf Zusatz von Säure abscheidet.

2. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf o-Nitrophensylpropiolsäureester unter Vermeidung von Temperaturerhöhung entsteht der damit isomere Isatogensäureester. Aus der dunkelrothen Lösung wird derselbe durch Wasser ausgefällt. Er wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

3. Durch saure Reductionsmittel, z. B. Zink und Salzsäure, wird Isatogensäureester in den unter 1. beschriebenen Indogensäureester übergeführt.

4. Der Indogensäureester liefert durch Verseifung Indogensäure<sup>3)</sup>. Beispielsweise wird Indogensäureester in das drei- bis fünffache Gewicht eines bei 160 bis 180° schmelzenden Natriumhydroxydes eingetragen, bis kein ferneres Aufschäumen von Alkoholdämpfen wahrnehmbar ist. Das entstandene Product wird unter Abkühlung in verdünnte Schwefelsäure eingetragen und die dadurch ausgeschiedene Indogensäure abfiltrirt.

5. Durch Kohlensäureabspaltung entsteht aus Indogensäure Indogen<sup>4)</sup>. Die Zersetzung erfolgt beim Kochen von Indogensäurelösungen oder bei vorsichtigem Schmelzen. Das Indogen scheidet sich hierbei als Del ab.

6. Die vorstehend erwähnten Zwischenproducte, Indogensäureester, Indogensäure und Indogen, liefern bei Einwirkung von verdünnten Säuren und Alkalien unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs oder anderer Oxydationsmittel Indigblau. In Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure entstehen die Sulfosäuren des letzteren. — Indogensäure oder Indogen gehen in Berührung mit Ammoniak und atmosphärischem Sauerstoff in der Kälte glatt und schnell in Indigo über, auch auf der Zeugfaser. Ebenso bildet sich Indigblau durch Zusatz von sauren Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid oder Kupferchlorid zu den Auflösungen von Indogensäure oder Indogen.

7. Auf Zusatz von Isatin zur Indogenlösung scheidet sich das dem Indigoblau isomere Indirubin ab. Derselbe Farbstoff bildet sich auch unter Kohlensäureabspaltung beim Zusatz von Isatin zu einer erwärmten Lösung von Indogensäure in wässrigem kohlensauren Natrium.

<sup>1)</sup> D. i. Indoxylsäureester. — <sup>2)</sup> Derselbe hat phenolartige Eigenschaften. — <sup>3)</sup> Indoxylsäure. — <sup>4)</sup> Indoxyl.

**Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein.**  
 Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos<sup>1)</sup>.

Orthonitrophenylacetylen, durch Kochen einer wässerigen Lösung der Orthonitrophenylpropionsäure erhalten, wird durch Behandlung mit ammoniakalischem Kupferchlorür in die Kupferoxydulverbindung verwandelt und diese mittelst einer alkalischen Ferrichalkiumlösung zu o-Dinitrodiphenylbiacetylen oxydirt. Letzteres wird durch Chloroform extrahirt. Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wird es in das isomere Diisatogen verwandelt. Zu diesem Zwecke wird das o-Dinitrodiphenylbiacetylen mit concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei angerührt und unter Abkühlung mit soviel rauchender Schwefelsäure versetzt, bis alles gelöst ist. Die dunkle, kirschrothe Flüssigkeit wird filtrirt und in kaltes Wasser oder Alkohol gegossen. In ersterem Falle scheidet sich das Diisatogen als dunkelrother amorpher Niederschlag aus, in letzterem in dunkelrothen Nadeln. Das Diisatogen liefert bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriol Indoïn; durch Schwefelalkalien wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur in Indigblau übergeführt, ebenso durch Zinkstaub mit Essigsäure oder Ammoniak resp. Natronlauge, ferner durch gelindes Erwärmen mit Traubenzucker und Alkalilauge.

Ein zweites Verfahren beruht auf der Darstellung von Schwefligsäureverbindungen des Isatogens (?) oder Diisatogens. Zur Darstellung der Isatogenverbindung wird o-Nitrophenylpropionsäure oder o-Nitrophenylacetylen mit einer überschüssigen concentrirten Lösung von Ammoniumdisulfit bis zur völligen Lösung gekocht. Zur Entfernung der schwefligen Säure wird essigsaures Barium hinzugefügt, bis keine Fällung mehr erfolgt, darauf filtrirt. Die so erhaltene gelbe Flüssigkeit liefert mit Reductionsmitteln, z. B. Zinkstaub und Ammoniak, Indigblau.

Zur Darstellung der Schwefligsäureverbindung des Diisatogens wird dieses mit überschüssigem Ammoniumdisulfit gekocht und verfahren wie oben. Die auf diesem Wege dargestellte Verbindung liefert gleichfalls bei der Behandlung mit Zinkstaub und Ammoniak oder anderen Reductionsmitteln Indigblau.

**Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein.**  
 Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos aus dem o-Nitrobenzaldehyd<sup>2)</sup>.

Darstellung von o-Nitrocinnamylameisensäure. 10 Thle. o-Nitrobenzaldehyd werden in 6 Thln. Brenztraubensäure unter gelindem Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten auf 10° mit Salzsäuregas gesättigt. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen wird die krystallinisch erstarrte Masse mit Wasser gewaschen, wenn erforderlich getrocknet und durch Umkrystallisiren gereinigt.

<sup>1)</sup> Deutsch. Pat. 19206, 23. December 1881. Sechster Zusatz zu Nr. 11857. —

<sup>2)</sup> Deutsch. Pat. Nr. 19768, 24. Febr. 1882.

**Darstellung von Indigblau.** 1. Die *o*-Nitrocinnamylameisensäure wird in eine gesättigte Lösung der doppelten Gewichtsmenge kohlensauren Natriums eingetragen und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Das reichlich ausgeschiedene Indigblau wird filtrirt und mit Wasser gewaschen. Dieselbe Umwandlung wird durch verdünnte Lösungen kaustischer Alkalien und alkalischer Erden bewirkt. Erwärmen beschleunigt die Reaction. Durch passende Modification dieses Verfahrens läßt sich der künstliche Indigo auch auf der Faser erzeugen.

2. 10 Thle. *o*-Nitrobenzaldehyd werden mit 6 Thln. Brenztraubensäure gemischt und allmählig mit einer zweiprocentigen wässerigen Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen wird das ausgeschiedene Indigblau filtrirt und mit Wasser gewaschen.

3. 10 Thle. *o*-Nitrobenzaldehyd werden in 15 Thln. Aceton gelöst und nach und nach mit einer Lösung von 3 Thln. Natrium in 130 Thln. Wasser vermischt. Die schnell und ohne äußeres Erwärmen eintretende Abscheidung von Indigblau ist in zwei bis drei Tagen beendigt.

4. In derselben Weise wie unter 3. kann Indigblau erhalten werden durch Einwirkung von Natronlauge auf *o*-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd.

**Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.** Darstellung von Indigblau aus Monobenzylidenacetone (Acetocinnamon) <sup>1)</sup>.

1 Thl. Monobenzylidenacetone wird mit 5 Thln. Schwefelsäure zusammengerieben und bei 0 bis 15° mit der berechneten Menge Salpetersäure, spec. Gew. 1,46, gemischt, mit der doppelten Gewichtsmenge Schwefelsäure, versetzt; darauf in viel Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltrirt und gewaschen. Er besteht aus einer Mischung von *o*- und *p*-Nitrobenzylidenacetone. Zur Trennung der Isomeren wird er in 1½ Thln. Alkohol gelöst. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich die Paraverbindung fast vollständig aus. Die Orthoverbindung wird durch Abdestilliren des Alkohols oder durch Fällung mit 3 bis 4 Vol. Wasser erhalten. Wird 1 Thl. derselben mit 5 Thln. Alkohol und 3 Thln. 10 procentiger Natronlauge vermischt und in der Kälte einige Zeit stehen gelassen, so entsteht eine neue Substanz, welche nach dem Ansäuern mittelst Aether extrahirt werden kann. Sie liefert beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung, noch leichter auf Zusatz von Soda oder Natrium reichliche Mengen von Indigblau, welches nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol sofort rein ist. In analoger Weise können Substitutionsproducte des Indigblaus erhalten werden.

**Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.** Verfahren zur Herstellung von *o*-Nitro-*m*-Methylbenzaldehyd aus dem *m*-Methylbenzaldehyd <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Deutsch. Pat., 23. März 1882. — <sup>2)</sup> Deutsch. Pat., 1. Juli 1882.



12 Thle. Toluylaldehyd werden in der sechsfachen Menge concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung gelöst. In diese Lösung läßt man ein kaltes Gemisch von 10 Thln. Salpetersäure und 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur, welche  $15^{\circ}$  nicht übersteigt, langsam einfließen. Beim Eingießen der Reaktionsmasse in Eiswasser scheidet sich der gebildete Nitroaldehyd als gelbliches Del ab, welches in Wasser schwer, in Alkohol, Benzol u. leicht löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Mit einer concentrirten Lösung von Natriumdifusfit geschüttelt, scheidet es eine Doppelverbindung in glänzenden, farblosen Nadeln ab.

Der o-Nitro-m-Methylbenzaldehyd dient zur Darstellung des Methylindigblaus. Man löst 1 Thl. davon in 2 Thln. Aceton und versetzt die Lösung mit 25 Thln. einer zweiprocentigen Natronlauge. Der Methylindigo, dessen Bildung in kurzer Zeit erfolgt, wird auf einem Filter gesammelt und zur Reinigung mit Wasser, später mit Alkohol gewaschen.

Die Anwendung der Propiolsäure im Rattendruck ist hier selbstverständlich nicht eingehend zu besprechen. Nur einige wenige Punkte seien berührt.

Das Princip der Indigblauerzeugung auf der Faser ist bereits oben (S. 964) angegeben. Ein Uebelstand ist, daß die alle nöthigen Ingredienzien enthaltende Druckfarbe nur kurze Zeit unverändert bleibt und schon nach einigen Stunden erheblich in ihrer Wirkung geschwächt ist. Es ist daher zweckmäßig, das xanthogensaure Natrium nicht sogleich einer größeren Menge der Druckfarbe beizumischen, sondern diese zunächst ohne Xanthat herzustellen und letzteres erst unmittelbar vor dem Gebrauche hinzuzufügen.

Nach einer Anweisung der Badischen Anilin- und Sodafabrik<sup>1)</sup> kann z. B. zur Herstellung von Dunkelblau eine Druckfarbe dienen, zu deren Erzeugung 40 g Propiolsäurepaste 25 Proc., und 10 g fein gepulverter Borax innig verrührt, darauf mit 70 g Stärkeverdünnung vermischt werden. Unmittelbar vor dem Gebrauch werden 15 g xanthogensaures Natrium eingerührt.

Die Farbe wird am besten in der kalten, möglichst trocknen Fänge innerhalb 48 Stunden, oder bei  $40^{\circ}$  in kürzerer Zeit entwickelt. Nach dem Waschen müssen die Stücke mit kochendem Wasser, oder besser mit einer einprocentigen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium behandelt werden, um den von dem Oxydationsproducte des xanthogensauren Natriums herrührenden unangenehmen und sehr anhaftenden Geruch zu entfernen. Schließlich folgt eine Behandlung im Seisenbade von  $30^{\circ}$ ; kochende Seisenbäder beeinträchtigen die Schönheit der Farbe.

Ohne Schwierigkeit lassen sich mit dem Indigblau die in ganz ähnlicher Weise zu entwickelnden Farben Anilinschwarz und Catechu aufdrucken. Ebenso die Thonerde und Eisenbeizen, welche nach dem Fixiren in Alizarin ausgefärbt und in üblicher Weise mit Türkischrothöl anivirt werden. Für die Combination

<sup>1)</sup> Privatmittheilung.

mit Dampfzarten ist zu berücksichtigen, daß scharfes Dämpfen die Farbe des Indigblaus — des künstlichen und des natürlichen in gleicher Weise — beeinträchtigt. Doch kann man nach der Entwicklung des Blaus die Dampfzarten bei niederem Druck fixiren.

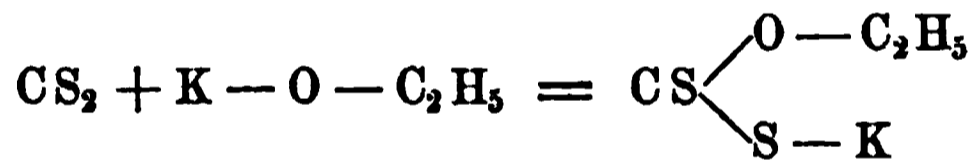
Die geringe Haltbarkeit der Xanthat-Propiolsäurefarbe macht es in vielen Fällen empfehlenswerth, die Stücke zuerst mit einer Auflösung von xanthogensaurem Natrium zu imprägniren und sie dann nach dem Trocknen mit einer reinen Propiolsäurefarbe zu bedrucken. Auf dem mit xanthogensaurem Natrium präparirten Gewebe lassen sich die Thonerde- und Eisenbeizen ebenso wie auf dem unpräparirten fixiren.

Worauf die Wirkung der xanthogensauren Salze bei der Bildung des Indigblaus beruht, ist eine offene Frage, da bisher reducirende Eigenschaften dieser Verbindungen kaum bekannt sind<sup>1)</sup>.

Nach den in der Badischen Anilin- und Sodafabrik gemachten Erfahrungen<sup>2)</sup> entsteht bei der Erzeugung des Farbstoffs ein Oxydationsproduct der Xanthogensäure, welches als ein übelriechender, mit Wasserdampf flüchtiger, aber in Lösungsmitteln unlöslicher Körper auf der Faser zurückbleibt, und durch besondere Operationen entfernt werden muß. Näher untersucht scheint derselbe bis jetzt nicht zu sein.

Die Darstellung der Xanthogensäure — Aethylorgansulfocohlen- säure —  $\text{CS} \begin{cases} \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{S} - \text{H} \end{cases}$ , welche der Vertreter einer ganzen Reihe ähnlicher

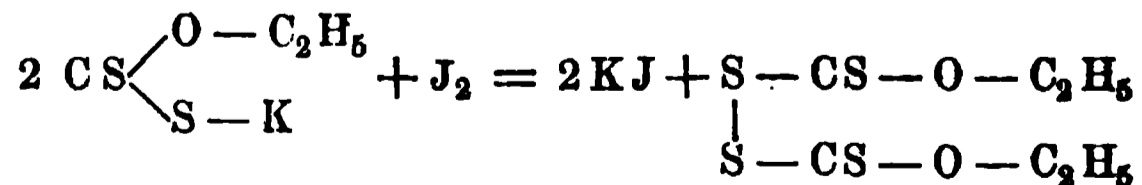
Verbindungen ist, ist eine sehr einfache. Schwefelkohlenstoff giebt beim Vermischen mit alkoholischer Kalilauge unmittelbar xanthogensaures Kalium:



Versetzt man eine gesättigte Lösung von Alkali in absolutem Alkohol mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff, so erstarrt die Flüssigkeit sogleich durch Ausscheidung der hellgelben, seideartigen, verwebten Nadeln des Salzes. Man filtrirt sie ab, wäscht sie mit Aether, preßt sie und trocknet sie über Schwefelsäure<sup>3)</sup>.

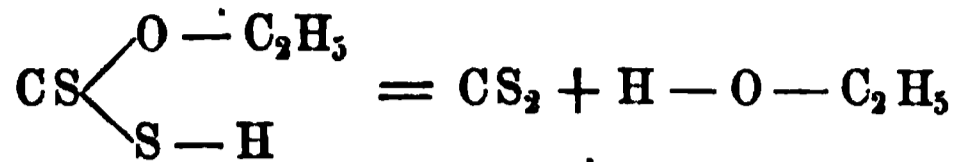
Die Darstellung des Natriumsalzes ist analog, doch ist es in Alkohol bedeutend leichter löslich und muß daher unter Anwendung concentrirter Lösungen bereitet werden.

<sup>1)</sup> Man könnte etwa die Bildung von xanthogensaurem Kupferoxydul aus xanthogensaurem Alkali und Kupferoxydsalzen (s. u.) als solche anführen. — Auch die Einwirkung von Jod auf xanthogensaure Salze, welche nach der Gleichung



verläuft, kann als eine reducirende Wirkung aufgefaßt werden. — <sup>2)</sup> Privatmittheilung. — <sup>3)</sup> Sacc, Liebig's Annalen 52, 345.

Die freie Säure wird durch Zerlegung der Salze mit verdünnter Schwefelsäure bei 0° gewonnen. Sie ist ein farbloses, durchsichtiges Del, schwerer als Wasser und darin kaum löslich. Schon bei 24° zerfällt sie in Alkohol und Schwefelkohlenstoff:



Die Xanthogensäure wurde im Jahre 1822 von Zeise entdeckt und später von verschiedenen Chemikern studirt <sup>1)</sup>. Besonders charakteristisch ist das Kupferoxydsalz  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O})_2\text{Cu}_2$ , welches als zuerst brauner, aber rasch gelb werdender flockiger Niederschlag entsteht, wenn die Auflösung eines xanthogensauren Salzes mit der eines Kupferoxydsalzes versetzt wird. Diese Reaction hat der Säure den Namen gegeben (*ξανθός*, gelb). Gladstoe <sup>2)</sup> lehrte eine Anzahl sehr schön krystallisirender Salze derselben kennen. Die in ihr enthaltene Methylgruppe kann durch andere Alkoholradikale vertreten werden, und es entsteht so eine ganze Reihe von Xanthogensäuren, die auf analoge Weise dargestellt werden können; so die Methylxanthogensäure,



scheidung von diesen homologen Verbindungen kann die Xanthogensäure *κατ' ἐξοχήν* auch Methylxanthogensäure genannt werden. In älteren Werken wird sie auch als Xanthon- oder Xanthinsäure bezeichnet.

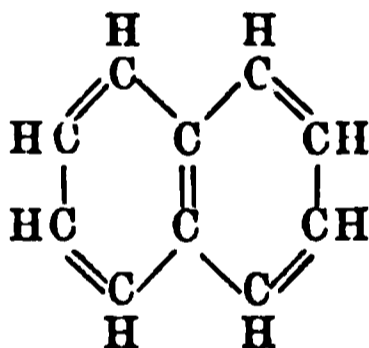
<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch der organ. Chem. I. 746; Suppl. 221. —  
<sup>2)</sup> Liebig's Annalen 122, 87.

## Derivate des Naphthalins.

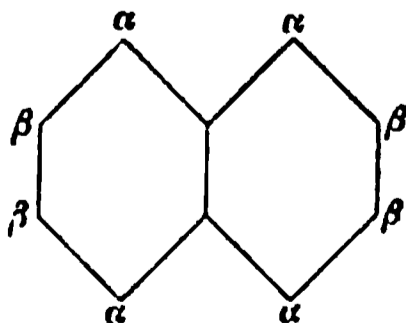
---

Wie wir in den Capiteln über die Phtaleine und ganz besonders über die Azofarbstoffe gesehen haben, ist in den letzten Jahren die Verwendung des Naphthalins zur Erzeugung von Farbstoffen mehr und mehr in den Vordergrund getreten. Vor allem haben unter den gemischten Phenolazofarbstoffen gerade die Naphthalinderivate eine ganz besondere technische Bedeutung erlangt. Es leiten sich dieselben vom  $\alpha$ -Naphthylamin und von den beiden Naphtholen ( $\alpha$  und  $\beta$ ) ab <sup>1)</sup>. Das im Jahre 1876 entdeckte  $\beta$ -Naphthylamin konnte

<sup>1)</sup> Bekanntlich können die Monoderivate des Naphthalins in zwei isomeren Modificationen existiren, welche durch die Bezeichnungen  $\alpha$ - und  $\beta$ - unterschieden werden. Die jetzt allgemein adoptirte Auffassung Erlenmeyer's, wonach das Naphthalinmolekül sich in symmetrischer Weise aus zwei Benzolkernen zusammensetzt und welche bei Annahme des Kekulé'schen Benzolschemas in der Formel



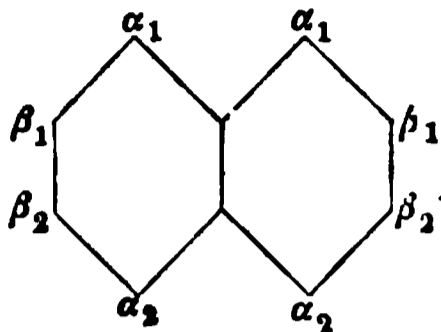
ihren Ausdruck findet, giebt von dieser Thatsache in befriedigender Weise Rechenschaft, da offenbar verschiedene Verbindungen entstehen müssen, je nachdem die Substitution an einem Kohlenstoffatom stattfindet, welches zu einem der den beiden Kernen gemeinsamen Kohlenstoffatome in Ortho- oder in Metastellung steht. Es fragte sich nur, welchem von diesen beiden Fällen die  $\alpha$ -, welchem die  $\beta$ -Derivate entsprechen. Neuere Untersuchungen lassen keinen Zweifel darüber, daß die Orthostellung der  $\alpha$ -Reihe zukommt, die Metastellung aber der  $\beta$ -Reihe, was in dem folgenden Schema ausgedrückt werden kann:



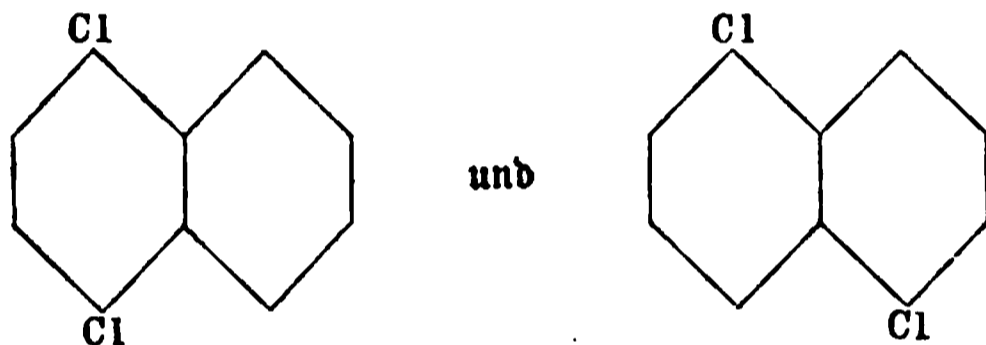
Bei den höher substituirtten Naphthalinderivaten wächst die Zahl der möglichen Isomeren bedeutend, besonders wenn die Substituenten verschieden sind. Um auch

zunächst nicht in ähnlicher Weise verwendet werden, wie sein lange bekanntes Homeres, weil die Darstellungsmethode es nicht erlaubte. Erst in neuester

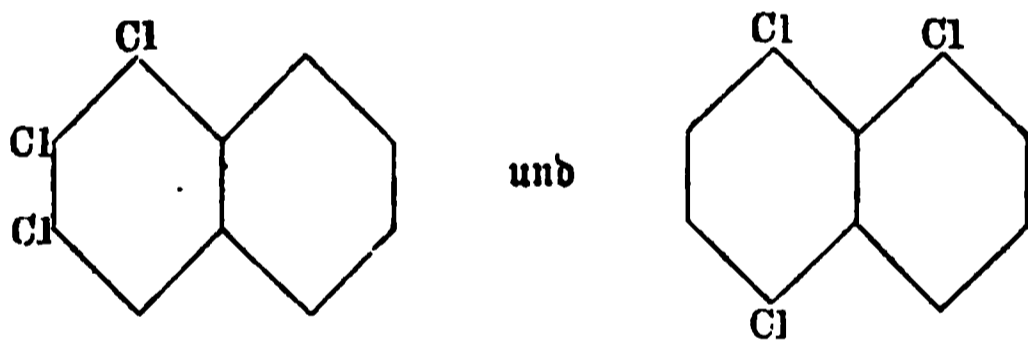
hier die Constitution zum Ausdruck zu bringen, war man genöthigt, die acht Plätze des Naphthalinmoleküls noch weiter zu unterscheiden, wie aus folgendem Schema wohl ohne weiteren Commentar hervorgehen wird



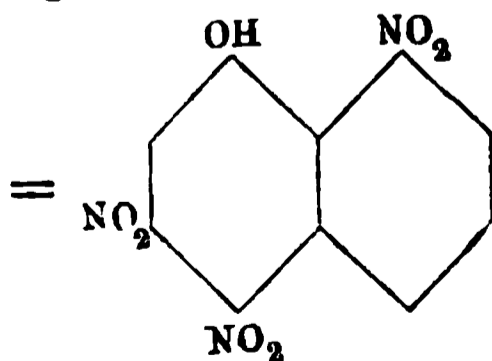
Die Bezeichnung der Derivate geschieht nun nach Zolin in der Art, daß man angiebt, welche Plätze die Substituenten einnehmen, und die betreffenden Zeichen durch einen einfachen Strich verbindet, wenn beide Substituenten in denselben Kern eingetreten sind; dagegen durch einen doppelten, wenn sie auf die beiden Kerne vertheilt sind. Von den beiden Verbindungen



ist demnach die erste als  $(\alpha_1 - \alpha_2)C_{10}H_8Cl_2$  zu bezeichnen; die zweite als  $(\alpha_1 = \alpha_2)$ . — Analoge Principien wendet man bei den höher substituirtten Verbindungen an. Die beiden Körper



werden z. B. als  $(\alpha_1 - \beta_1 - \beta_2)$  und  $(\alpha_1 - \alpha_2 = \alpha_1)C_{10}H_5Cl_3$  formulirt. Ist eine größere Zahl ungleicher Substituenten vorhanden, so muß man entweder die aufgelöfteren Formeln gebrauchen, oder darauf halten, daß die Buchstabenbezeichnung auch in der Reihenfolge mit der Bezeichnung der Substituenten in der Formel correspondirt, z. B.



Eine übersichtliche und sehr verdienstliche tabellarische Zusammenstellung der Substitutionsproducte des Naphthalins haben F. Reverdin und G. Nölting gegeben in der Schrift: Ueber die Constitution des Naphthalins und seiner Abkömmlinge. Genf, Basel und Lyon, G. Georg's Verlag, 1880.

Zeit ist dies anders geworden, da es gelungen ist, das  $\beta$ -Naphthylamin aus dem  $\beta$ -Naphthol zu erhalten, und zwar nach einer Methode, welche allgemeiner Anwendung fähig ist und überhaupt gestattet, Phenole in die entsprechenden aromatischen Amine überzuführen. Es steht daher zu erwarten, daß die nächste Zeit eine Anzahl neuer Azofarbstoffe hervorbringen wird, welche sich vom  $\beta$ -Naphthylamin ableiten und sich den bereits eingebürgerten Derivaten des  $\alpha$ -Naphthylamins an die Seite stellen werden.

Die Darstellung des  $\alpha$ -Naphthylamins und der beiden Naphthole ist im wesentlichen dieselbe geblieben, wie sie bereits früher beschrieben wurde (S. 359, 369, 372).

### Reindarstellung des Naphthalins.

Die in den Fabriken angewendeten Reinigungsmethoden<sup>1)</sup> liefern das Naphthalin nicht absolut frei von Beimengungen, was sich dadurch zu erkennen giebt, daß es sich nach längerer Zeit an der Luft röthet. Von der Voraussetzung ausgehend, daß diese Röthung von einer Bildung von Farbstoffen aus den kaum ganz zu entfernenden Spuren von Phenol<sup>2)</sup> oder von einer anderweitigen Oxydationswirkung herrühre, setzte Lunge<sup>3)</sup> bei der Behandlung des Naphthalins mit concentrirter Schwefelsäure einige Procent regenerirten Braunstein (Weldon-schlamm) zu und erhielt nach dem Destilliren ein Product, welches sich durch längeres Stehen nicht röthete. Es ist anzunehmen, daß hierbei durch den aus dem Braunstein entwickelten Sauerstoff die Farbstoffbildung schon während der Reinigungsoperation herbeigeführt wird, und daß dann die nicht flüchtigen gefärbten Condensationsproducte bei der Destillation zurückbleiben. — Um sich zu überzeugen, ob das Naphthalin an der Luft und dem Lichte weiß bleiben wird, kann man es mit Schwefelsäure oder Salpetersäure prüfen. Beim Auflösen in concentrirter heißer Schwefelsäure soll es nur eine schwach violette oder ganz helle rosa Färbung zeigen. Die Salpetersäureprobe wird ausgeführt, indem man auf den Boden eines Exsiccators reine, nicht rauchende Salpetersäure bringt, die Naphthalinproben auf Uhrgläsern darüber stellt und das Ganze bedeckt. Wenn sie wenigstens eine halbe, besser zwei Stunden farblos bleiben, sind sie gut. Weniger gute Sorten färben sich bald rosa. Nach einigen Stunden werden sie alle gelb, jedenfalls durch Bildung von Nitronaphthalin.

---

1) S. S. 351; ferner: die Industrie der Steinkohlentheerdestillation und Ammoniakwasserbereitung von Dr. Georg Lunge, Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn, 1882, S. 219. — 2) Man könnte wohl am ersten an Phenochinon (S. 942) denken. — 3) Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1881, 1755. S. auch Chem. Industrie 1881, 382, 414.

Von Derivaten des Naphthalins ist hier das folgende nachzutragen.

**Nitronaphthalin.** Wie für alle Monoderivate des Naphthalins läßt die Theorie auch für das Nitronaphthalin zwei Modificationen voraussehen; doch ist bis jetzt erst eine von beiden bekannt. Es ist der S. 354 besprochene Körper, welcher der  $\alpha$ -Reihe zugehört.

**Dinitronaphthaline** <sup>1)</sup>. Es sind drei Isomere bekannt, von denen zwei gleichzeitig beim Nitriren des Naphthalins entstehen: das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinitronaphthalin. Zu ihrer Darstellung übergießt man 100 g Naphthalin mit 310 ccm roher Salpetersäure, läßt 24 Stunden kalt stehen und giebt dann 160 ccm Schwefelsäure hinzu. Das Gemenge bleibt einen Tag lang auf dem Wasserbade stehen. Man gießt dann die Säure, welche nur wenig Dinitronaphthalin gelöst enthält, ab, wäscht die feste zerriebene Masse mit Wasser und kocht sie nach dem Trocknen zweimal mit Schwefelkohlenstoff aus (um Spuren von Mononitronaphthalin zu entfernen). Das getrocknete Gemenge wird nun einige Male mit kaltem Aceton geschüttelt, wobei  $\beta$ -Dinitronaphthalin in Lösung geht. Das Ungelöste kocht man zweimal mit Aceton auf und filtrirt heiß. Es bleibt dann nahezu reines  $\alpha$ -Dinitronaphthalin zurück. Schmilzt dasselbe niedriger als 210 bis 212°, so ist die Behandlung mit Aceton zu wiederholen <sup>2)</sup>.

1.  $\alpha$ -Dinitronaphthalin ( $\alpha_1 = \alpha_2$ )  $C_{10}H_6(NO_2)_2$ . Die nach der soeben angegebenen Methode dargestellte Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Aether gereinigt. Sie krystallisirt in gelblichen Nadeln oder rhombischen, sägeartig gezahnten Tafeln. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, am besten wie es scheint in Eisessig. Schmelzpunkt 216°.

2.  $\beta$ -Dinitronaphthalin. Es wird von der Hauptmenge der gleichzeitig gebildeten  $\alpha$ -Verbindung mittelst Aceton getrennt (s. o.). Zur vollständigen Abscheidung des Isomeren ist aber eine Umkrystallisation aus Chloroform, Eisessig, Aceton oder einem anderen Lösungsmittel erforderlich. In allen ist die  $\beta$ -Verbindung zwar nur wenig, aber doch leichter löslich als das  $\alpha$ -Derivat. — Das  $\beta$ -Dinitronaphthalin bildet rhombische Tafeln. Schmelzpunkt 170°.

3.  $\gamma$ -Dinitronaphthalin ( $\alpha - \beta$ )  $C_{10}H_6(NO_2)_2$  <sup>3)</sup>. Wird aus Dinitro- $\alpha$ -Naphthylamin erhalten, indem man dasselbe mittelst salpetriger

<sup>1)</sup> Schon Laurent und Marignac beschrieben die Darstellung eines Dinitronaphthalins, welches sie durch Kochen von Naphthalin mit Salpetersäure erhielten (s. Gmelin-Raut, Handb. der organ. Chem. IV, 81). Laurent giebt den Schmelzpunkt zu 185° an; es muß aber dahin gestellt bleiben, ob Laurent und Marignac eine reine Verbindung in Händen hatten. — <sup>2)</sup> Weilstein und Kurbatow, Liebig's Annalen 202, 219; s. auch Lautemann und d'Aguiar, Jahresber. d. Chem. 1865, 564; Hollemann, ibid. 565; d'Aguiar, Ber. d. d. Chem. Gesellsch. 1869, 220; 1870, 27; 1872, 370. (Dasselbst krystallogr. Angaben.) Troost, Jahresber. d. Chem. 1861, 644. Darmstädter und Wichelhaus, Liebig's Annalen 152, 301. Weilstein und Ruhlberg, ibid. 169, 86. — <sup>3)</sup> Ob ( $\alpha_1 - \beta_1$ ) oder ( $\alpha_1 - \beta_2$ ) ist vorläufig unentschieden; wahrscheinlicher ist es ( $\alpha_1 - \beta_2$ ).

Säure in die Diazoverbindung überführt und dann durch Einwirkung von Alkohol die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Das Product wird durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge und darauf folgendes Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Hellgelbliche, fast farblose Nadelchen, welche leicht sublimiren. Schmelzpunkt  $144^{\circ}$ <sup>1)</sup>.

**Trinitronaphthaline**,  $C_{10}H_5(NO_2)_3$ , gleichfalls in drei Modificationen bekannt; zwei davon entstehen durch Nitriren des  $\alpha$ -Dinitronaphthalins unter verschiedenen Bedingungen.

1.  $\alpha$ -Trinitronaphthalin wird dargestellt durch achtstündiges Kochen von 15 g  $\alpha$ -Dinitronaphthalin mit 200 bis 250 g Salpetersäure  $45^{\circ}$  B. Man fällt mit Wasser und krystallisirt den getrockneten Niederschlag aus kochendem Eisessig (20 g) und dann aus Chloroform (100 bis 120 g)<sup>2)</sup>. Es bildet monokline Krystalle; aus Alkohol krystallisirt es in sägeförmigen Blättchen. Löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig. Schmelzpunkt  $122^{\circ}$ .

2.  $\beta$ -Trinitronaphthalin wurde zuerst von Laurent<sup>3)</sup> erhalten und zwar durch Nitriren des Naphthalins. Lautemann und d'Aguiar<sup>4)</sup> stellten es dar durch 14 tägiges Kochen von Naphthalin mit rauchender Salpetersäure. Es entsteht auch beim Nitriren von  $\beta$ -Dinitronaphthalin<sup>5)</sup> und kann aus dem Trinitro- $\alpha$ -Naphthylamin sowie aus Trinitro- $\beta$ -Naphthylamin,  $C_{10}H_4(NO_2)_3NH_2$  durch Elimination der Amidogruppe erhalten werden<sup>6)</sup>. Letzteres geschieht, indem man die genannten Verbindungen mit salpetriger Säure und Alkohol behandelt, wobei vorübergehend die Diazoverbindung gebildet wird. Zur Darstellung wird eine Mischung von 1 Thl.  $\beta$ -Dinitronaphthalin, 5 Thln. rauchender Salpetersäure und 5 Thln. Schwefelsäure fünf Minuten lang zum gelinden Sieden erhitzt, die Lösung in Schnee gegossen, der Niederschlag mit Aether gewaschen und aus heißer roher Salpetersäure oder Eisessig umkrystallisirt<sup>7)</sup>.

Das  $\beta$ -Trinitronaphthalin bildet monokline Krystalle, welche nach Beilstein und Kuhlberg bei  $213^{\circ}$ , nach d'Aguiar bei  $218^{\circ}$  schmelzen. Es ist in den gewöhnlichen Behältern sehr wenig löslich.

3.  $\gamma$ -Trinitronaphthalin wird nach Beilstein und Kuhlberg (l. c.) dargestellt, indem man 1 Thl.  $\alpha$ -Dinitronaphthalin mit 5 Thln. rauchender Salpetersäure und 5 Thln. Schwefelsäure kurze Zeit kocht. Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus roher Salpetersäure um. Glänzende hellgelbe Blättchen, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Den Schmelzpunkt geben Beilstein und Kuhlberg zu  $147^{\circ}$ , d'Aguiar zu  $154^{\circ}$  an.

<sup>1)</sup> Liebermann, Liebig's Annalen 183, 274. — <sup>2)</sup> d'Aguiar, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1873, 372, 397. — <sup>3)</sup> Liebig's Annalen 41, 98. — <sup>4)</sup> Jahresber. d. Chem. 1865, 564. — <sup>5)</sup> d'Aguiar l. c. — <sup>6)</sup> Städel, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1881, 901. — <sup>7)</sup> Beilstein und Kuhlberg l. c. d'Aguiar, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1873, 905.

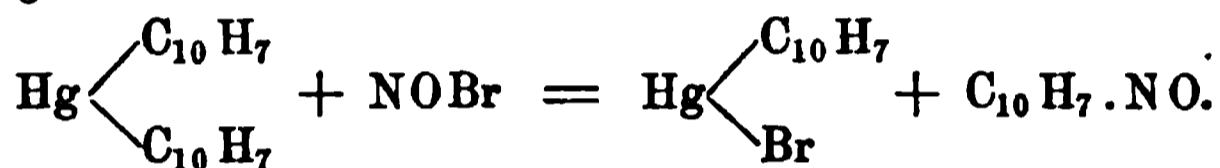


Tetranitronaphthaline,  $C_{10}H_4(NO_2)_4$ .

1.  $\alpha$ -Tetranitronaphthalin stellt man dar durch mehrstündiges Kochen von 1 Thl.  $\alpha$ -Dinitronaphthalin mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. rauchender Schwefelsäure, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Eisessig<sup>1)</sup>. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Aus Chloroform wird es in rhombischen Krystallen erhalten. Sehr explosiv. Schmelzpunkt  $259^\circ$ .

2.  $\beta$ -Tetranitronaphthalin erhielten Lautemann und d'Aguiar<sup>2)</sup> durch Erhitzen von  $\beta$ -Trinitronaphthalin mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$ . Es krystallisirt aus Alkohol in langen dünnen Nadeln, welche beim Erhitzen heftig explodiren. Schmelzpunkt  $200^\circ$ .

Nitrosonaphthalin,  $C_{10}H_7 \cdot NO$ , erhielt Baeyer<sup>3)</sup> durch dieselbe Reaction wie das Nitrosobenzol, nämlich durch Einwirkung von Nitrosylbromid ( $NOBr$ ) auf Quecksilberdinaphthyl. Der Proceß erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung



Man löst Quecksilberdinaphthyl in 50 Thln. warmem Schwefelkohlenstoff und fügt nach dem Abkühlen ein bei  $-20^\circ$  mit Stickoxyd gesättigtes Gemisch von Brom mit Schwefelkohlenstoff hinzu, und zwar in einem der obigen Gleichung entsprechenden Verhältniß. Die braune Farbe des Nitrosylbromides geht dabei sogleich in eine bräunlichgrüne über und nach dem Abdestilliren des größten Theils des Schwefelkohlenstoffs scheidet sich eine große Menge von Krystallen —

vermuthlich der Körper  $Hg \begin{array}{l} \diagup C_{10}H_7 \\ \diagdown Br \end{array}$  — ab. Die Mutterlauge liefert nach

dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs gelbe, schnell rothbraun werdende Warzen, die von einem Oele (wahrscheinlich Bromnaphthalin) abgepreßt, mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die so erhaltenen warzenförmigen Krystalle enthalten aber noch beträchtliche Mengen von Quecksilberverbindungen. Zur völligen Reinigung werden sie in Benzol gelöst, mit Ligroin gefällt, filtrirt und das Filtrat im Kohlensäureströme bei einer  $50^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur abgedunstet. Der noch quecksilberhaltige Rückstand wird noch einmal in Chloroform gelöst und sonst ebenso behandelt, schließlich das Verfahren zum dritten Male nach dem Lösen des erhaltenen Productes in Schwefelkohlenstoff angewendet. Der bei diesen drei Operationen nach dem Verdunsten hinterbleibende Rückstand wurde außerdem jedesmal schnell mit Ligroin gewaschen und das anhaftende Ligroin sofort durch einen Kohlensäure-

<sup>1)</sup> Beilstein und Ruhlberg, l. c.; s. auch d'Aguiar l. c. — <sup>2)</sup> Jahresber. d. Chem. 1865, 564. — <sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1874, 1638; 1875, 615.

strom entfernt. Der Körper ist aber immer noch nicht rein. Er wird in Aceton gelöst, die Flüssigkeit von einem quecksilberhaltigen Rückstand abfiltrirt und bei gewöhnlicher Temperatur im Kohlensäurestrom abgedunstet. Bei einer gewissen Concentration scheidet sich dann das Nitrosonaphthalin in gelben körnigen Crystallen ab. Später scheiden sich dunkler gefärbte Körner ab. Das Nitrosonaphthalin schmilzt bei  $89^{\circ}$ ; bei  $134^{\circ}$  zerfällt es sich unter Gasentwicklung. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich unter Verbreitung eines scharfen, an Nitrosodimethylanilin erinnernden Geruches. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit kirschrother Farbe, von Alkalien und Säuren wird es beim Erwärmen zerfällt. Mit Anilin verbindet es sich sofort zu einer rothen Substanz; in Phenol gelöst giebt es auf Zusatz von Schwefelsäure die für die Nitrosoverbindungen charakteristische blaue Färbung (Liebermann'sche Reaction s. S. 592).

$\alpha$ -Naphthylamin  $\alpha$ - $C_{10}H_7.NH_2$ . Die Darstellung sowie die wichtigsten Eigenschaften dieser Base, welche gewöhnlich kurz Naphthylamin genannt wird, sind S. 359 angeführt. Die auf S. 361 mitgetheilte Bildung des durch seine Farbe charakteristischen Naphthameins kann als Reaction auf  $\alpha$ -Naphthylamin benutzt werden. Ebenso das Verhalten dieser Base gegen Aethylnitrit. Zerfällt man eine Lösung von  $\alpha$ -Naphthylamin in Alkohol oder Eisessig mit wenig salpetrigsäurehaltigem Alkohol (Aethylnitrit), so färbt sie sich gelb. Auf Zusatz von etwas Salzsäure entsteht bei Gegenwart größerer Mengen der Base eine intensiv violett- bis fuchsinrothe, bei sehr kleinen eine röthliche Färbung<sup>1)</sup>. Die Bildung des Naphthameins ebenso wie die Reaction mit salpetriger Säure können zur Unterscheidung des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamins (s. u.) dienen.

Durch Oxydation mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure giebt das  $\alpha$ -Naphthylamin  $\alpha$ -Naphtochinon  $C_{10}H_6O_2$ <sup>2)</sup>.

Durch Erhitzen mit Methylalkohol und Chlorzink auf  $180$  bis  $200^{\circ}$  wird Naphthanisol (Methylnaphthyläther)  $C_{10}H_7-O-CH_3$  gebildet; bei Anwendung von Methylalkohol verläuft die Reaction der Hauptsache nach in anderem Sinne<sup>3)</sup>. Die Salze des  $\alpha$ -Naphthylamins sind von Zinin<sup>4)</sup>, Schiff<sup>5)</sup>, Wilm<sup>6)</sup>, Schützenberger<sup>7)</sup> und Scholz<sup>8)</sup> untersucht worden.

Chlorhydrat,  $C_{10}H_9N.HCl$ . Das salzsaure Naphthylamin bildet feine, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln. Es läßt sich sublimiren.

Sulfat,  $(C_{10}H_9N)_2H_2SO_4 + 2H_2O$ . Bildet silberglänzende Schuppen.

Oxalat  $(C_{10}H_9N)_2.C_2H_2O_4$ . Schmale, glänzende Blättchen.

Saures Oxalat,  $C_{10}H_9N.C_2H_2O_4$ . Kleine Warzen.

Platinocyanid,  $(C_{10}H_9N.HCN)_2Pt(CN)_2$ , bildet graue, in Wasser schwer lösliche rhombische Crystalle. .

<sup>1)</sup> Liebermann, Liebig's Annalen 183, 265. — <sup>2)</sup> Reverdin und Rölting, Ber. 1879, 2305; s. S. 937. — <sup>3)</sup> Hantzsch, ibid. 1880, 1347. — <sup>4)</sup> Liebig's Annalen 44, 283. — <sup>5)</sup> Ibid. 101, 91. — <sup>6)</sup> Jahresber. d. Chem. 1858, 357. — <sup>7)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 514. — <sup>8)</sup> Monatsh. j. Chem. I, 900; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 514.

**Formylnaphthalid**,  $C_{10}H_7 \cdot NH(CHO)^1$ , bildet sich neben Oxal-naphthalid beim Erhitzen des sauren oxalsauren Naphthylamins (s. o.) auf  $200^\circ$ . Die Trennung geschieht mittelst Alkohol, worin sich nur die Formylverbindung löst. Es krystallisirt aus siedendem Wasser, in dem es ziemlich leicht löslich ist, in langen Nadeln. Schmelzpunkt  $102^\circ$ . Es läßt sich fast ganz unverändert destilliren.

**Acetnaphthalid**,  $C_{10}H_7 \cdot NH(C_2H_3O)$ , wird erhalten durch vier- bis fünftägiges Kochen von 400 g Naphthylamin mit 500 g Eisessig. Die in der Kälte erstarrende Masse wird mit Wasser zerrieben und abgespült, darauf aus kochendem Wasser umkrystallisirt, was wegen der Schwerlöslichkeit umständlich, aber für die völlige Reindarstellung nothwendig ist<sup>2)</sup>. — Das Acetnaphthalid ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser schwer löslich. Schmelzpunkt  $159^\circ$ . Es läßt sich sublimiren<sup>3)</sup>.

**Benzoylnaphthalid**,  $C_{10}H_7 \cdot NH(C_7H_5O)^4$ , aus Naphthylamid und Benzoylchlorid bereitet. Es ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in Nadeln. Schmelzpunkt  $156^\circ$ .

**Oxalnaphtalid**,  $(C_{10}H_7 \cdot NH)_2C_2O_2^1$ , gleichzeitig mit Formylnaphthalid gebildet durch Erhitzen von saurem oxalsaurem Naphthylamin. Ueber die Trennung s. bei Formylnaphthalid. Krystallisirt aus Alkohol in Schüppchen, die bei etwa  $200^\circ$  schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen. Unlöslich in Wasser und selbst in kochendem Alkohol schwer löslich.

**Naphthyloraminsäure**,  $C_2O_2(NH \cdot C_{10}H_7)OH^5$ . Der Aethylester dieser Säure entsteht durch Kochen von oxalsaurem Aethyl mit Naphthylamin; bei Gegenwart von Alkohol bildet sich das Naphthylaminsalz der Säure. Die Säure bildet feine, bei  $180^\circ$  unter Zersetzung schmelzende Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter, in Alkohol leicht, in Aether mäßig löslich sind. Das Kaliumsalz,  $C_{12}H_9KNO_3$ , schießt aus warmer wässriger Lösung in hübschen Krystallen an. — Das Bariumsalz,  $(C_{12}H_9NO_3)_2Ba$ , und das Calciumsalz,  $(C_{12}H_9NO_3)_2Ca$ , sind krystallinische Niederschläge. — Das Naphthylaminsalz,  $C_{12}H_9NO_3 \cdot C_{12}H_9N$ , krystallisirt aus Alkohol oder heißem Wasser in Nadeln, welche bei  $154^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Es ist in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether löslich, ziemlich reichlich auch in heißem, wenig dagegen in kaltem Wasser. — Aethylester,  $C_{12}H_9(C_2H_5)NO_3$ , krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig gruppirten Nadeln; Schmelzpunkt  $106^\circ$ . Leicht löslich in warmem Alkohol, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwieriger in Aether; unlöslich in Wasser.

1) Zinin, Liebig's Annalen 108, 228. — 2) Liebermann und Dittler, ibid. 183, 229. — 3) Biedermann und Andreoni, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1873, 342. — Tommasi, ibid. 679. Letzterer giebt den Schmelzpunkt zu  $161^\circ$  an. — 4) Church, Chem. News. 8, 324. — Hübner und Ebell, Liebig's Annalen 208, 324. Worms, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 1814. — 5) Ballo, ibid. 1873, 247.

**Succinnaphthalid**,  $(C_{10}H_7 \cdot NH)_2C_4H_4O_2$ , bildet nach **Hanemann**<sup>1)</sup> farblose, in Alkohol unlösliche Nadeln. Schmelzpunkt 285°.

**Succinnaphthil**<sup>2)</sup>,  $C_{10}H_7N = C_4H_4O_2$ , farblose, in Alkohol lösliche Nadeln. Schmelzpunkt 152°.

**Naphtylcarbamid**,  $CO \begin{cases} NH \cdot C_{10}H_7 \\ NH_2 \end{cases}$  wird durch Einwirkung von

Cyansäure auf Naphthylamin oder durch Erhitzen von Harnstoff mit salzsaurem Naphthylamin erhalten<sup>3)</sup>. Es krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in glänzenden Nadeln, welche sich bei 250° ohne Schmelzung zersetzen. In Wasser ist es kaum löslich, leichter löst es sich in Aether, sehr leicht in Alkohol.

**Dinaphtylcarbamid**,  $CO \begin{cases} NH \cdot C_{10}H_7 \\ NH \cdot C_{10}H_7 \end{cases}$  Oxalnaphthalid zersetzt sich

durch Erhitzen unter Bildung von Dinaphtylcarbamid<sup>4)</sup>. Derselbe Körper wird auch erhalten — neben Naphtylcarbamid — durch Erhitzen von salzsaurem Naphthylamin mit Harnstoff auf 150 bis 160°<sup>5)</sup>. — Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, welche in kochendem Alkohol schwer löslich sind und bei 270° unter Zersetzung schmelzen.

**Nitrosonaphtylamin**, **Ninaphtylamin**,  $C_{10}H_6 \cdot NO \cdot NH_2$ , erhielt **Wood**<sup>6)</sup> durch Reduction eines Dinitronaphthalins mittelst Schwefelwasserstoff. Das Gas wurde mehrere Stunden durch die kochende alkoholische und schwach ammoniakalische Lösung des Nitrokörpers geleitet. Die entstandene Basis wird durch Krystallisation ihres Sulfates gereinigt und aus letzterem durch Ammoniak abgeschieden. Sie krystallisirt aus wässerigem Alkohol in dunkelcarminrothen Nadeln, welche bei 100° theilweise zersetzt werden. In siedendem Wasser ist es schwer löslich, sehr leicht in Alkohol und in Aether. — Das Chlorhydrat,  $C_{10}H_6N_2O \cdot HCl$ , bildet Nadeln; das Chloroplatinat,  $(C_{10}H_6N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ , gelbbraunliche, ziemlich lösliche Krystalle. Das Sulfat,  $(C_{10}H_6N_2O)_2H_2SO_4$ , weiße Schuppen, welche sich beim Umkrystallisiren aus Wasser zersetzen. — Es kann nicht als sicher betrachtet werden, daß der von **Wood** beschriebene Körper wirklich Nitrosonaphtylamin ist; noch weniger läßt sich etwas über die relative Stellung der Amid- und der Nitrosogruppe sagen. — Uebrigens scheinen auch **Church** und **Berkin**<sup>7)</sup> denselben Körper auf die gleiche Weise erhalten zu haben. Sie glaubten aber, er bilde sich auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphthylamin. Es zeigte sich jedoch später, daß hierbei nicht Nitrosonaphtylamin entsteht, sondern Amidoazonaphthalin<sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1877, 1713. — <sup>2)</sup> Id. ibid. — <sup>3)</sup> Schiff, Liebig's Annalen 101, 90; Pagliani, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1879, 885. — <sup>4)</sup> Delbos, Liebig's Annalen 64, 370; Binin, ibid. 108, 229. — <sup>5)</sup> Pagliani, l. c. — <sup>6)</sup> Liebig's Annalen 113, 98. — <sup>7)</sup> Jahresber. d. Chem. 1856, 607. — <sup>8)</sup> S. S. 724.

Hier sei auch noch ein Körper erwähnt, welchen *Ganahl*<sup>1)</sup> durch Einleiten von salpetriger Säure in mit Wasser befeuchtetes salpetersaures Naphthylamin erhielt. Unter Stickstoffentwicklung färbt sich die Masse allmählig gelblichbraun. Man unterbricht nun die Operation und erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen, wodurch sich unter lebhafter und anhaltender Gasentwicklung ein braunes Pulver bildet. Es kann aus Alkohol umkrystallisirt und dadurch in rötlich braunen Nadeln erhalten werden, deren Zusammensetzung nach *Ganahl* durch die Formel  $C_9H_6N_2O_4$  (?) ausgedrückt werden kann. Es ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, sublimirt beim Erhitzen ohne zu verpuffen und färbt die Haut und Gewebe gelb. Es besitzt saure Eigenschaften. Das Kaliumsalz ist schwer löslich, ähnlich dem der Pikrinsäure; die Zusammensetzung des Silbersalzes entspricht der Formel  $C_9H_5AgN_2O_4$ .

**Nitronaphthylamine**,  $C_{10}H_6$   $\begin{cases} NH_2 \\ NO_2 \end{cases}$  Das Naphthylamin läßt sich

nicht nitriren; wohl aber dessen Acetylverbindung. Man erhält so zwei isomere

**Acetnitronaphthalide**,  $\alpha$  und  $\beta$ - $C_{10}H_6$   $\begin{cases} NH.C_2H_3O \\ NO_2 \end{cases}$  welche durch Verseifung

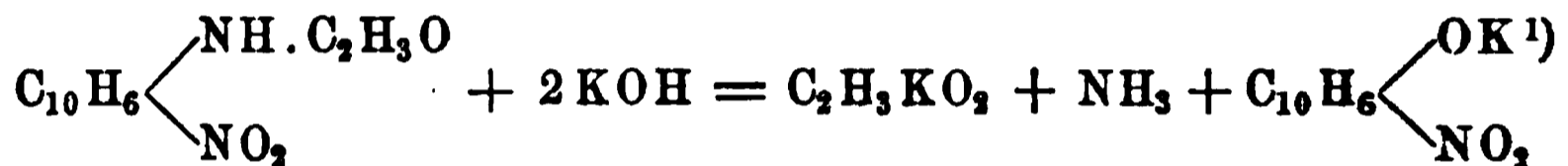
die entsprechenden Nitronaphthaline liefern. Ein drittes wird durch partielle Reduktion von Dinitronaphthalin erhalten. — Zur Nitrirung des Acetnaphthalides<sup>2)</sup> bereitet man eine in der Kälte möglichst gesättigte Lösung desselben in Eisessig und läßt auf 3 Thle. Acetnaphthalid 1 Thl. abgeblasener rauchender Salpetersäure unter Vermeidung von Erwärmung eintropfen. Das klar gebliebene Gemisch wird hierauf 18 Stunden sich selbst überlassen. Man findet dann am Boden des Gefäßes eine gelbe Krystallkruste abgesetzt, während ein geringerer Theil in der essigsauren Lösung bleibt und aus dieser durch Wasser gefällt werden kann. — Die ausgeschiedenen Krystalle sind eine Mischung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitroacetnaphthalid, welche durch Krystallisationen aus Alkohol nicht getrennt werden können. Die Mutterlauge enthält noch einen dritten Körper, der nach den vorliegenden Analysen ebenfalls ein Nitroacetnaphthalid sein kann; doch bleibt es vorläufig unentschieden, ob es ein drittes Isomeres ist, oder vielleicht nur nicht ganz reines  $\alpha$ -Nitroacetnaphthalid.

1.  $\alpha$ -Nitronaphthylamin, ( $\alpha_1 - \alpha_2$ )  $C_{10}H_6(NO_2)NH_2$ <sup>3)</sup> erhält man, indem man auf 1 Mol. (4 Thle.) Nitroacetnaphthalid<sup>4)</sup> etwas mehr als 1 Mol. (1 bis  $1\frac{1}{4}$  Thl.) Stangenkali in Alkohol löst und eine Stunde mit aufgesetztem Kühler in schwachem Sieden erhält. Gegen Ende beginnt eine Entwicklung von  $NH_3$ , welche man kurze Zeit andauern läßt, um alles Nitroacetnaphthalid sicher zu zersetzen. Man fällt mit Wasser und bringt das gefällte

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 99, 240. — <sup>2)</sup> Andreoni und Biedermann, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1873, 342; Liebermann und Dittler, Liebig's Annalen 183, 229. — <sup>3)</sup> Liebermann und Dittler, l. c. — <sup>4)</sup> Mischung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung.

Nitronaphthylamin auf ein Filter. Ein wenig gebildetes Nitronaphthol bleibt in der alkalischen Lösung. Das Nitronaphthylamin wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es bildet dann dünne, gelbrothe Nadeln, die oft in einander verfilzt sind. Schmelzpunkt  $191^{\circ}$ . Es besitzt ein großes Färbevermögen für Wolle, die dadurch eine schöne gelbrothe Farbe annimmt. In Alkohol und Eisessig ist es ziemlich leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Die basische Natur ist durch die Gegenwart der Nitrogruppe fast ganz vernichtet; es löst sich zwar beim Erwärmen mit Säuren stärker als in reinem Wasser, fällt aber daraus beim Erkalten unverändert wieder aus.

Sehr merkwürdig ist ferner der Einfluß, welchen die Nitrogruppe auf die Festigkeit ausübt, mit welcher die Amidogruppe durch den aromatischen Kern gebunden ist. Dieselbe ist durch die Anwesenheit der negativen Gruppe bedeutend vermindert. Schon bei der Darstellung des Nitronaphthylamins aus seiner Acetverbindung wird, wie wir sahen, unter Ammoniakentwicklung ein wenig Nitronaphthol gebildet. Versucht man die Verseifung durch Kochen mit concentrirter Natronlauge zu bewirken, so erhält man gar kein Nitronaphthylamin, sondern die ganze Menge der Acetylverbindung wird in das Naphthol verwandelt nach der Gleichung



2.  $\beta$ -Nitronaphthylamin<sup>2)</sup> ist, mit der  $\alpha$ -Verbindung gemischt, in den Mutterlaugen vom Umkrystallisiren der letzteren aus Alkohol enthalten, konnte aber nicht vollkommen rein gewonnen werden. Es ist der  $\alpha$ -Verbindung ähnlich, aber in Alkohol leichter löslich. Es schmilzt bei etwa  $158^{\circ}$ . Beim Kochen mit Kali zerfällt es in  $\text{NH}_3$  und das entsprechende Nitronaphthol.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Nitroacetnaphthalid,  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ . Wie schon oben bemerkt, entstehen bei der Nitrirung des Acetnaphthalids mindestens zwei isomere Nitroverbindungen, welche sich durch Krystallisation nicht trennen lassen. Auch die Darstellung ist bereits unter Nitronaphthylamin angegeben. Die verschiedenen, aus kochendem Alkohol zu erhaltenden Fractionen der zunächst gebildeten Krystalle zeigen den constanten Schmelzpunkt  $171$  bis  $172^{\circ}$ ; gleichwohl sind sie aus der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung gemischt, da sie beim Kochen mit Alkali zwei verschiedene Nitronaphthole (Schmelzpunkt  $164$  und  $128^{\circ}$ ) liefern. Aus der relativen Menge der beiden Naphthole ergibt sich, daß in der Mischung das  $\alpha$ -Nitroacetnaphthalid überwiegt.

In den Mutterlaugen von der Gewinnung des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitroacetnaphthalids fanden Liebermann und Dittler<sup>3)</sup> noch einen bei  $190^{\circ}$  schmelzenden, in Nadeln krystallisirenden Körper, der nach der Analyse ein drittes Nitroacetnaphthalid sein könnte. Die Entstehung eines solchen unter den gegebenen Umständen ist aber aus theoretischen Gründen nicht wahrscheinlich, und auch sonst seine Individualität nicht genügend sicher gestellt.

<sup>1)</sup> Andreoni und Biedermann, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1873, 342. —

<sup>2)</sup> Liebermann und Dittler, Liebig's Annalen 183, 233. — <sup>3)</sup> Ibid. 183, 253.

Nitrobenznaphthalid,  $C_{10}H_6(NO_2)NH.C_7H_5O$ , erhielten Hübner und Ebell<sup>1)</sup> durch Nitriren von Benznaphthalid in eisessigsaurer Lösung. Es bilden sich zwei Isomere, welche durch Alkohol getrennt werden können. Die in Alkohol schwer lösliche kann aus Eisessig in gut ausgebildeten Prismen erhalten werden; sie schmilzt bei  $224^\circ$  und liefert durch Zersetzung mit Kalilauge das bei  $164^\circ$  schmelzende  $\alpha$ -Nitronaphthol, gehört also selbst der  $\alpha$ -Reihe an. — Die in Alkohol und auch in Chloroform und Eisessig bedeutend leichter lösliche Verbindung wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig in glänzenden Prismen erhalten. Sie schmilzt bei  $174,5^\circ$ . Durch Re-

duction mit Zinn und Salzsäure giebt sie die Anhydrobase  $C_{10}H_6 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown NH \end{array} \rangle C.C_6H_5$ , sie enthält also die beiden Stickstoffatome in der Orthostellung (s. S. 629, 632).

3. ( $\alpha_1 = \alpha_2$ ) Nitronaphthylamin<sup>2)</sup>.  $\alpha$ -Dinitronaphthalin wird mit Alkohol übergossen, ein paar Gramm concentrirtes Ammoniak hinzugefügt und in die abgekühlte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet. Sobald keine Absorption mehr erfolgt, läßt man den Kolben in der Kälte stehen bis der Geruch nach  $H_2S$  verschwunden ist. Nun wird von neuem  $H_2S$  eingeleitet und in gleicher Weise fortgeföhren, bis der Kolben eine der Theorie entsprechende Gewichtszunahme zeigt. Alsdann wird mit Wasser gefällt, filtrirt und aus dem Niederschlag durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure die Base ausgezogen. Die salzsaure Lösung wird etwas concentrirt, mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag in einer großen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst. Beim Erkalten krystallisiren dunkelgraue, glänzende lange, breite Nadeln, welche durch Umkrystallisiren aus schwefelsäurehaltigem Wasser gereinigt werden. Durch Ammoniak wird daraus die freie Base abgeschieden. Dieselbe krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen, rothen, glänzenden Krystallen. Schmelzpunkt  $118$  bis  $119^\circ$ . Im Gegensatz zu den Isomeren hat die Verbindung ausgesprochen basische Eigenschaften.

Sulfat,  $[C_{10}H_6(NO_2)NH_2]_2H_2SO_4 + 2H_2O$ , bildet glänzende, lange Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

Dinitronaphthylamin,  $C_{10}H_5(NO_2)_2NH_2$ <sup>3)</sup>, wird durch Verseifen der Acet- oder der Benzoylverbindung mittelst alkoholischem Kali bei  $140$  beziehungsweise  $160^\circ$  erhalten. Krystallisirt aus Alkohol in citronengelben Nadeln. Schmelzpunkt  $235^\circ$ . In kochendem Wasser wenig löslich, in kaltem unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Es verbindet sich nicht mit Säuren.

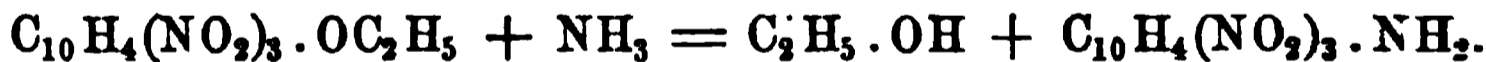
Dinitroacetnaphthalid,  $C_{10}H_5(NO_2)_2NH.C_2H_3O$ <sup>4)</sup>, wird am besten durch Nitrirung des Acetnaphthalides in eisessigsaurer Lösung bereitet.

1) Liebig's Annalen 208, 324. — 2) Beilstein und Ruhlberg, ibid. 169, 87. — 3) Ebell, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1875, 564; Liebermann, Liebig's Annalen 183, 274; Hübner, ibid. 208, 330. — 4) P. Rother, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1871, 850; Liebermann, Liebig's Annalen 183, 273; Hübner, ibid. 208, 330.

Es bildet sich auch aus der Benzoylverbindung (s. d.) beim häufigen Umkrystallisiren aus Eisessig. Zur Darstellung wird die concentrirte essigsaure Lösung mit einem der Acetverbindung gleichen Gewicht abgeblasener rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade bei einer solchen Temperatur versetzt, daß eben schwache Gasentwicklung stattfindet. Nachdem die Reaction kurze Zeit gegangen, überläßt man die Masse 12 Stunden sich selbst. Der dann ausgeschiedene Krystallbrei wird abgetropft und zweimal aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. So wird das Dinitroacetnaphthalid in langen, gelblichen Nadeln erhalten; aus Lösungen in Eisessig, die bei 20 bis 30° über ihrem Siedepunkt (in zugeschmolzenen Röhren) gesättigt sind, krystallisirt es beim Erkalten in großen farblosen Krystallen. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem schwer löslich; auch Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig lösen beim Kochen nur wenig; in siedendem Alkohol dagegen ist es ziemlich leicht löslich. Es schmilzt bei 150,5° und sublimirt in feinen grünen Nadeln, wird aber zum größten Theil dabei zersetzt. — Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak wird es bei 140° verseift; durch Erhitzen mit Natronlauge geht es unter Ammoniakentwicklung in  $\alpha$ -Dinitronaphthol über.

Dinitrobenznaphthalid,  $C_{10}H_5(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_7H_5O$  <sup>1)</sup>, entsteht, wenn fein geriebenes Benznaphthalid in ein Gemisch von 1 Vol. rauchender und 3 Vol. gewöhnlicher Salpetersäure so lange eingetragen wird, bis es sich nicht mehr leicht auflöst. Die Lösung läßt man dann  $\frac{3}{4}$  Stunden stehen und fällt sie darauf mit dem vier- bis sechsfachen Volumen kalten Wassers. Die Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Aether und bildet kleine hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 252°. — Die Benzoylgruppe ist sehr leicht zu eliminiren: wie bereits angegeben, wird sie schon bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig durch Acetyl ersetzt.

Trinitronaphthylamin,  $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot NH_2$ , erhielt Städel <sup>2)</sup> aus dem Methyl- und Aethyläther des Trinitro- $\alpha$ -Naphthols durch Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak:



Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich und krystallisirt aus Toluol in gelben Blättchen, die sich bei 240° dunkler färben und bei 264° unter Zersetzung zu schmelzen scheinen.

Methylnaphthylamin,  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_3$ . Diese Base erhielt Landshoff <sup>3)</sup> durch Einwirkung von Chlormethyl auf  $\alpha$ -Naphthylamin bei 150 bis 180°; gleichzeitig bildet sich Dinaphthylamin, dagegen kein Dimethylnaphthylamin. Reines, trockenes Chlormethylgas wird in das erwärmte Naphthylamin geleitet, welches sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäße befindet. Durch

<sup>1)</sup> Hü b n e r, Liebig's Annalen 208, 329. — <sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1881, 901. — <sup>3)</sup> Ibid. 1878, 638.



den Kühler leitet man Wasserdampf, so daß die Naphthylamindämpfe verdichtet werden, aber Verstopfung nicht eintreten kann. Sobald bedeutende Mengen Chlormethyl aus dem Kühlrohr auszutreten beginnen, wird die Operation unterbrochen. Nach dem Erkalten wird die Masse wiederholt mit Aether ausgezogen, wobei eine kleine Menge salzsaures Naphthylamin zurückbleibt. Aus der ätherischen Lösung wird durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure der Haupttheil des unangegriffenen Naphthylamins (von 350 g angewandter Base erhielt *Landshoff* 120 g zurück) als Sulfat ausgefällt. Die ätherische Lösung wird darauf mit größeren Mengen verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, welche das Methylnaphthylamin als Sulfat aufnimmt, während das Dinaphthylamin im Aether bleibt. — Aus der schwefelsauren Lösung wird das freie Methylnaphthylamin auf Zusatz von Alkali als ein braunes Del gefällt, das sich leicht in Aether löst. Aus dem ätherischen Auszug durch Abdampfen ausgeschieden, wird es durch Kali getrocknet und durch einige Rectificationen gereinigt. Das Monomethylnaphthylamin ist ein rothes Del, welches an der Luft schnell dunkel und undurchsichtig wird. Der (uncorr.) Siedepunkt ist  $293^{\circ}$ . Es löst sich leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und in allen, selbst verdünnten Säuren. Eisenchlorid erzeugt in einer alkoholischen Lösung der Base eine dunkelviolette Fällung.

Chloroplatinat,  $(C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ , eine im feuchten Zustande dunkelgrüne, lufttrocken eine gelblich grüne krystallinische Verbindung. Bei  $100^{\circ}$  verliert es 1 Mol.  $H_2O$ , und schon bei  $105$  bis  $110^{\circ}$  zersetzt es sich.

Acetylmethylnaphthylamin,  $C_{10}H_7 \cdot N \cdot CH_3 \cdot C_2H_3O$ , wird aus der Base durch zwei- bis dreistündiges Sieden mit Essigsäureanhydrid erhalten. Durch Wasser wird es als schweres, braunes, allmählig erstarrendes Del gefällt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser wird es in kleinen weißen, an der Luft sich schwach röthenden Prismen erhalten, welche bei  $90$  bis  $91^{\circ}$  schmelzen und in Aether und Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich sind. Trotz der letzteren Eigenschaft scheidet sich der Körper aus der wässerigen Lösung erst nach mehrtägigem Stehen aus; es empfiehlt sich, der Lösung etwas Alkali zuzusetzen.

Dimethylnaphthylamin,  $C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_2$ , erhielt *Landshoff*<sup>1)</sup> durch eintägiges Erhitzen von 1 Mol. Naphthylamin, in Methylnalkohol gelöst, mit etwas mehr als 2 Mol. Jodmethyl auf  $100^{\circ}$ . Es bildet sich eine kleine Menge Methylnäther, dagegen kein Monomethylnaphthylamin. Der Methylnalkohol und das überschüssige Jodmethyl werden abgedampft, darauf Alkali zugesetzt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure geht die Base aus der ätherischen Lösung in die Schwefelsäure über, während geringfügige Verunreinigungen im Aether bleiben; das Sulfat wird durch Alkali zersetzt und die freie Base in Aether aufgenommen. Aus letzterem wird dieselbe als ein Del erhalten, welches mit Kali getrocknet und

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1878, 643.

rectificirt wird. — Nach *Sanzsch*<sup>1)</sup> kann das Dimethylnaphthylamin auch ziemlich glatt analog dem Dimethylanilin durch Erhitzen des trocknen Hydrochlorates mit Methylalkohol auf 180° erhalten werden. Der nach der Reaction in zwei Flüssigkeitsschichten getheilte Röhreninhalt zeigt durch den beim Oeffnen auftretenden starken Druck und das heftige Aufstoßen die Gegenwart von viel Methyläther an; außerdem läßt sich neben einer geringen Menge Harz auch etwas Naphthol und Ammoniak nachweisen.

Das Dimethylnaphthylamin ist ein hellgelbes, stark lichtbrechendes Del, das eine schöne, intensiv grüne Fluorescenz zeigt; auch die ätherischen Lösungen der Base fluoresciren. Es hat einen dem Petroleum ähnlichen Geruch, löst sich leicht in Aether, Alkohol und in Säuren, in verdünnter Schwefelsäure mit rother Farbe. Der Siedepunkt ist 267° (uncorr.). Nach Angabe von *Sandshoff* erzeugt Eisenchlorid in der alkoholischen Lösung des Oeles eine purpurrothe Farbe, die beim Stehen an der Luft in ein schönes Violett übergeht. *Monnet*, *Neveudin* und *Nöltig*<sup>2)</sup> konnten diese Reaction ebenso wie die rothe Färbung der Schwefelsäure an einer, anscheinend völlig reinen Base nicht beobachten. — Durch Oxydation unter Bedingungen, unter denen Dimethylanilin in Methylviolett übergeht, konnte das Dimethylnaphthylamin nicht in Farbstoffe übergeführt werden. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird eine kleine Menge Naphthochinon gebildet<sup>3)</sup>.

Chloroplatinat,  $(C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , krystallisirt in hellgelben, sternförmig gruppirten, platten Nadeln, welche sich bei 100° nicht zerlegen.

Trimethylnaphthylammoniumhydroxyd,  $C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ <sup>3)</sup>. 1 Mol. Dimethylnaphthylamin wird mit etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl in geschlossenen Röhren mehrere Tage auf 100° erhitzt. Ein Ueberschuß an Jodmethyl wirkt ungünstig und kann zur Beschleunigung der Reaction nicht angewendet werden. Es bildet sich viel Methyläther. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Jodmethyls bleibt das Jodid der Ammoniumbase als fester Körper zurück, durchtränkt von einer geringen Menge öligen Dimethylnaphthylamins. Durch mehrmalige Umkrystallisation aus Wasser wird das Jodid rein erhalten. Aus demselben kann die Base durch Schlütteln der wässerigen Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd frei gemacht werden. Sie hinterbleibt beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung als ein an der Luft zerfließlicher Körper von stark basischem Charakter, welcher aus der Luft schnell Kohlensäure anzieht und gut krystallisirende Salze bildet.

Das Jodid,  $C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_3 J$ , wird dargestellt und gereinigt wie angegeben. Es krystallisirt in schönen, großen, schwach gelblich grün gefärbten platten Nadeln, welche sich leicht in heißem und kaltem Wasser mit grünlicher Farbe lösen. Durch Natronlauge wird es nicht verändert. Bei 100° zerfällt

1) *Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch.* 1880, 1348. — 2) *Ibid.* 1879, 2305. — 3) *Sandshoff*, *ibid.* 1878, 645.

es sich leicht, wenn es noch Spuren von Feuchtigkeit enthält. Bei  $164^\circ$  spaltet es sich in Dimethylnaphthylamin und Jodmethyl.

Chlorid,  $C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_2Cl$  wird aus dem Jodid erhalten durch Schütteln seiner wässerigen Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber. Es krystallisiert gut.

Platin Salz,  $(C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)Cl)_2PtCl_4$ .

Aethylnaphthylamin,  $C_{10}H_7 \cdot NHC_2H_5$ , stellte Limpricht<sup>1)</sup> dar durch längeres Kochen von Naphthylamin mit überschüssigem Bromäthyl am Rückflusfühler. Die Reaction vollzieht sich langsam auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das erhaltene Bromhydrat wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Durch Kalilauge soll es unter Bildung von Naphthylamin und Alkohol zerlegt werden. — Bernthsen und Trompeter<sup>2)</sup> erhielten es durch Reduction des Acetonaphthylthiamids,  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$  mit Zinkstaub und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur. — Das Chlorhydrat wird aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in warzenförmigen weißen Krystallen erhalten, welche bei etwa  $193^\circ$  schmelzen. Das Platinsalz bildet kleine gelbe Prismen.

Das Bromhydrat,  $C_{10}H_7 \cdot NHC_2H_5 \cdot HBr$  bildet blaßrothe, concentrisch gruppirte kleine Nadeln. Es ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, Weingeist und Aether.

Das Jodhydrat wird direct aus Naphthylamin und Jodäthyl erhalten. Es krystallisiert in glänzenden vierseitigen Prismen und ist in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem Bromhydrat ziemlich gleich, aber viel leichter zersezbar als dieses.

Diäthylnaphthylamin,  $C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_5)_2$ <sup>3)</sup> wird erhalten durch etwa achtstündiges Erhitzen von 10 g Naphthylamin, 15 g Aethylbromid und wenig Alkohol auf  $120^\circ$ ; weit weniger entsteht durch Einwirkung von Alkohol und Salzsäure auf Naphthylamin bei  $250^\circ$ . Es ist ein schwach gelbes, bei  $290^\circ$  siedendes Del. Mit Säuren und Platinchlorid bildet es gut krystallisirende Salze. — Löst man es in Eisessig und fügt allmählig Natriumnitrit hinzu, so fällt auf Zusatz von Wasser das Nitrosodiäthylnaphthylamin aus, welches aus Alkohol in goldrothen, bei  $165^\circ$  schmelzenden Blättchen krystallisiert und sich mit Schwefelsäure tiefblau färbt. — Durch die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure wird das Diäthylnaphthylamin in ein basisches Condensationsproduct verwandelt; mit Chlorkohlenoxyd verbindet es sich ähnlich wie Dimethylanilin (s. S. 702). — Neben Diäthylnaphthalin entsteht aus Naphthylamin und Aethylbromid auch eine geringe Menge Triäthylnaphthylaminbromid.

1) Liebig's Annalen 99, 117; Schiff, ibid. 101, 299. — 2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1878, 1761. — 3) Smith, ibid. 1882, 1579, 1580.

**Phenyl-naphthylamin**,  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_5$  wurde zuerst von Girard und Vogt<sup>1)</sup> durch 36 stündiges Erhitzen gleicher Moleküle Anilins und salzsauren Naphthylamins auf  $280^\circ$  bereitet. Streiff<sup>2)</sup> fand, daß eine Temperatur von  $240^\circ$  genügt. Die Röhren enthalten eine schwarze, theerartige Masse, welche an der Luft nach einigen Stunden hart wird. Dieselbe wird wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, dann mit verdünnter Natronlauge erwärmt und mit Wasser ausgewaschen. Der getrocknete Rückstand wird in Alkohol gelöst, wobei eine geringe Menge einer theerartigen Substanz zurückbleibt. Nach dem Abdampfen des Alkohols wird das Zurückbleibende der Destillation unterworfen. Das Destillat bildet nach dem Erkalten eine gelblich gefärbte feste Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird.

Das so erhaltene Phenyl-naphthylamin bildet farblose Nadeln oder Prismen, welche bei  $62^\circ$  schmelzen. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig ist es leicht löslich; die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Keine Schwefelsäure löst die Base ohne Färbung; enthält sie etwas Salpetersäure, so bildet sie eine blaue Lösung, welche beim Erwärmen grün, dann braun wird. — Die basischen Eigenschaften des Phenyl-naphthylamins sind nur schwach: in verdünnten Säuren löst es sich nicht.

**Chlorhydrat**,  $C_{10}H_7 \cdot NHC_6H_5 \cdot HCl$  wird erhalten durch Einleiten von trockenem Chlormwasserstoffgas in eine absolut alkoholische Lösung der Base. Das Salz krystallisirt beim Abdampfen des Alkohols in farblosen Prismen, welche in Alkohol, Benzol und Aether löslich sind. Durch Wasser wird es sofort in der Kälte zersetzt: zum Theil auch schon durch gewöhnlichen Alkohol.

**Pikrat**,  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_5 + C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$  krystallisirt aus der hinreichend eingedampften alkoholischen Lösung der Base und Pikrinsäure in Form brauner Warzen. Es ist leicht mit gelbrother Farbe in Benzol, Alkohol und Aether löslich. An feuchter Luft zerfällt es allmählig in Säure und Basis. Beim Erhitzen zersetzt es sich bevor es schmilzt.

**Acetylphenyl-naphthylamin**,  $C_{10}H_7 \cdot NC_6H_5 \cdot C_2H_3O$  entsteht durch sechsstündiges Erhitzen der Base mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid auf  $130$  bis  $150^\circ$ . Die nach dem Erkalten auskrystallisirte Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in undeutlichen Krystallen erhalten, welche sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Aether lösen. Schmelzpunkt  $115^\circ$ .

**Benzoylnaphthylphenylamin**,  $C_{10}H_7 \cdot NC_6H_5 \cdot C_7H_5O$  erhalten durch vierstündiges Erhitzen der Base mit Benzoylchlorid auf  $180^\circ$ . Es scheidet sich beim Erkalten aus und wird aus Alkohol in warzenförmigen Krystallen erhalten, welche in Benzol, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmelzpunkt  $152^\circ$ .

<sup>1)</sup> Compt. rend. 73, 627. Jahresber. d. Chem. 1871, 718. — <sup>2)</sup> Liebig's Annalen 209, 152.

**Dinitronaphtylphenylamin**,  $C_{10}H_5(NO_2)_2 \cdot NHC_6H_5$  wird erhalten durch Vermischen des in Eisessig gelösten Phenyl-naphthylamins mit einem Ueberschuß von Salpetersäure 40° B. Es entsteht sofort eine intensiv rothe Färbung. Man erhitzt im Wasserbade bis die anfangs entstandene Fällung verschwunden ist und gießt in Wasser. Die ausgeschiedene Nitroverbindung wird aus Eisessig als röthlich braunes Krystallpulver erhalten. Sie ist in Eisessig ziemlich leicht löslich, weniger in Alkohol, kaum in Aether und Benzol. Schmelzpunkt 77°. In Alkalien löst sich das Dinitrophenyl-naphthylamin mit gelbrother Farbe; die Lösungen färben Wolle schön roth, doch geht die rothe Färbung durch Säuren in Gelb über.

**Naphtylphenylamintetrasulfosäure**,  $C_{10}H_3(SO_3H)_4NHC_6H_5$  erhalten durch sechsstündiges Erhitzen der Base mit dem sechsfachen Gewicht Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Die Lösung ist anfangs grün, dann blau, endlich braun.

Das Bariumsalz,  $C_{16}H_9(SO_3)_4Ba_2$  ist leicht löslich, krystallinisch und wasserfrei.

**Tolyl-naphthylamin**,  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  <sup>1)</sup> wird aus salzsaurem Naphthylamin und p-Toluidin in analoger Weise bereitet wie das Phenyl-naphthylamin. Es schmilzt bei 78°. Der Siedepunkt ist bei 528 mm 360°; bei 15 mm 236°. Das Tolyl-naphthylamin krystallisirt schön und löst sich in Alkohol, Aether, Benzol. Im reinen Zustande ist es weiß, färbt sich aber schwach röthlich. Die schwefelsaure Lösung färbt sich durch eine Spur Salpetersäure mahagonibraun; das gut krystallisirende Chlorhydrat wird ebenso erhalten wie das des Phenyl-naphthylamins und ist auch ebenso unbeständig wie dieses.

**Benzyl-naphthylamin**,  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  <sup>2)</sup>, isomer dem vorigen, wurde aus Naphthylamin und Benzylchlorid dargestellt. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzpunkt 66 bis 67°. Concentrirte Salzsäure greift es nicht an.

**Xyl-naphthylamin**,  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  <sup>3)</sup>, erhalten durch Erhitzen von Naphthylamin mit salzsaurem Xylidin. Es ist eine dicke, sich rasch bräunende Flüssigkeit, welche unter einem Druck von 15 mm bei 243 bis 245° siedet. Die Angabe bezieht sich auf eine Base, welche mittelst des Steinkohlentholols dargestellt war, also wohl Isomere enthielt.

**Dinaphthylamin**,  $(C_{10}H_7)_2NH$  stellten zuerst Girard und Vogt (l. c.) dar durch Erhitzen von Naphthylamin mit salzsaurem Naphthylamin <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Girard und Vogt, Compt. rend. 73; 627. Jahresber. d. Chem. 1871, 718. — <sup>2)</sup> Froté und Tommasi, Bull. soc. chim. Par. 20, 68. Jahresber. d. Chem. 1873, 717. — <sup>3)</sup> Girard und Vogt, ibid. 1872, 632. — <sup>4)</sup> Sandshoff wiederholte den Versuch, wobei er vier Stunden auf 150° erhitzte und reichliche Mengen Dinaphthylamin erhielt.

Später erhielt es *Lands Hoff*<sup>1)</sup> als Nebenproduct bei der Bereitung des Methylnaphthylamins durch Einwirkung von Chlormethyl auf Naphthylamin. Die Darstellung auf diesem Wege und die Trennung von Methylnaphthylamin und unverändertem Naphthylamin ist unter Methylnaphthylamin angegeben. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt das Dinaphthylamin als ein basisches Del zurück, welches allmählig fest wird. Es kann durch Destillationen und schließlich durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Es bildet dann große, weiße, quadratische Blätter, welche sich an der Luft röthlich färben. Schmelzpunkt  $110^{\circ}$ <sup>2)</sup>. Es siedet unter einem Druck von 15 mm bei  $310$  bis  $315^{\circ}$ . In Wasser ist es unlöslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig. Sehr schwer löst sich das Dinaphthylamin in verdünnten Säuren und selbst in concentrirter Salzsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die sehr bald, besonders beim Erwärmen, in Grün übergeht. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung der Base eine hellgrüne Fällung.

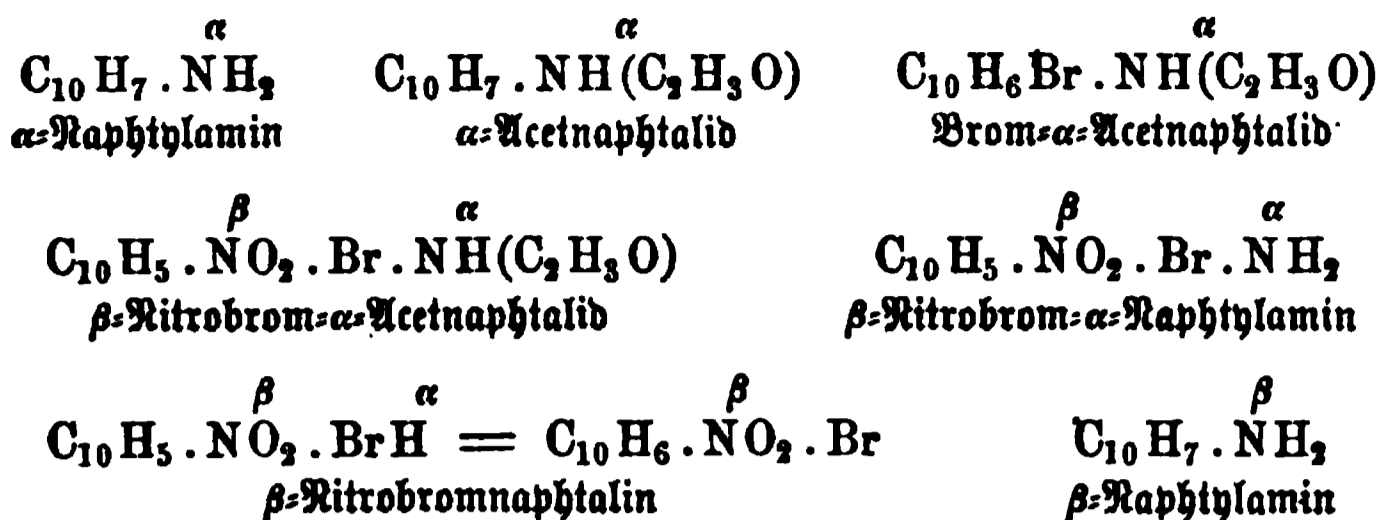
Eine Acetylverbindung konnte *Lands Hoff* durch Einwirkung von siedendem Essigsäureanhydrid nicht erhalten.

Dinaphthylnitrosamin,  $(C_{10}H_7)_2N.NO$  scheidet sich als gelbes, bald fest werdendes Del ab, wenn eine Lösung von Dinaphthylamin in Eisessig mit Kaliumnitrit versetzt wird. Es wird in möglichst wenig Benzol gelöst und durch Zusatz von verdünntem Alkohol als gelbes krystallinisches Pulver gefällt. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation wird der Körper rein erhalten. Derselbe ist in Wasser schwer löslich, desgleichen in Alkohol, leicht löslich dagegen in Benzol und Chloroform. Es schmilzt constant bei  $260$  bis  $262^{\circ}$ , jedoch immer unter Zersetzung.

### $\beta$ -Naphthylamin.

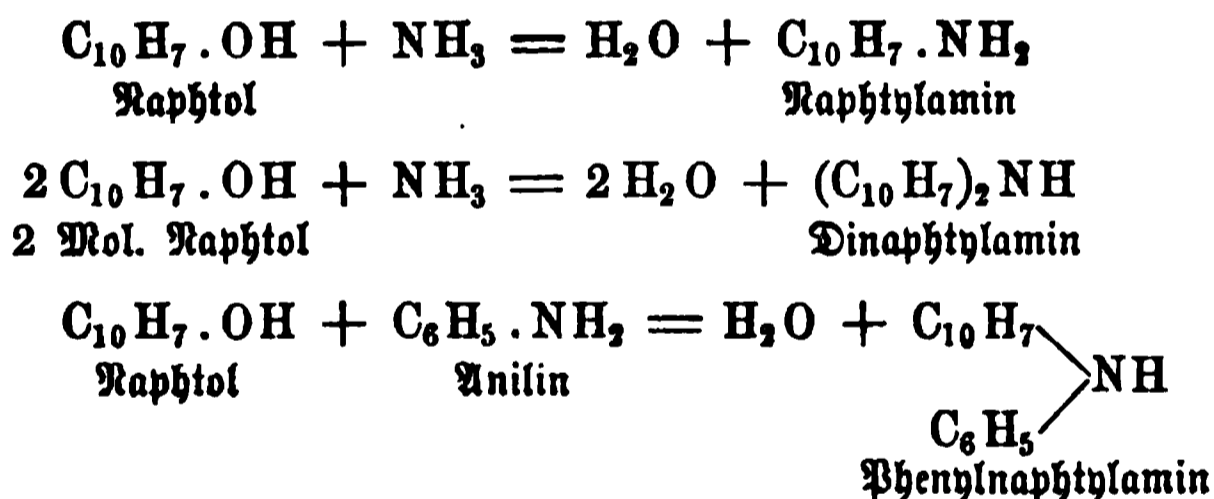
Das  $\beta$ -Naphthylamin wurde im Jahre 1876 von *E. Liebermann*<sup>3)</sup> entdeckt, welcher es durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -Nitronaphthalin erhielt. Das Brom wird rückwärts durch Wasserstoff ersetzt, die Nitrogruppe amidirt. Das Bromnitronaphthalin war aus Bromnitro- ( $\alpha$ ) Naphthylamin,  $C_{10}H_5Br.NO_2.NH_2$  erhalten worden, indem die Amidogruppe durch das Mittel der Diazoverbindung (salpetrige Säure) eliminirt, d. h. durch Wasserstoff ersetzt worden war. Da das Bromnitronaphthylamin aus  $\alpha$ -Naphthylamin entsteht, so ist auf diesem Wege eine Umwandlung des  $\alpha$ -Naphthylamins in  $\beta$ -Naphthylamin vollzogen worden, welche durch die folgenden Formeln klar werden wird:

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1878, 638. — 2) Auch an der Luft röthlich oder selbst dunkelbraun gefärbte Krystalle zeigen denselben Schmelzpunkt. — 3) Liebig's Annalen 183, 264.



Diese theoretisch sehr interessante Bildungsweise ist für die technische Gewinnung des  $\beta$ -Naphthylamins nicht verwendbar. Eine solche wird erst ermöglicht mit Hilfe einer Reaction, welche zuerst im Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen zur Anwendung kam, aber fast gleichzeitig und unabhängig davon durch Merz und Weith entdeckt worden ist. Die letzteren haben zum Theil in Gemeinschaft mit mehreren Schülern eingehendere Studien über den Gegenstand gemacht und veröffentlicht.

Die für Wissenschaft und Technik gleich wichtige Entdeckung besteht in der Erkenntniß, daß durch die Einwirkung von Ammoniak oder Aminen auf Phenole die Hydroxylgruppen der letzteren durch Ammoniak- oder Aminreste ersetzt werden können<sup>1)</sup>. Auf diese Weise lassen sich die Phenole in primäre, secundäre und tertiäre aromatische Amine überführen<sup>2)</sup>. Gerade in der Naphthalinreihe finden diese Reactionen mit besonderer Leichtigkeit statt, z. B.:



In der Benzolreihe geht der Austausch der Hydroxylgruppe gegen stickstoffhaltige Reste etwas schwieriger von statten, aber er läßt sich auch da bewerkstelligen. Wir werden weiter unten sehen, daß auch in anderer Hinsicht die Naphthole eine größere Reactionsfähigkeit zeigen, als die Phenole der Benzolreihe.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf die Naphthole kann mit oder ohne Anwendung wasserentziehender Agentien herbeigeführt werden. Das einfachste Verfahren ist der Gegenstand eines, der Badischen Anilin- und Soda-

<sup>1)</sup> Die Ueberführung des Aurins und der Rosolsäure in Pararosanilin beziehungsweise Rosanilin (s. S. 674, 679 u.) beruht zum Theil auf derselben Reaction. — <sup>2)</sup> Merz und Weith, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, 1298; 1881, 2343. — Drechsel (Chem. Industrie 1881, 414) hat sogar ein Patent auf die Gewinnung von Anilin oder Diphenylamin und deren Homologen durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenole erhalten.

fabrik unter dem 22. Februar 1880 für Deutschland ertheilten Patent<sup>1)</sup>. Nach demselben ist erhöhte Temperatur anzuwenden und Wasser möglichst auszuschließen. Zur Darstellung von  $\beta$ -Naphthylamin dienen drei eiserne Autoclaven, welche mit einander in Verbindung stehen. Im ersten befindet sich die berechnete Menge starker Ammoniakflüssigkeit. Das hier ausgetriebene Ammoniakgas wird im zweiten Autoclaven durch Kalk getrocknet und tritt im dritten zu dem auf 150 bis 160° erhitzten  $\beta$ -Naphthol. Die Umwandlung geht langsam vor sich und giebt sich durch allmälige Abnahme des Druckes zu erkennen. Wenn nach 60- bis 70 stündigem Erhitzen etwa die Hälfte des Naphthols umgewandelt ist, so unterbricht man die Operation und entfernt den nicht angegriffenen Theil durch Natronlauge. Das  $\beta$ -Naphthylamin wird aus dem Rückstand durch Salzsäure gelöst. Ungeköst bleibt  $\beta$ -Dinaphthylamin, dessen Menge mit erhöhter Temperatur und längerer Dauer der Operation zunimmt. — Einfacher ist es, 10 kg  $\beta$ -Naphthol, 4 kg kaustisches Natron und 4 kg Salmiak mit einander zu mischen und im Autoclaven 60 bis 70 Stunden lang auf 150 bis 160° zu erhitzen.

Merz und Weith<sup>2)</sup> haben hauptsächlich mit wasserentziehenden Mitteln gearbeitet; sie wandten das Ammoniak nicht als solches an, sondern in Form seiner Verbindungen mit geeigneten Metallchloriden, als Chlorzink- oder Chlorcalciumammoniak. Ferner bemühten sie sich, die Bedingungen zu ermitteln, durch welche die Ausbeute an primärer Basis erhöht, dagegen die Bildung der secundären womöglich ganz vermieden werden könnte. Letzteres scheint nicht völlig erreichbar zu sein; vielmehr erhält man stets, wie die Versuchsbedingungen auch abgeändert werden, wenigstens etwas Dinaphthylamin.

Wendet man Chlorzinkammoniak an, so entsteht vorwiegend die secundäre Basis. Wie sehr selbst anscheinend geringfügige Umstände auf diesen Punkt influiren, beweist die Erfahrung, daß beim Erhitzen des  $\beta$ -Naphthols mit reichlich überschüssigem, noch wasserhaltigem Chlorcalciumammoniak auf 260 bis 280° während 8 bis 10 Stunden sehr viel primäres und nur wenig secundäres Amin entsteht; während bei Anwendung von wasserfreiem Chlorcalciumammoniak sich das Verhältniß umkehrt. — Einen günstigen Einfluß auf die Ausbeute an primärer Base hat ferner die Anwendung von Acetamid an Stelle von Ammoniak, insofern dadurch Acetnaphthalid gebildet wird:



auf welches, wie es scheint, überschüssiges Naphthol weniger leicht einwirkt als auf das Naphthylamin selbst (immerhin ist es, wie unten angegeben, nicht ohne Einwirkung).

Ueber diese Frage hat Calm (l. c.) die umfassendsten Versuche angestellt. Es ist nicht nothwendig, das Acetamid als solches anzuwenden; statt desselben kann Ammoniumacetat, welches ja beim Erhitzen Acetamid giebt, oder schließlich eine Mischung von essigsaurem Natrium und Salmiak benutzt werden. Es

<sup>1)</sup> Deutsch. Pat. 14612, Chem. Industrie 1881, 299; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 1589. Desgleichen hat G. Dehler in Offenbach am 21. Juni 1880 ein englisches Patent auf die Fabrikation von  $\beta$ -Naphthylamin genommen. — <sup>2)</sup> l. c.; ferner Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 2343; Calm, ibid. 1882, 609.



zeigte sich, daß die Ausbeute an primärem Amin wesentlich durch einen großen Ueberschuß von Ammoniumacetat gefördert wird; auch ein Zusatz von Eisessig drängt das secundäre Amin zurück. Umgekehrt entsteht bei Anwendung von nur wenig Ammoniumacetat sowie bei langem und starkem Erhitzen Dinaphthylamin in größerer Menge.

Um ein Bild von dem Verlauf der Reaction zu geben, seien hier zwei extreme Fälle angeführt, welche einer von Calm gegebenen tabellarischen Uebersicht seiner Versuchsergebnisse entnommen sind.

1. 10 Thle.  $\beta$ -Naphthol, 24 Thle. wasserfreies Natriumacetat, 16 Thle. Salmiak, 10 Thle. Eisessig wurden acht Stunden auf  $270^\circ$  erhitzt; erhalten: 7,4 Thle.  $\beta$ -Naphthylamin und 1,46 Thle. Dinaphthylamin. Setzt man der Mischung, statt 10, 20 Thle. Eisessig zu und verfährt übrigens in gleicher Weise, so ist das Ergebnis fast genau das nämliche: 7,4 Thle.  $\beta$ -Naphthylamin und 1,4 Thle. Dinaphthylamin.
2. 10 Thle.  $\beta$ -Naphthol, 3 Thle. wasserfreies Natriumacetat, 2 Thle. Salmiak wurden acht Stunden auf  $270^\circ$  erhitzt; erhalten: 2,4 Thle.  $\beta$ -Naphthylamin und 4,3 Thle. Dinaphthylamin. Als aber dieselbe Mischung 18 Stunden der gleichen Temperatur ausgesetzt wurde, war das Ergebnis 1,28 Thle. Naphthylamin und 6,83 Thle. Dinaphthylamin.

Ueberdies wird die Ausbeute an Dinaphthylamin durch Wasser und andererseits auch durch wasserentziehende Mittel erhöht, wie folgende Beispiele zeigen.

10 g  $\beta$ -Naphthol, 20 g krystallisiertes Natriumacetat ( $C_2H_3NaO_2 + 3H_2O$ ) und 8 g Salmiak lieferten nach achtsündigem Erhitzen auf  $170^\circ$  3,5 g Naphthylamin, aber über 5 g Dinaphthylamin.

Andererseits gaben 10 g  $\beta$ -Naphthol, 26 g wasserfreies Zinkacetat und 8 g Salmiak unter den gleichen Verhältnissen nur 1,7 g primäres, dagegen nahezu 6 g secundäres Amin.

Daß man auch bei Anwendung von viel Essigsäure stets etwas secundäre Basis erhält, erklärt sich durch eine Beobachtung von Calm, aus welcher hervorgeht, daß überschüssiges Naphthol auf Acetnaphthalid theilweise zersezend einwirkt im Sinne der Gleichung



Wird zur Darstellung des Naphthylamins Acetamid verwandt, so wird die Base als Acetverbindung erhalten und muß aus dieser abgeschieden werden. Die Verseifung wird durch Natronlauge nur unvollkommen bewirkt; leicht dagegen durch verdünnte Salzsäure. Das  $\beta$ -Acetnaphthalid braucht nur mit überschüssiger sechsprocentiger Salzsäure am Rückflußkühler erhitzt zu werden, wodurch es bald gelöst wird unter Bildung von salzsaurem Naphthylamin.

Calm hat auch die Einwirkung von Formamid (ameisen-saures Natrium und Salmiak) auf Naphthole untersucht und erhielt dabei freies Naphthylamin neben etwas Dinaphthylamin, während gleichzeitig bedeutende Mengen von Kohlenoxyd auftraten.

Auf  $\alpha$ -Naphthol wirken Ammoniak und Amine in analoger Weise wie auf  $\beta$ -Naphthol.

Das  $\beta$ -Naphthylamin<sup>1)</sup> kann aus seinen Salzen durch Alkalien abgetrennt und durch Ueberdestilliren mittelst überhitzter Wasserdämpfe, schließlich durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt werden. Es bildet dann schneeweiße, perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzpunkt  $112^\circ$  ( $\alpha$ -Naphthylamin schmilzt bei  $50^\circ$ ). Siedepunkt  $294^\circ$ . Es reagirt nicht auf Lackmuspapier und zeigt nicht den charakteristischen Geruch des  $\alpha$ -Naphthylamins. Auch unterscheidet es sich von diesem durch das Ausbleiben charakteristischer Reactionen mit Eisenchlorid, Chlorkalk, Chromsäure und salpetriger Säure in Gegenwart von Alkohol und Salzsäure<sup>2)</sup>. Die wässerigen Lösungen der Base fluoresciren stark blau.

In verdünnten kalten Säuren löst sich das  $\beta$ -Naphthylamin leicht. Die Lösungen der Salze fluoresciren nicht. — Durch salpetrige Säure wird das  $\beta$ -Naphthylamin in die entsprechende Diazoverbindung übergeführt, welche ihrerseits sich in  $\beta$ -Naphthol, sowie in  $\beta$ -Brom- und Chlornaphthalin verwandeln läßt.

Chlorhydrat,  $C_{10}H_7 \cdot NH_2 \cdot HCl$  krystallisirt aus heißen concentrirten Lösungen beim Erkalten in weißen Blättern. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, schwer löslich in verdünnter Salzsäure.

Platinsalz,  $(C_{10}H_7NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Wird aus der Lösung des Chlorhydrates durch Platinchlorid in gelben Blättchen gefällt.

Sulfat,  $(C_{10}H_7NH_2)_2H_2SO_4$  ist so schwer löslich, daß es aus kalten verdünnten Lösungen des Chlorhydrates durch Schwefelsäure gefällt wird. Aus heißem Wasser krystallisirt es in schönen, farblosen Blättchen. Das schwefelsaure  $\alpha$ -Naphthylamin ist viel leichter löslich, sodasß vorkommenden Falles die Sulfate zur Trennung der beiden Basen benutzt werden könnten.

Nitrat,  $C_{10}H_7NH_2 \cdot HNO_3$ , in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, krystallisirt in farblosen wasserfreien Blättchen.

Bisnitrat, krystallisirt aus heißem Wasser in langen gelben Nadeln, die bei  $195^\circ$  unter Zersetzung schmelzen und in Alkohol leicht löslich sind.

$\beta$ -Formylnaphthalid,  $C_{10}H_7 \cdot NH(CHO)$  entsteht durch Erwärmen von Naphthylamin mit Ameisensäure und krystallisirt aus einem Gemenge von Benzol und Ligroin in glänzenden Blättchen. Schmelzpunkt  $129^\circ$  (die  $\alpha$ -Verbindung schmilzt bei  $137^\circ$ )<sup>3)</sup>.

$\beta$ -Acetnaphthalid,  $C_{10}H_7 \cdot NH(C_2H_3O)$ . Erhält man durch zwölfstündiges Sieden von 1 Thl. Base mit  $1\frac{1}{4}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Thln. Eisessig. Es krystallisirt aus kochendem Wasser in langgestreckten, benzoësäureähnlichen, glänzenden Blättern. Schmelzpunkt  $132^\circ$  (der  $\alpha$ -Verbindung bei  $159^\circ$ ).

<sup>1)</sup> Liebermann l. c.; ferner Liebermann und Jacobson, Liebig's Annalen 211, 40. — <sup>2)</sup> E. Naphthamöin S. 361 und  $\alpha$ -Naphthylamin S. 1072. — <sup>3)</sup> Nach Cosiner (Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1881, 58) liegt der Schmelzpunkt bei  $120^\circ$ ; nach Tobias (ibid. 1882, 2447) bei  $128^\circ$ .

$\beta$ -Benzoylnaphthalid,  $C_{10}H_7 \cdot NH(C_7H_5O)$ , erhielt *Cosiner*<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf geschmolzenes  $\beta$ -Naphthylamin. Kleine strohgelbe Krystallkörner. Schmelzpunkt 141 bis 143°.

$\alpha$ -Nitro- $\beta$ -Naphthylamin,  $C_{10}H_6$   $\left\{ \begin{array}{l} NO_2 (\alpha) \\ NH_2 (\beta) \end{array} \right.$  erhielt *P. Jacobson*<sup>2)</sup>

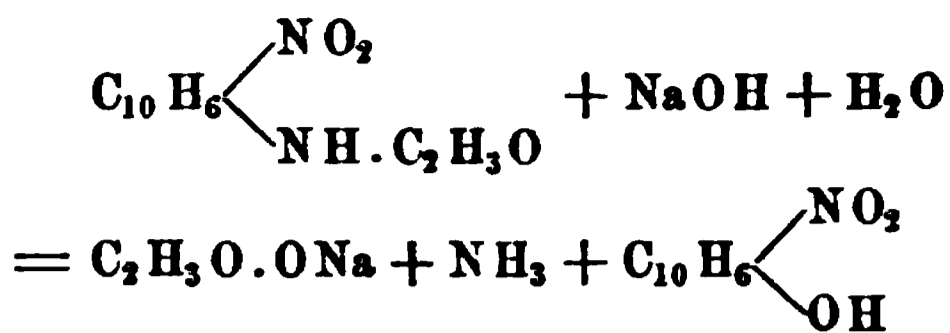
aus der Acetverbindung (s. d.) durch Kochen (20 bis 30 Minuten) einer alkoholischen Lösung von 4 Thln. derselben mit 1 Thl. Kaliumhydroxyd und Zusatz von heißem Wasser. Die Verbindung krystallisirt beim Erkalten in langen, orangegelben, glänzenden Nadeln, welche in Alkohol leicht, in heißem Wasser ziemlich, in kaltem kaum löslich sind. Schmelzpunkt 126 bis 127°. Es hat nur schwach basische Eigenschaften: aus seinen Lösungen in heißen verdünnten Säuren scheidet es sich beim Erkalten unverändert ab. Dagegen giebt es mit concentrirter Schwefelsäure eine Lösung, aus welcher Wasser, unter Abkühlung und in nicht zu großer Menge hinzugefügt (1 Thl. Nitronaphthylamin, 10 Thle. concentrirte Schwefelsäure, 2,5 Thle. Wasser), das Sulfat in weißen Krystallnadeln ausfällt. Letzteres geht durch Behandlung mit Aethylnitrit in die Diazoverbindung über, welche dann beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung unter Elimination der Amidogruppe  $\alpha$ -Nitronaphthalin giebt.

$\alpha$ -Nitro- $\beta$ -Acetnaphthalid,  $C_{10}H_6$   $\left\{ \begin{array}{l} NO_2 (\alpha)^3) \\ NH \cdot C_2H_5O (\beta) \end{array} \right.$  Diese Ver-

bindung läßt sich weniger leicht darstellen als das Nitro- $\alpha$ -Acetnaphthalid. 4,5 g Acetnaphthalid werden mit 6 g Eisessig verrührt und darauf unter Abkühlen in einer Kältemischung und stetem Umrühren sehr vorsichtig 2,25 g abgeblasene rauchende Salpetersäure eingetragen. Die Temperatur der Mischung darf auch gegen Ende der Operation 50° nicht übersteigen. Die so entstandenen tiefrothen Lösungen aus einer Anzahl solcher im Kleinen ausgeführten Operationen mischt man zusammen und läßt sie bis zum nächsten Tage an einem kühlen Orte stehen. Einen Theil der Nitroverbindung (etwa 50 Proc.) findet man dann in harten, hellgelben Krystallen abgeschieden; aus der Mutterlauge läßt sich noch ein weiterer, aber weniger reiner Theil gewinnen. — Das Nitroacetnaphthalid wird aus Alkohol umkrystallisirt und bildet dann lange, gelbe Nadeln oder dickere Säulen, welche trocken zuweilen einen gelben Oberflächen-schimmer zeigen. Sie sind in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht, in Aether und Ligroin schwerer löslich. Schmelzpunkt 123,5°. — Das Nitroacetnaphthalid wird, wie oben angegeben, durch alkoholisches Kali in Essigsäure und Nitronaphthylamin gespalten; kocht man es aber mit dem zehnfachen Gewicht sechsprocentiger wässriger Natronlauge eine Stunde lang, so verwandelt es sich in  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -Naphtol:

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 59. — <sup>2)</sup> Ibid. 1881, 1792. —

<sup>3)</sup> Liebermann und Jacobson, Liebig's Annalen 211, 44.



**Trinitro- $\beta$ -Naphthylamin**,  $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{NH}_2$ , erhielt Städel<sup>1)</sup> aus dem Methyl- und Aethyläther des Trinitro- $\beta$ -Naphthols,  $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OCH}_3$ , beziehungsweise  $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , durch Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak. Die Reaction entspricht vollkommen derjenigen in der  $\alpha$ -Naphthylaminreihe (s. o.). Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und krystallisirt aus Toluol in gelben Nadeln. Färbt sich bei 250° dunkel, bei 266° schwarz.

**Dimethyl- $\beta$ -Naphthylamin**,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Erhitzt man 3 Thle.  $\beta$ -Naphthol mit etwa 2 Thln. käuflichem Trimethylamin in eisernen Digestoren 20 Stunden lang auf 200° (Glasröhren springen fast regelmäßig), so entsteht, wie Hanssch<sup>2)</sup> gefunden hat, als Hauptproduct (etwa 90 Proc.) Dimethylnaphthylamin:



In Folge der Anwesenheit von Ammoniak, von primärer und secundärer Basis in dem Trimethylamin des Handels, wird auch eine gewisse Menge  $\beta$ -Naphthylamin und wie es scheint auch etwas Monomethylnaphthylamin gebildet. Die Basen werden durch Natronlauge von unangegriffenem Naphthol getrennt, von Aether aufgenommen und destillirt. Sie können durch die Sulfate getrennt werden, da das schwefelsaure  $\beta$ -Naphthylamin bedeutend schwerer löslich ist, als das Sulfat des Dimethylnaphthylamins. Rein kann man aber die letztere Base nur erhalten durch Ueberführung in Trimethylnaphthylammoniumhydroxyd (s. u.) und trockne Destillation des letzteren.

Das reine Dimethylnaphthylamin ist eine krystallinische Base vom Schmelzpunkt 46° und dem Siedepunkt 305° (uncorr.). Die Salze sind sehr leicht löslich, erstarren aber doch beim Eindampfen krystallinisch; nur das Platindoppelsalz löst sich schwer, selbst in siedendem Alkohol. Mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung und mit rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung liefert die Base krystallisirende Brom- und Nitrokörper.

**Trimethyl- $\beta$ -Naphthylammoniumhydroxyd**. Bringt man die durch die Einwirkung des käuflichen Trimethylamins erhaltene und von  $\beta$ -Naphthylamin befreite rohe Base, welche als Dimethylnaphthylamin berechnet wird, mit Methyljodid zu gleichen Molekülen zusammen unter Zusatz von etwas Methylalkohol, so findet schon von selbst eine sich allmählig bis zum Sieden steigende Reaction statt. Sie wird durch mehrstündiges Digeriren bei 100° beendet. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer hellgelben Krystallmasse, welche erst aus Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisirt, reines

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 901. — <sup>2)</sup> Ibid. 1880, 2053.

Trimethyl- $\beta$ -Naphthylammoniumjodid,  $C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_3 J$  ist. Dasselbe bildet atlasglänzende, dünne Blätter, ist in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze sehr leicht löslich und hat einen sehr bitteren Geschmack. Durch Natronlauge ist es nicht zerlegbar; frisch gefälltes Silberoxyd aber scheidet die Ammoniumbase als stark alkalische, jedoch nicht sehr ätzende Flüssigkeit ab, welche im Vacuum allmählig undeutlich krystallinisch erstarrt. Es zerfällt schon beim Kochen seiner Lösung partiell, ganz glatt bei der trocknen Destillation unter Bildung der tertiären Base.

Phenyl- $\beta$ -Naphthylamin,  $C_{10}H_7 \cdot NHC_6H_5$ . Dieser Körper war der erste, welcher durch die Einwirkung von Aminen auf Phenole erhalten worden ist. Nach Mittheilung von Gräbe<sup>1)</sup> wurde er zuerst von Goldmann im Caro'schen Laboratorium (Bad. Anilin- und Sodafabrik) beobachtet, und zwar bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf  $\beta$ -Naphthol. Er wurde so Veranlassung zur Ausbildung des bereits beschriebenen patentirten Verfahrens<sup>2)</sup>. Merz und Weith<sup>3)</sup> erhielten dieselbe Verbindung, indem sie gleiche Moleküle Anilin und  $\beta$ -Naphthol mit überschüssigem Chlorzink auf 180 bis 200° (nicht höher!) erhitzten. Unter reichlichem Entweichen von Wasser ist die Reaction in höchstens 6 Stunden beendet. Das zimmtfarbene und dabei deutlich krystallinische Reactionsproduct wird zur Entfernung von unangegriffenem Anilin und Naphthol erst mit Salzsäure, dann mit Natronlauge ausgelocht, hierauf getrocknet und schließlich im luftverdünnten Raum destillirt. Das Phenyl-naphthylamin geht als gelbliches Del über, welches bald krystallinisch erstarrt und aus siedendem Holzgeist umkrystallisirt wird. Die Ausbeute ist eine sehr gute. Das Phenyl-naphthylamin wurde, außer von Merz und Weith, auch von Streiff<sup>4)</sup> näher untersucht. Es bildet Büschel von harten, farblosen Nadeln, welche in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig bei Siedhitze reichlich, in der Kälte nur mäßig löslich sind. Die Lösungen besitzen blaue Fluorescenz. Schmelzpunkt 107,5 bis 108°.

Wie Diphenylamin hat das Phenyl-naphthylamin nur sehr schwach basische Eigenschaften (s. o. Darstellung).

Chlorhydrat,  $C_{16}H_{13}N \cdot HCl$ , fällt aus der Benzollösung der Base durch Einleiten von Chlornwasserstoffgas als grobkrystallinisches weißes Pulver. Es wird aber schon durch kaltes Wasser unter Abscheidung von Salzsäure zerlegt.

Pikrat,  $C_{16}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ , fällt durch Vermischen von Lösungen der Base und Pikrinsäure in Chloroform in schönen bräunlich gefärbten Nadeln.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 240° wird das Phenyl-naphthylamin zerlegt unter Bildung von  $\beta$ -Naphthylamin und Naphthalin. Letzteres ist offenbar das Product einer secundären Reaction. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert es Phtalsäure.

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, 1849. — 2) S. bei  $\beta$ -Naphthylamin S. 1086; das Patent erstreckt sich auch auf die Umwandlung der Naphthole in secundäre und tertiäre Amine. — 3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, 1299. — 4) Liebig's Annalen 209, 156.

$\beta$ -Acetylphenylnaphthylamin,  $C_{16}H_{12}N(C_2H_3O)$  entsteht durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid auf  $130^\circ$ . Farblose, in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig leicht lösliche Krystalle. Schmelzpunkt  $93^\circ$ .

$\beta$ -Benzoylphenylnaphthylamin,  $C_{16}H_{12}N(C_7H_5O)$ , erhalten durch Erhitzen der Base mit Benzoylchlorid auf  $180^\circ$ . Farblose Krystalle. Schmelzpunkt  $136^\circ$ .

$\beta$ -Naphtylphenylnitrosamin,  $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{matrix} \rangle N \cdot NO$  erhielt Streiff<sup>1)</sup>

durch Hinzufügen von 5 g Amylnitrit zu 3 g der Base in 10 g Benzol gelöst. Nach 10 Stunden hatte sich die Nitrosoverbindung als gelber krystallinischer Niederschlag abgeschieden, der abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und aus Benzol umkrystallisirt wurde. Gelbe Prismen, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Benzol mit rother, in Eisessig mit gelber Farbe. Schmelzpunkt  $93^\circ$ .

Nitro- $\beta$ -Naphtylphenylamin,  $C_{16}H_{12}(NO_2)N$ , bildet sich gleichzeitig mit der Dinitroverbindung, wenn man Salpetersäure von  $36^\circ$  Bé. zu einer kalten Lösung der Base in Eisessig fügt. Die Dinitroverbindung scheidet sich beim Erkalten in braunen Flocken aus, während das Mononitroderivat gelöst bleibt. Sie wird aus der Eisessiglösung durch Wasser gefällt und aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Gelbe, krystallinische Substanz. Schmelzpunkt  $85^\circ$ . Löst sich beim Erwärmen in einem großen Ueberschuß von Alkali mit gelbrother Farbe.

Dinitro- $\beta$ -Naphtylphenylamin,  $C_{16}H_{11}(NO_2)_2N$ . Die zugleich mit dem Mononitroderivat gewonnene Verbindung wird aus siedendem Eisessig unter Zusatz von Thierkohle in röthlichbraunen Krystallen erhalten. Schmelzpunkt  $192$  bis  $195^\circ$ . Gegen Alkali verhält es sich wie die Monoverbindung.

$\beta$ -Naphtylphenylamintrisulfosäure bildet sich bei vierstündigem Erhitzen der Base mit dem sechsfachen Gewicht Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Das Bariumsalz,  $[C_{16}H_{10}N(SO_3)_3]_2Ba_3$  ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Es bildet undeutliche Krystalle.

$\beta$ -Dinaphthylamin,  $(C_{10}H_7)_2NH$ . Entsteht immer neben der primären Base bei der Einwirkung von Ammoniak oder ammoniakalischen Metallchloriden auf  $\beta$ -Naphthol, aber je nach den Versuchsbedingungen in sehr wechselnder Menge (s. o.  $\beta$ -Naphthylamin). Bei Anwendung von Chlorzinkammoniak entsteht hauptsächlich Dinaphthylamin, so daß Merz und Weith<sup>2)</sup> zur Darstellung der Verbindung eine Mischung von  $\beta$ -Naphthol mit Chlorzinkammoniak 8 bis 10 Stunden auf  $280$  bis  $300^\circ$  erhitzen. Häufig ist alles Naphthol verschwunden. Das Product besteht, abgesehen von etwas primärem Amin und färbender Substanz, nur aus  $\beta$ -Dinaphthylamin, welches durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt wird. — Aus dem primären Amin kann das secundäre

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 209, 159. — <sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 1300; 1881, 2344.

erhalten werden durch mehrstündiges Erhitzen mit Chlorcalcium auf 260 bis 280° (Merz und Weith); oder neben Acetnaphthalid bei der Einwirkung von Eisessig auf  $\beta$ -Naphthylamin<sup>1)</sup>.

Das  $\beta$ -Dinaphthylamin bildet weiße, namentlich trocken lebhaft silberglänzende Blätter. Selbst in kochendem Weingeist ist es nur spärlich löslich; bedeutend dagegen in kochendem Eisessig und namentlich Benzol, sehr viel weniger in den kalten Flüssigkeiten. Die Lösungen fluoresciren intensiv blau. Schmelzpunkt 170,5°; Erstarrungspunkt circa 166 bis 167°.

Wie zu erwarten, besitzt das Dinaphthylamin nur schwach basische Eigenschaften. In wässerigen Säuren löst es sich nicht (worauf seine Trennung vom  $\beta$ -Naphthylamin beruht, s. S. 1086); leitet man aber durch die Benzollösung einen Strom trocknen Salzsäuregases, so fällt das Chlorhydrat,  $(C_{10}H_7)_2NH \cdot HCl$ , als Krystallpulver aus.

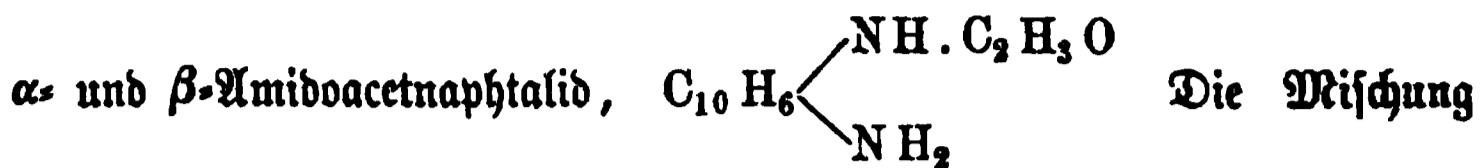
**Naphthylendiamine**,  $C_{10}H_6(NH_2)_2$ . Es sind wenigstens drei Naphthylendiamine bekannt: zwei wurden erhalten durch Reduction des  $\alpha$ - und des  $\beta$ -Dinitronaphthalins; das dritte durch Reduction des  $\alpha$ -Nitronaphthylamins. Ferner wurde noch ein Naphthylendiamin beobachtet bei der Reduction des Amidoazonaphthalins. Dieses letztere ist vielleicht mit einem der drei anderen identisch. — Die Bezeichnung dieser Isomeren bietet einige Schwierigkeit. d'Aguiar hatte die aus den beiden Dinitronaphthalinen entstehenden Verbindungen mit den entsprechenden Präfixen  $\alpha$  und  $\beta$  belegt; Liebermann dagegen bezeichnete die Base aus  $\alpha$ -Nitronaphthylamin als  $\alpha$ -Naphthylendiamin. Im Folgenden soll die letztere ohne Zusatz, die beiden ersteren nach dem Vorgange von d'Aguiar bezeichnet werden.

1. ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) Naphthylendiamin entsteht durch Reduction des  $\alpha$ -Nitronaphthylamins oder auch durch Kochen des salzsauren  $\alpha$ -Amidoacetnaphthalides (s. u.) mit verdünnter Natronlauge<sup>2)</sup>. Es scheidet sich harzig ab und ist im freien Zustande nicht näher untersucht. Selbstverständlich ist es eine zweifäurige Base.

Chlorhydrat,  $C_{10}H_6(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ , wird durch Aufnahme der Base mit verdünnter Salzsäure, Filtriren und Fällen mit concentrirter Salzsäure gewonnen. Es entsteht auch schon beim Eindampfen der sauren Lösung des salzsauren Amidoacetnaphthalids, und bleibt, da es viel leichter löslich ist als dieses, in den Mutterlaugen des letzteren. Es wird daraus durch Zusatz starker Salzsäure gefällt. — Mit Chlorkalk, Eisenchlorid und Chromsäure giebt es charakteristische Reactionen. Beim Vermischen seiner Lösung mit Chromsäure oder Dichromatlösung bildet sich ein blaues Oxydationsproduct (vielleicht Dimidonaphthalin); beim Kochen entsteht Naphtochinon, leicht kenntlich an seinem heftigen Geruch und den bei der Destillation mit Wasserdämpfen übergehenden gelben Blättchen. Die isomeren Basen zeigen diese Chinonreaction nicht.

<sup>1)</sup> Liebermann und Jacobson, Liebig's Annalen 211, 43. — <sup>2)</sup> Liebermann, Liebig's Annalen 183, 238.

Das Nitrat und Sulfat lassen sich analog dem Chlorhydrat darstellen durch Auflösen der Base in den verdünnten Säuren und Fällen durch die concentrirten Säuren. Beide bilden kleine weiße Blättchen.




der beiden Nitroacetnaphthalide (s. o. S. 1075) wird mit 2 bis 3 Thln. granulirtem Zinn gut verrieben, mit 8 Thln. starker rauchender Salzsäure übergossen und die Reaction durch gelindes Anwärmen eingeleitet. Sie wird dann sehr lebhaft und geht bei fortwährendem Rühren von selbst zu Ende. Das größtentheils ausgeschiedene Reductionsproduct (Zinndoppelsalz) wird von der sauren Lösung getrennt, in kochendem Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff entzint. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung wird dann bei Luftabschluß mit Hilfe eines Bunsen'schen Ventils eingeeengt, worauf sich beim Erkalten salzsaures Amidoacetnaphthalid,  $C_{10}H_6(NH_2)(NH \cdot C_2H_5O) \cdot HCl$  in langen weißen Nadeln ausscheidet. Die Zusammensetzung dieses Salzes, ebenso wie die der folgenden, zeigt, daß die Basis einsäurig ist. — Das Chromat,  $C_{10}H_6(NH_2)(NH \cdot C_2H_5O) \cdot H_2Cr_2O_7$  wird durch Kaliumdichromat schon aus mäßig verdünnten Lösungen des Chlorhydrates gefällt und durch Umkrystallisiren aus Wasser in rothgelben Nadeln erhalten. — Das Nitrat,  $C_{10}H_6(NH_2) \cdot (NH \cdot C_2H_5O) \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$  fällt durch Nitricinsäure aus verdünnten Lösungen des Chlorhydrates und krystallisirt aus kochendem Wasser in hübschen gelben Nadeln. — Die durch Reduction des Nitroacetnaphthalids dargestellten Verbindungen sind jedenfalls der Hauptsache nach als  $\alpha$ -, d. h. ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) Verbindungen anzusehen; doch können ihnen auch noch geringere Mengen der isomeren  $\beta$ -Verbindungen beigemischt sein.

Amidobenznaphtalid,  $C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot NH \cdot C_7H_5O^1$ , wird durch Reduction des bei  $224^\circ$  schmelzenden Nitrobenznaphthalids (S. 1077) mittelst Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung erhalten. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat in langen Nadeln aus. Es wird aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt und durch Soda zersetzt. Die gefällte Base wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen Nadeln erhalten, welche in kochendem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Schmelzpunkt  $186^\circ$ . Obwohl dieses Amidobenznaphtalid nicht aus  $\alpha$ -Naphthylendiamin dargestellt wurde, so leitet es sich doch von diesem ab, da das entsprechende Nitrobenznaphthalid, ebenso wie  $\alpha$ -Nitronaphthylamin dasselbe  $\alpha$ -Nitronaphtol (Schmelzpunkt  $164^\circ$ ) liefert. Das Chlorhydrat,  $C_{17}H_{14}N_2O \cdot HCl$ , bildet farblose, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Nadeln. — Das Sulfat,  $(C_{17}H_{14}N_2O)_2H_2SO_4$ , farblose, sehr zarte, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Nadeln. — Das Nitrat,  $C_{17}H_{14}N_2O \cdot HNO_3$ , scheidet sich in unansehnlichen Nadelaggregaten ab, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind. — Auch das Oxalat bildet in Alkohol und Wasser schwer lösliche Nadeln. — Das isomere, bei  $174,5^\circ$  schmelzende Nitrobenznaphthalid wird durch Zinn und Salzsäure in alkoholischer

<sup>1)</sup> Hübner, Liebig's Annalen 208, 326.



Lösung gleichfalls amidirt; aber das Reductionsproduct spaltet sogleich Wasser ab und bildet Anhydrobenzidamidonaphthalin,  $C_{10}H_6$    $\cdot C_6H_5$ ,

eine Reaction, welche beweist, daß die beiden Stickstoffatome sich in der Ortho-  
stellung befinden (s. S. 1077). Uebrigens ist es fraglich, von welchem Naphtylen-  
diamin sich diese Anhydrobase ableitet; jedenfalls nicht von dem oben beschriebenen  
 $\alpha$ -Naphtylendiamin. Es scheidet sich aus der reducirten Lösung beim Erkalten  
des Chlorhydrats der Anhydrobase ab, aus welchem Natriumcarbonat die Base  
ausfällt. Letztere wird aus Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, umkrystalli-  
sirt; in Wasser ist sie schwer löslich. Sie schmilzt bei  $210^\circ$  und läßt sich  
nicht verflüchtigen. — Das Chlorhydrat,  $C_{17}H_{12}N_2 \cdot HCl$  bildet feine  
mikroskopische Nadeln, und ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. — Das  
Sulfat,  $C_{17}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$  ist in Wasser leichter löslich als das vorige.  
Das Nitrat bildet schöne, gelblich glänzende Nadeln.

2.  $\alpha$ -Naphtylendiamin ( $\alpha_1 = \alpha_2$ ), entsteht durch Reduction des  $\alpha$ -  
Dinitronaphthalins (Schmelzpunkt  $216^\circ$ ). Man kann die Amidirung durch  
Schwefelammonium, durch Zinn und Salzsäure oder Zinnchlorür, oder endlich  
auch durch Jodphosphor und Wasser bewirken<sup>1)</sup>. Bei der Anwendung von  
Zinn und Salzsäure scheidet sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit das Zinndoppel-  
salz der Base in weißen Blättchen aus, welche abfiltrirt und in heißer wässeri-  
ger Lösung durch Schwefelwasserstoff entzintt werden. Nach dem Abfiltriren  
des Schwefelzinns krystallisirt das Chlorhydrat beim Erkalten aus; seine Ab-  
scheidung wird durch Zusatz concentrirter Salzsäure vermehrt. — Aus den  
Salzen wird die Base durch Natronlauge als weißer Niederschlag abgeschieden,  
den man mit kaltem Wasser wäscht und dann aus Alkohol oder Aether krystalli-  
sirt. — Das  $\alpha$ -Naphtylendiamin ist eine gut krystallisirende, an der Luft wohl  
beständige Base. Es ist in kaltem Wasser etwas löslich, leicht in heißem, aus  
dem es sich in Form röthlich gefärbter Krystallnadeln ausscheidet. Die alko-  
holische Lösung färbt sich allmählig dunkel; Aether löst es selbst in der Kälte  
leicht und hinterläßt es beim vollständigen Verdunsten in schönen Prismen.  
Auch in kaltem, besonders aber in heißem Chloroform ist es leicht löslich. Die  
Base ist geruchlos. Sie schmilzt nach d'Aguiar bei  $189,5^\circ$  (Zinin gab  
einen niederen Schmelzpunkt an, sein Präparat enthielt aber wohl die isomere  
Verbindung). Die geschmolzene Masse ist rothbräunlich und erstarrt beim Er-  
kalten krystallinisch. — Die Base ist auch fast ohne Zersetzung flüchtig, und  
kann in Folge dessen durch Sublimation rein in weißen, federfahnenförmigen  
Krystallen erhalten werden. — In concentrirter Schwefelsäure löst sich die  
Base mit rosenrother Farbe; in Wasser suspendirt und mit Eisenchlorid ver-  
setzt giebt sie eine stark blauviolette Färbung und nach einiger Zeit einen ebenso  
gefärbten Niederschlag, der sich in Essigsäure, Alkohol und Aether löst. — Auch  
Bariumhyperoxyd erzeugt in einer sehr verdünnten alkoholischen Lösung bei

<sup>1)</sup> Zinin, Liebig's Annalen 52, 361; 85, 329; Hollemann, Jahresber. d.  
Chem. 1865, 435; d'Aguiar, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1870, 33; 1874,  
306; Sadenburg, ibid. 1878, 1650.

Gegenwart von Salzsäure eine blaue Färbung; desgleichen salpetrige Säure; nach Hollemann scheidet sich durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kalium auf das Chlorhydrat ein blauer Körper von der Formel  $C_{20}H_{15}N_3O_3$  ab, welcher sich in Salzsäure langsam unter Stickstoffentwicklung löst und durch Reduction Naphthylamin giebt (wohl nicht allein). Mit unterchlorigsaurem Kalium giebt die alkoholische Lösung der Base eine rothe Flüssigkeit und einen ebenso gefärbten Niederschlag. — Beim Erwärmen mit Benzaldehyd entwickelt das Chlorhydrat keine Salzsäure; die beiden Amidgruppen stehen daher nicht in der Orthostellung (s. S. 630). Mit Chromsäurelösung gekocht giebt es kein Naphtochinon.

Das Naphthylendiamin ( $\alpha_1 = \alpha_2$ ) ist eine zweifäurige Basis. Die Salze wurden von Hollemann und d'Aguiar untersucht.

Chlorhydrat,  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2HCl$  bildet weiße Krystallnadeln.

Chloroplatinat, gelber krystallinischer Niederschlag; sehr zersezbar und daher oft nur als braunes Pulver zu erhalten.

Jodhydrat,  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2HJ$ , monokline, halbdurchsichtige, spröde Täfelchen, welche in der Wärme leicht Jodwasserstoffsäure verlieren.

Sulfat,  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot H_2SO_4$ , krystallisirt in feinen weißen Nadeln.

Nitrat bildet prismatische, mit der Zeit sich dunkel färbende Nadeln.

Oxalat,  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot C_2H_2O_4$ , krystallisirt aus heißem Wasser in dünnen Tafeln. Da es in Alkohol sehr schwer löslich ist, so fällt es unmittelbar als weißer Niederschlag, wenn die alkoholische Lösung der Base mit Oxalsäure versetzt wird.

3.  $\beta$ -Naphthylendiamin stellte d'Aguiar<sup>1)</sup> dar wie die  $\alpha$ -Verbindung durch Reduction des  $\beta$ -Dinitronaphthalins mit Jodphosphor und Wasser; Ladenburg<sup>2)</sup> mittelst Zinnchlorür in alkoholisch salzsaurer Lösung. Da das bei der letzteren Operation entstehende Zinndoppelsalz in Alkohol löslich ist, so muß nach beendigter Reaction der Alkohol abdestillirt und das Doppelsalz durch concentrirte Salzsäure ausgefällt werden. Das abgepreßte Salz wird in möglichst wenig heißem Wasser gelöst, die Lösung durch Soda fast neutralisirt und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die vom Schwefelzinn getrennte Lösung liefert nach dem Concentriren auf Zusatz concentrirter Salzsäure ein fast weißes Chlorhydrat. Die durch Natron oder Ammoniak abgeschiedene Basis (man vermeidet zweckmäßig einen zu großen Ueberschuß des Alkalis) wird in kaltem Alkohol gelöst und aus der Lösung auf Zusatz von etwa der doppelten Menge Wasser in Form weißer Nadeln rein erhalten. Erwärmung der alkoholischen Lösung ist zu vermeiden, da in diesem Falle stets Bräunung eintritt. — Die Mutterlauge giebt zuweilen auf Zusatz von mehr Wasser noch eine weitere Krystallisation; schließlich bleibt aber ein Theil der Base in der

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1870, 27; 1874, 306. — <sup>2)</sup> Ibid. 1878, 1650.

Lösung. Derselbe kann durch Schütteln mit Aether gewonnen werden, läßt sich aber nur im unreinen Zustande erhalten.

Das  $\beta$ -Naphthylendiamin schmilzt bei  $66,5^\circ$  und ist bei höherer Temperatur flüchtig. Es ist zur Ueberschmelzung geneigt. Im festen Zustande ist es geruchlos; der Dampf dagegen besitzt einen an Naphthylamin erinnernden Geruch. In Wasser löst es sich etwas reichlicher als die  $\alpha$ -Verbindung, in Alkohol und Aether ist es schon kalt in allen (?) Verhältnissen löslich; in Chloroform ist es weniger löslich als  $\alpha$ -Diamidonaphthalin. Die getrockneten Krystalle halten sich im Dunkeln gut; am Lichte färben sie sich etwas. Die Lösungen sind unbeständig; sie werden leicht unter Dunkelfärbung verändert. — Eisenchlorid erzeugt in den Lösungen der Base einen kastanienbraunen Niederschlag. Mit salpetriger Säure erhielt d'Aguiar eine Diazoverbindung,

welcher er die Formel  $C_{10}H_6 \begin{array}{l} \diagup N=N \\ \diagdown NH \end{array}$  ertheilt. Durch Erhitzen mit Oxaläther

auf  $100^\circ$  geht das  $\beta$ -Naphthylendiamin in eine als Methylnaphthenoxamid bezeichnete Verbindung,  $C_{14}H_{12}N_2O_2$  über (d'Aguiar). — Das Chlorhydrat, durch Erhitzen auf  $100^\circ$  von freier Salzsäure vollkommen befreit, giebt beim Erwärmen mit Benzaldehyd auf  $100^\circ$  eine Entwicklung von HCl. Das  $\alpha$ -Diamidonaphthalin ist also ein Orthodiamin (s. S. 630).

Chlorhydrat,  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2HCl$  giebt beim Erwärmen HCl ab. — Das Chlorplatinat ist noch leichter zersezbar als das der  $\alpha$ -Base.

Jodhydrat,  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2HJ$  bildet weiße, kleine orthorhombische Prismen, welche sich aber leicht zersezzen und dadurch eine strohgelbe Farbe annehmen. In Alkohol ist es ziemlich reichlich löslich. Durch selbst geringes Erwärmen verliert es HJ und verwandelt sich in das Salz  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot HJ$ .

Sulfat,  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot H_2SO_4$  bildet kleine, in Wasser ziemlich lösliche Krystalle.

Oxalat,  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot C_2H_2O_4$  fällt als weißer Niederschlag, wenn die alkoholische Lösung der Base mit Oxalsäure versetzt wird. Auch aus heißem Wasser krystallisirt es in glänzenden, weißen Lamellen; durch heiße überschüssige Oxalsäure wird es leicht zersezzt.

4. Naphthylendiamin aus Amidoazonaphthalin. Wie schon S. 724 angegeben, wird das Amidoazonaphthalin durch Reduktion mittelst Zinn und Salzsäure in Naphthylamin und in Naphthylendiamin gespalten:



Dabei soll sich durch eine secundäre Reaction zugleich etwas Pyridin bilden. Man digerirt die gesättigte alkoholische Lösung des Amidoazonaphthalins mit concentrirter Salzsäure und Zinn, verdampft dann die abgegoßene gelbe Lösung und behandelt den in Wasser aufgenommenen Rückstand mit Schwefelwasserstoff. Das bei möglichstem Sauerstoffabschluß<sup>2)</sup> eingedampfte Filtrat

<sup>1)</sup> Berlin, Liebig's Annalen 137, 359. — <sup>2)</sup> Man kann das Eindampfen in einem Kolben mit Bunsen'schem Ventil, oder besser im Kohlensäurestrom vornehmen.

liefert einen Rückstand, der aus wenig Wasser unter Zusatz von starker Salzsäure umkrystallisiert wird. Die Krystalle werden mit verdünnter Salzsäure gewaschen; sie bestehen aus den Chlorhydraten des Naphthylamins und des Naphthylendiamins; die Mutterlauge enthält das Pyridinsalz. — Die Trennung der ersteren beiden Salze geschieht durch wiederholte Digestion mit absolutem Alkohol, welcher das salzsaure Naphthylamin vorzugsweise aufnimmt, während das schwerlösliche salzsaure Naphthylendiamin zurückbleibt. Die aus dem letzteren Salze abgeschiedene Base bildet prachtvolle, glänzende Schuppen, die sich an der Luft bald in eine dunkelgrüne Masse verwandeln. Durch Destillation im Wasserdampfstrom erhält man die Base als bläugelbes, beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrendes Öl von sehr hohem Siedepunkt. Es ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid giebt die alkoholische Lösung der Base weiße, leicht zersehbare Niederschläge. In den verdünnten Lösungen der Salze erzeugen Kaliumnitrit, Eisenchlorid, Kaliumdichromat oder Ferricyankalium eine prachtvoll grüne Färbung, in concentrirten einen grünen flockigen Niederschlag. Diese Reaction unterscheidet die Base von dem  $\alpha$ -Naphthylendiamin, und ist so empfindlich, daß sehr kleine Mengen der Base dadurch erkannt werden können.

Chlorhydrat,  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2HCl$  krystallisiert aus heißem Wasser in Blättchen und wird durch überschüssige Salzsäure fast vollständig aus der wässrigen Lösung gefällt. Es schmeckt brennend und löst sich kaum in Weingeist. An der Luft färbt es sich. Mit Gold- und Platinchlorid liefert es schmutzig-grüne Nadeln.

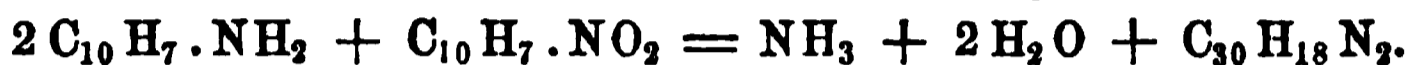
Sulfat,  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot H_2SO_4$  scheidet sich beim Vermischen einer heiß-gesättigten Lösung des Chlorhydrates mit Schwefelsäure in langen Nadeln, oder als sich hellbraun färbendes krystallinisches Pulver ab. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser und in Weingeist. Das Nitrat bildet eine warzige Masse, welche sich an feuchter Luft rasch schwärzt. Das Oxalat krystallisiert büschelförmig.

Die Frage, ob das Naphthylendiamin aus Amidoazonaphthalin ein viertes Isomeres ist, oder ob es mit einem der drei anderen identisch ist, läßt sich auf Grund der Angaben über dieselben nicht sicher entscheiden. Nach seiner Bildungsweise könnte man vielleicht geneigt sein, es mit dem unter Nr. 1 beschriebenen ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) Naphthylendiamin zu identificiren. Wäre man nämlich zu der Annahme berechtigt, daß das Amidoazonaphthalin eine dem Amidoazobenzol entsprechende Constitution besitzt, so würde auch das durch Reduction daraus entstehende Diamin dem durch Reduction des Amidoazobenzols zu erhaltenden *p*-Phenylendiamin analog constituirt sein. Die beiden Amidgruppen müßten in einem Kern und in der Parastellung angenommen werden, wonach die Verbindung als ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) Naphthylendiamin zu betrachten wäre. Ein Oxydationsversuch würde hierüber entscheiden, da derselbe, wenn die angeführte Voraussetzung begründet, Naphtochinon ergeben müßte. — Andererseits liegt eine sehr merkwürdige Beobachtung von Chapman<sup>1)</sup> vor, welcher angiebt, Amido-

1) Wurg, Diot. de Chim. II, 526.

azonaphthalin erhalten zu haben, indem er eine Mischung von Nitro- und Dinitronaphthalin in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure reducirte. Hiernach wäre es wahrscheinlicher, daß die Constitution des Amidoozonaphthalins und also auch die seines Reduktionsproductes derjenigen des angewandten Dinitronaphthalins entspricht, welches aber wahrscheinlich eine Mischung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung war.

Trinaphthylendiamin,  $C_{30}H_{18}N_2$ . Diese Basis erhielten Salzmänn und Wichelhaus<sup>1)</sup> durch dieselbe Reaction, welche zur Bildung des Triphenylendiamins führt (s. S. 739), nämlich durch Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthylamin auf  $\alpha$ -Nitronaphthalin nach der Gleichung



In der Benzolreihe kann die Reaction derart gemäßigt werden, daß die Abspaltung von Ammoniak vermieden wird; es entsteht dann statt des Triphenylendiamins Azodiphenylblau. Bei Anwendung der entsprechenden Naphthalinderivate sollte man unter ähnlichen Bedingungen die Bildung des dem Azodiphenylblau entsprechenden Naphthalinrothes erwarten. Es ist aber nicht gelungen, den Proceß innerhalb dieser Grenzen zu halten; auch fertig gebildetes Naphthalinroth konnte nicht in Ammoniak und Trinaphthylendiamin gespalten werden, und ebenso wenig war es möglich, durch Einführung von Ammoniak in das Trinaphthylendiamin von letzterem zum Naphthalinroth zu gelangen.

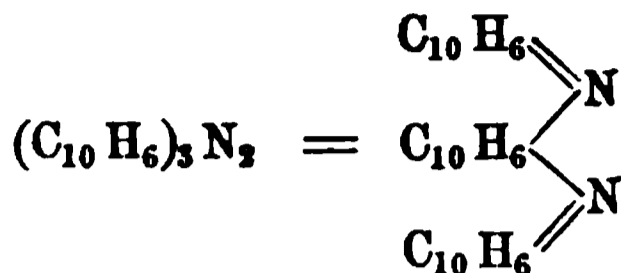
Zur Darstellung des Trinaphthylendiamins erhitzt man am besten je 1 Mol. Naphthylamin, salzsaures Naphthylamin und Nitronaphthalin im geschlossenen Rohr 3 bis 4 Stunden auf 190 bis 220°. Unter diesen Umständen vollzieht sich die Reaction fast quantitativ und man erhält wenig Nebenproducte. Im Rohr findet sich ein fester, mit Salmiakkrystallen durchsetzter, violett schwarzer Laß und etwas Wasser. — Der zer kleinerte Laß wird mit heißem Wasser behandelt, um den Salmiak auszu ziehen, und nach Zusatz von Kali überhitzten Wasserdämpfen ausgesetzt, um kleine, der Reaction entgangene Mengen von Naphthylamin und Nitronaphthalin zu entfernen. Man löst dann in heißem Alkohol und fällt die Base mit Wasser. Zur weiteren Reinigung kann sie noch in Chloroform aufgenommen und das Lösungsmittel verdunstet werden. — Man kann das Trinaphthylendiamin auch in offenen Gefäßen im Delbade darstellen; setzt man eine Spur Eisenchlorid zu, so beginnt die Reaction schon bei 150°.

Das so dargestellte Trinaphthylendiamin entspricht der Formel  $C_{30}H_{18}N_2 + H_2O$ . Bei 120 bis 125° wird es langsam wasserfrei. — Die Base steht in ihren Eigenschaften dem Triphenylendiamin nahe: sie stellt ein amorphes, blauschwarzes Pulver dar, welches in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol, Chloroform und warmem Benzol mit rother Farbe löslich ist. Auf 180° an der Luft erhitzt, beginnt sie sich zu zer setzen. — Das Trinaphthylendiamin verbindet sich, ebenso wie Triphenylendiamin mit 1 Mol. HCl. Das Chlorhydrat,  $C_{30}H_{18}N_2 \cdot HCl$  kann bereitet werden durch Einleiten von Salzsäuregas in die Chloroformlösung der Base, Verdunsten des Chloroforms und

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1876, 1107.

Waschen des Productes mit heißem Wasser. Es ist ein violettes, amorphes Pulver, leichter und mit schönerer Farbe als die Base in denselben Lösungsmitteln löslich wie diese. Beim Färben liefert das Salz, wie die Base rothviolette Töne, denen jedoch eine besondere Schönheit nicht beizubringen.

Der Name Trinaphtylendiamin, welchen Salzmänn und Wichelhaus der Base beigelegt haben, entspricht einem Körper von der Constitution



Zusammensetzung und Bildungsweise der Verbindung legen die Annahme dieser Formel nahe, welche indessen noch weiter zu begründen wäre; einigermaßen auffallend erscheint nach derselben die Zusammensetzung des Chlorhydrates, welche die Base als einsäurig charakterisirt, während die symmetrische Formel von Salzmänn und Wichelhaus auf eine zweisäurige Basis hinweist.

**Triamidonaphthalin**,  $C_{10}H_5(NH_2)_3$  <sup>1)</sup>. In Berührung mit 24 Thln. Jodphosphor und etwas Wasser verwandelt sich  $\beta$ -Trinitronaphthalin <sup>2)</sup> unter Entwicklung von Jodwasserstoff in das Trijodhydrat des Triamidonaphthalins,  $C_{10}H_5(NH_2)_3 \cdot 3HJ$ , welches aus der heiß filtrirten wässerigen Lösung in weißen Nadeln anschießt. Kalilauge scheidet daraus die Base als ein in Aether lösliches Del ab, welches an der Luft roth, und endlich schwarz wird. — Das Jodür oxydirt sich in neutraler oder schwach saurer Lösung; überschüssige Jodwasserstoffsäure verhindert die Oxydation und erleichtert die Krystallisation. Bei Lichtabschluß verändert es sich nur langsam, aber durch die Einwirkung der Lichtstrahlen färbt es sich dunkel. Bei 70 bis 80° geht es unter Verlust von 1 Mol. HJ in  $C_{10}H_5(NH_2)_3 \cdot 2HJ$  über, in höherer Temperatur zerfällt es sich. — Eisenchlorid, Chromsäure, Chlorcalcium geben einen röthlichen, fast augenblicklich schwarz werdenden Niederschlag; salpetersaures Silber, essigsaures Blei, Platinchlorid werden zu Metall reducirt. Das Sulfat,  $C_{10}H_{11}N_3 \cdot 2H_2SO_4$  (?) wird durch Behandeln des Jodhydrates mit verdünnter Schwefelsäure bei 60° erhalten und krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln, welche sich im feuchten Zustande leicht oxydiren. Das durch Auflösen des Sulfates in rauchender Salzsäure und Fällen mit Chlorbarium entstehende Chlorhydrat ist ebenfalls krystallinisch.

**Benzoyltriamidonaphthalin**,  $C_{10}H_5(NH_2)_2NHC_7H_5O$  <sup>3)</sup>. Das Benzoylderivat eines Triamidonaphthalins entsteht durch Reduction des Dinitrobenznaphthalid, Schmelzpunkt 252° (s. S. 1078), mittelst Zinn und Salzsäure. Das Zinndoppelsalz scheidet sich krystallinisch aus; es wird mittelst Schwefelwasser-

<sup>1)</sup> Lautemann und d'Aguiar, Jahresber. d. Chem. 1865, 564. — <sup>2)</sup> Den Schmelzpunkt des von ihnen verwendeten Präparates geben sie zu 214° an (s. oben Trinitronaphthalin). — <sup>3)</sup> Gubner, Liebig's Annalen 208, 331.

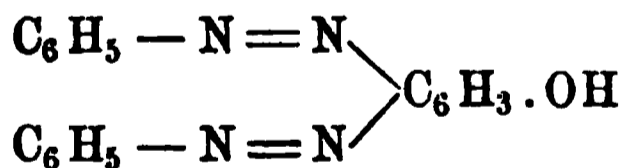
stoff zerlegt, die Lösung concentrirt und die Base durch Natronlauge abgeschieden. Sie fällt als weißer Niederschlag, der sich an der Luft leicht unter Blaufärbung oxydirt. Das Sulfat,  $C_{10}H_5(NH_2)_2 \cdot NH \cdot C_7H_5O \cdot H_2SO_4$  krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln; das Chlorhydrat,  $C_{10}H_5(NH_2)_2 \cdot NH \cdot C_7H_5O \cdot HCl$  bildet zarte, in Wasser schwer lösliche Nadeln. — Das Triamidonaphthalin, von welchem sich die hier beschriebene Verbindung ableitet, ist nicht bekannt.

**Tetraamidonaphthalin**,  $C_{10}H_4(NH_2)_4$ <sup>1)</sup>. Wie Trinitronaphthalin, so wird auch das  $\beta$ -Tetranitronaphthalin (Schmelzpunkt  $200^\circ$ ) in Berührung mit überschüssigem Jodphosphor und Wasser reducirt; es wird dadurch in das Jodhydrat der entsprechenden Tetraamidoverbindung,  $C_{10}H_4(NH_2)_4 \cdot 4HJ$  verwandelt, welches in gelblichen Blättern krystallisirt, sich leicht in Wasser und Alkohol löst und im Uebrigen sich ähnlich verhält wie das Jodhydrat des Triamidonaphthalins (s. o.).

## Hydroxylderivate des Naphthalins.

### Naphtole, $C_{10}H_7 \cdot OH$ .

Wie wir in dem Capitel über die Diazoverbindungen (S. 888) gesehen, findet sich unter dieser Classe von Farbstoffen eine ganze Anzahl Körper, welche durch Combination von Diazoverbindungen mit den Naphtolen oder deren Substitutionsproducten entstehen, und welche zum Theil hervorragende technische Bedeutung gewonnen haben. Die Zahl dieser gemischten Phenol-Azofarbstoffe ist in stetem Wachsen begriffen, durch sie wird die Anwendung des Naphthalins in der Farbentechnik täglich vermehrt. Neben den einfacheren Azofarbstoffen vom Typus des Diazobenzols scheinen auch besonders die complicirteren Verbindungen, welche in zwei verschiedenen Reihen bekannt sind, und die auf S. 908 in einigen Repräsentanten beider Gruppen behandelt worden sind, wie



und  $C_6H_5 - N = N - C_6H_4 - N = N - C_6H_4 \cdot OH$

sich ein nicht unbedeutendes Gebiet zu erobern, und hier sind gerade die Derivate der Naphtole am schnellsten zu einer gewissen Geltung gekommen. — Aber auch in anderer Richtung war man bemüht, das so reichlich zur Verfügung stehende Naphthalin in Form seiner Hydroxylderivate für die Farbentechnik nutzbar zu machen. Zunächst zeigte sich, daß einige Substitutionsproducte — Nitroverbindungen, also Verwandte der Pikrinsäure — als gelbe Farbstoffe von Nutzen sein können. Weiter aber wurden neue Classen von

<sup>1)</sup> Lautemann und d'Aguiar, Jahresber. d. Chem. 1865, 566.

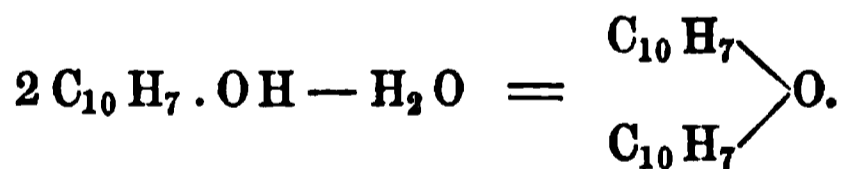
Farbstoffen entdeckt, welche durch geeignete Combination gewisser aromatischer Amine mit Phenolen erhalten werden können. Die wichtigsten von ihnen — blaue Farbstoffe, welche den Gattungsnamen Indophenole erhalten haben — können durch gleichzeitige Oxydation von alkylirten Paradiamidkörpern und Phenolen gewonnen werden; unter ihnen scheinen wiederum die Naphtolabkömmlinge vom technischen Standpunkte die hervorragendste Bedeutung zu besitzen. Wir werden diese Körper, soweit sie in das vorliegende Capitel gehören, hier kurz besprechen.

Was zunächst die Naphtole selbst betrifft, so hat man in neuerer Zeit einige Reactionen entdeckt, welche zeigen, daß diese Körper den Phenolen der Benzolreihe hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens nicht in dem Maße ähnlich sind, wie man sonst wohl annahm: die Hydroxylgruppe zeigt bei ihnen eine größere Reaktionsfähigkeit als bei diesen.

Die erste hierauf bezügliche Beobachtung wurde von **Soldmann** und **Caro**<sup>1)</sup> im Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik gemacht, welche fanden, daß  $\beta$ -Naphtol beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin in  $\beta$ -Naphthylphenylamin,  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_5$  umgewandelt wird; durch Einwirkung von trockenem Ammoniak bei hoher Temperatur konnte das  $\beta$ -Naphtol in  $\beta$ -Naphthylamin übergeführt werden. Phenol wird unter den gleichen Bedingungen weder in Diphenylamin noch in Anilin verwandelt<sup>2)</sup>. Die Reaction, welche besonders von **Merz** und **Weith** studirt wurde, hat, wie oben dargelegt, zur technischen Gewinnung des  $\beta$ -Naphthylamins geführt. Sie ist auch auf  $\alpha$ -Naphtol anwendbar.

Ein Gegenstück zu dieser Ueberführung von Naphtol in Naphthylamin zc. bildet die oben (S. 1072) schon erwähnte Umwandlung des Naphthylamins in Naphtanisol durch die Einwirkung von Methylalkohol.

**Gräbe**<sup>3)</sup> fand dann noch eine weitere Reaction, bei welcher die Naphtole ein von den Phenolen abweichendes Verhalten zeigen: sie spalten mit ausnehmender Leichtigkeit Wasser ab und erzeugen dadurch die Aether:



Man sieht, daß sie sich in dieser Hinsicht eher den Alkoholen der Fettreihe, als den Phenolen an die Seite stellen.

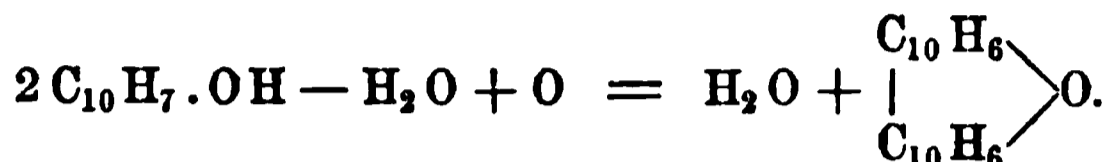
Die Reaction wird durch die Einwirkung von Säuren herbeigeführt. Bei Anwendung mäßig verdünnter Schwefelsäure (das halbe oder gleiche Volum Wasser) genügt es, im offenen Gefäß am Rückfluszkühler zu kochen. Selbst mit sehr verdünnter Schwefelsäure gelingt die Aetherbildung beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf  $200^\circ$ . — Salzsäure, als Gas oder in Lösung angewandt, bewirkt dieselbe Umsetzung, aber schwieriger. — Die Reaction konnte sowohl am  $\alpha$ - als am  $\beta$ -Naphtol verwirklicht werden. — Uebrigens gelingt

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1880, 1849; die ersten Versuche datiren aus dem Jahre 1878. — <sup>2)</sup> Es gelingt aber auch hier die Umsetzung herbeizuführen. — <sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1880, 1849.

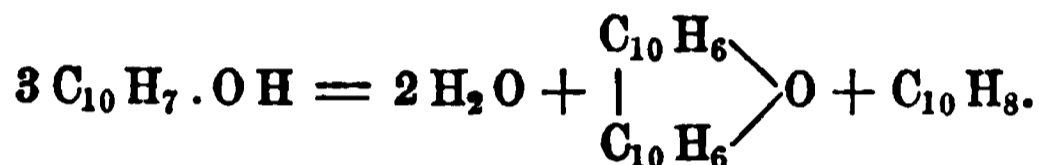


die Aetherification durch Abspaltung von Wasser auch mit dem Phenol, wie Merz und Weith <sup>1)</sup> bald nach dem Erscheinen der Abhandlung von Gräbe gezeigt haben; sie geht aber hier viel schwieriger vor sich und erfordert die Anwendung sehr energisch wasserentziehender Mittel, wie Zink- oder Aluminiumchlorid.

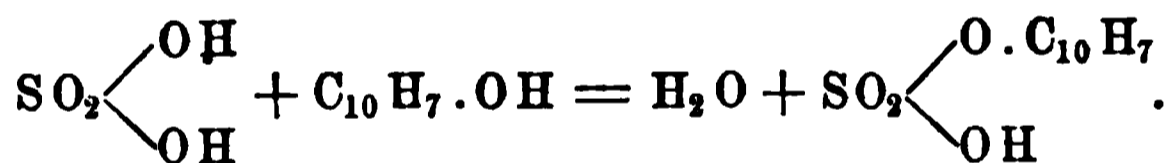
Findet die Abspaltung von Wasser aus den Naphtholen unter Mitwirkung oxydirender Einflüsse statt, so ist das Resultat eine gleichzeitige Condensation unter Bildung des entsprechenden Dinaphthylenoxyd:



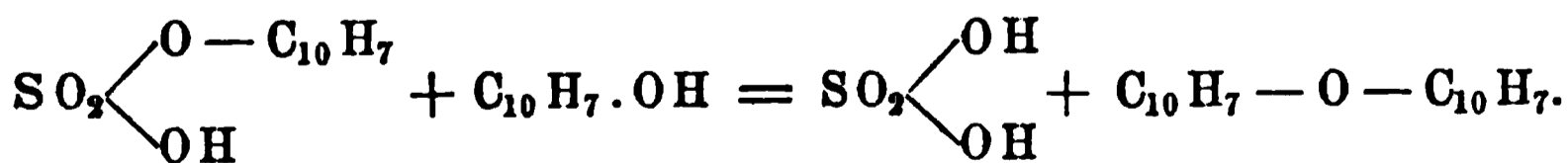
Diese Reaction kann durch Erhitzen der Naphthole mit Bleioxyd herbeigeführt werden <sup>2)</sup>; sie findet aber neben der Bildung der Naphthyläther auch statt, wenn bei derselben die Luft Zutritt hat <sup>3)</sup>. Ja das  $\beta$ -Naphthol kann sogar durch eine Art von innerem Oxydationsproceß in  $\beta$ -Dinaphthylenoxyd verwandelt werden, indem ein anderer Theil dabei zu Naphthalin reducirt wird:



Weiter hat kürzlich Armstrong <sup>4)</sup> und fast gleichzeitig Niegeli <sup>5)</sup> die interessante Beobachtung gemacht, daß die Naphthole durch Behandlung mit Schwefelsäure eine der Aetherschwefelsäure entsprechende Naphthylschwefelsäure zu bilden vermögen:



Die Reaction wurde am  $\beta$ -Naphthol eingehender studirt. Sie erfolgt mit gewöhnlicher Schwefelsäure von selbst und unter Erwärmung, so daß es beim Arbeiten im größeren Maßstabe rathsam ist, die Temperatur durch Abkühlen zu mäßigen. Die  $\beta$ -Naphthylschwefelsäure löst sich leicht in Wasser; in der Kälte wird sie durch Säure nicht zerlegt, erhitzt man sie aber mit Salzsäure oder Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so zerfällt sie in Schwefelsäure und Naphthol. — Das  $\beta$ -naphthylschwefelsaure Natrium ist in schwach alkalischen Lösungen beständig, wird aber um so zersetzbarer, je reiner es ist. Mit überschüssigem  $\beta$ -Naphthol auf 180 bis 200° erhitzt, giebt es Naphtholäther:

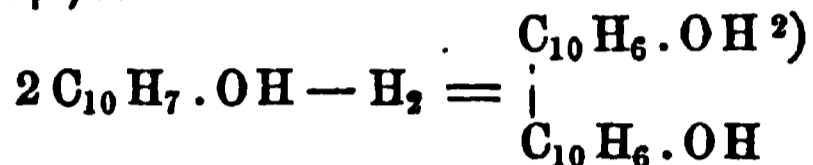


<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1881, 187. — <sup>2)</sup> Gräbe, Liebig's Annalen 209, 134. — <sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1881, 195 ff. — <sup>4)</sup> Ibid. 1882, 200. — <sup>5)</sup> Ibid. 1882, 305.

Auch das Phenol bildet eine entsprechende Säure,  $\text{SO}_2 \begin{matrix} \diagup \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{O} \text{H} \end{matrix}$  <sup>1)</sup>,

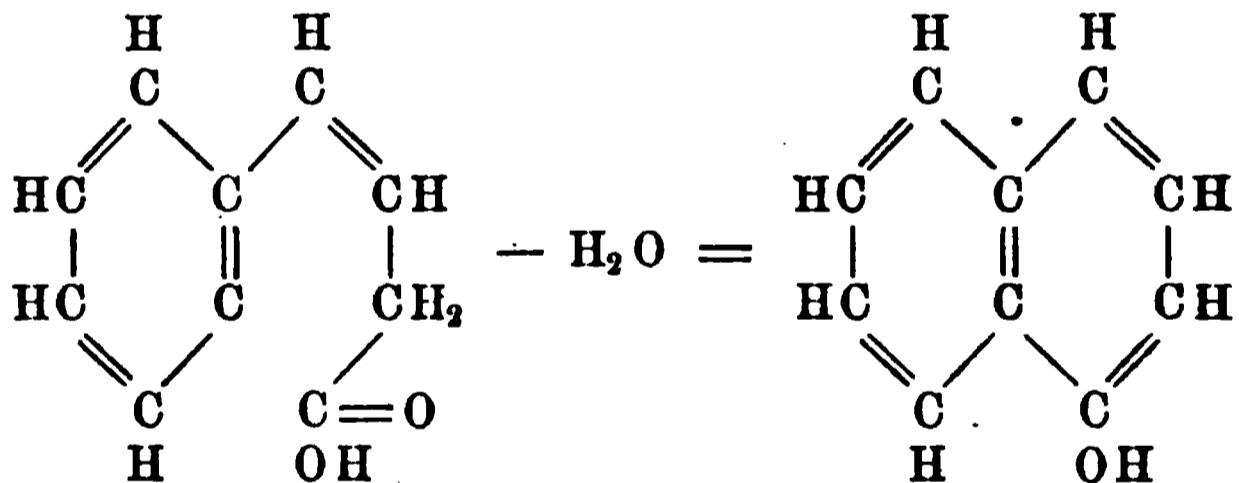
welche sich normal im Pferdeharn zc. findet. Ihre synthetische Darstellung ist aber weit schwieriger als die der Naphtholschwefelsäure, sie gelingt nur durch Erwärmen von Phenol mit pyroschwefelsaurem Kalium in Gegenwart von Kali und etwas Wasser. Die freie Phenylschwefelsäure ist auch unbeständiger als die Naphtholschwefelsäure, sie zerfällt in wässriger oder alkoholischer Lösung leicht in Schwefelsäure und Phenol. — Auch die Indorylschwefelsäure oder Indigweißschwefelsäure (S. 991, 1011) gehört in dieselbe Klasse von Verbindungen.

Ein anderes sehr merkwürdiges Verhalten zeigen die Naphthole bei der Einwirkung gelinde wasserstoffentziehender Mittel: sie condensiren sich unter Bildung von Dinaphtholen:



Die Reaction wird durch Einwirkung kochender Eisenchloridlösung herbeigeführt; beim  $\beta$ -Naphthol tritt sie besonders leicht ein, wenn man das wasserfreie Chlorid in die ätherische Naphthollösung einträgt, wobei sehr starke Wärmeentwicklung stattfindet.

Die Darstellung der Naphthole geschieht, wie zu Eingang dieses Capitels erwähnt, nach den schon früher üblichen Methoden. Hinzuzufügen ist, daß ganz kürzlich Fittig und Erdmann<sup>3)</sup> eine sehr interessante Synthese des  $\alpha$ -Naphthols durch Erhitzen der Phenylisocrotonsäure ausführten:



Von den Substitutionsproducten der Naphthole kommen für die Farbenindustrie vor allem die Nitrokörper in Betracht, deren einer, das Dinitro- $\alpha$ -Naphthol, als Martiusgelb schon früher (S. 363) besprochen wurde. Auch die Nitrosoverbindungen verdienen eine kurze Erwähnung.

### Nitrosonaphthole.

**Nitroso- $\alpha$ -Naphthole**,  $\alpha \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NO} \cdot \text{OH}$ . Vom  $\alpha$ -Naphthol sind zwei Nitrosoverbindungen bekannt, welche als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -Naphthol

<sup>1)</sup> Baumann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1876, 55, 1716; 1878, 1907. —  
<sup>2)</sup> Dianin, ibid. 1873, 1252; Merz und Weith, ibid. 1881, 2345; Walder, ibid. 1882, 2166. — <sup>3)</sup> Ibid. 1883, 43.

unterschieden werden. Sie bilden sich gleichzeitig bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf  $\alpha$ -Naphthol, und zwar die  $\beta$ -Verbindung in weit überwiegender Menge <sup>1)</sup>. Zur Darstellung wird eine Auflösung von 60 g  $\alpha$ -Naphthol und 40 g Kali in 18 lit. Wasser bei einer Temperatur von etwa 5° <sup>2)</sup> mit einer Auflösung von 70 g Kaliumnitrit versetzt und darauf 85 g Schwefelsäure, vorher mit 1 lit. Wasser verdünnt, hinzugefügt. Nach 24 Stunden wird der abgesetzene Niederschlag gesammelt und erst aus Wasser, dann aus Benzol umkrystallisirt. Durch die letztere Operation kann die in Benzol schwerer lösliche  $\alpha$ -Verbindung, welche sich trotz ihrer geringeren Menge zuerst ausscheidet, von der  $\beta$ -Verbindung getrennt werden.

**$\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -Naphthol** krystallisirt rein in weißen Nadeln. Löst sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton, schwer in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Auch in heißem Benzol und Toluol ist es nur wenig löslich. Es schmilzt und zerfällt zwischen 175 bis 178°. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Dinitronaphthol (Mariusgelb); durch Ferricyankalium wird es schwierig zu Nitronaphthol,  $C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot OH$  vom Schmelzpunkt 164° oxydirt.

**$\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -Naphthol** krystallisirt aus Benzol in gelbgrünen Nadeln; aus alkalischer Lösung durch Säure gefällt, ist es rein schwefelgelb. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löslich in heißem, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, schwerer in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Ligroin. Es schmilzt unter Zersetzung zwischen 145 und 150°; verpufft schwach beim Erhitzen. Sein Staub reizt zum Niesen; mit Wasserdämpfen ist es etwas wüchtig. Der Körper ist ziemlich beständig: er löst sich in concentrirter Schwefelsäure und fällt durch Wasser unverändert wieder aus; durch längeres Kochen mit Wasser wird er nicht zersetzt, durch salpetrige Säure in der Kälte nicht verändert. Durch alkoholisches Kali wird er nur in das Kaliumsalz verwandelt. — Er bildet wohl charakterisirte krystallisirende Salze, welche grün oder bräunlich gefärbt sind; die der Alkalimetallo sind in Wasser leicht löslich, die der Erdmetalle schwer löslich; die der Schwermetalle bilden unlösliche Niederschläge. — Durch Einwirkung der Alkyljodide auf das Silber Salz werden die Aether erhalten. Der Methyläther,  $C_{10}H_6 \cdot NO \cdot OCH_3$  bildet gelbgrüne, in Alkohol leicht, in Wasser nicht lösliche, bei 95° schmelzende Nadeln; der Ethyläther,  $C_{10}H_6 \cdot NO \cdot OC_2H_5$  sehr dünne, in Farbe und Löslichkeit dem Methyläther ähnliche, bei 101° schmelzende Nadeln.

Durch Einwirkung concentrirter Salpetersäure giebt die  $\beta$ -Verbindung dasselbe Dinitronaphthol, wie die Isomere. Durch Ferricyankalium in alkalischer Lösung wird sie in  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -Naphthol,  $C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot OH$  (Schmelzpunkt 28°), verwandelt.

1) Die Bildung der Nitrosonaphthole ist von Baeyer entdeckt und von Fuchs, *er. d. deutsch. chem. Gesellsch.* 1875, 625, näher studirt worden. — 2) Nach *Borms* (*ibid.* 1882, 1816) ist es zweckmäßig, durch Einwerfen von Eisstücken zu kühlen.

**Nitroso- $\beta$ -Naphthol**,  $\beta C_{10}H_6.NO.OH$ . Auch diese Verbindung wurde von Fuchs<sup>1)</sup> zuerst dargestellt, später aber von Stenhouse und Groves<sup>2)</sup> näher untersucht. Die letzteren empfehlen die folgende Darstellungsmethode: 1 Thl. reines  $\beta$ -Naphthol wird in 10 Thln. kochendem Wasser unter Zusatz von 1 Thl. Natronlauge vom spec. Gew. 1,323 aufgelöst und die Lösung nach dem Erkalten mit 100 Thln. Wasser verdünnt. Andererseits werden 2 Thle. einer 15 procentigen Nitrosylsulfatlösung<sup>3)</sup> in concentrirter Schwefelsäure unter fortwährendem Umrühren in 200 Thle. Wasser gegossen. Man giebt dann sofort die verdünnte Lösung von  $\beta$ -Naphtholnatrium zu und mischt tüchtig. Nach 10 bis 20 Stunden sammelt man den ausgeschiedenen Niederschlag von Nitroso-naphthol und wäscht mit kaltem Wasser aus. Die Reinigung bietet Schwierigkeiten. Am besten gelingt sie, indem man das rohe Product aus 1 Thl.  $\beta$ -Naphthol feucht mit 35 Thln. kalkfreiem Wasser und 1 Thl. Natronlauge, spec. Gew. 1,323 versetzt, und nach etwa einstündigem Stehen filtrirt. Die filtrirte Lösung wird mit verdünnter Chlorbariumlösung gefällt, der grüne Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Anrühren mit 35 Thln. Wasser durch überschüssige Salzsäure zerlegt. Das abgeschiedene Nitrosonaphthol wird nun mit 15 Thln. Wasser angerührt,  $\frac{1}{2}$  Thl. Natronlauge, spec. Gew. 1,323 zugesetzt und im Wasserbade erwärmt; die Lösung filtrirt und durch Zusatz von  $\frac{1}{10}$  ihres Volums Natronlauge das in selbst verdünnter Natronlauge fast unlösliche Natriumsalz gefällt. Der grüne Niederschlag wird abfiltrirt, gepreßt und durch Säure zerlegt. Wenn nöthig, wird die Auflösung und Fällung durch Natron nochmals wiederholt. — Man erhält so etwas mehr als die Hälfte des angewandten  $\beta$ -Naphthols an reinem Nitroso- $\beta$ -Naphthol. Dasselbe bildet, durch Säuren aus einem Salze abgeschieden, kleine, brillantgelbe, krystallwasserhaltige Nadeln. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol verliert es das Krystallwasser, wird übrigens bei längerem Kochen der Lösung zerlegt. — Die wasserfreie Verbindung krystallisirt aus Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroleum in dünnen Blättchen oder kurzen dicken Prismen von orangebrauner Farbe. Es löst sich nur wenig selbst in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig in langen gelben Nadeln wieder aus. Sehr leicht löst es sich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aether, Eisessig und heißem Alkohol; bei 13° löst es sich in etwa 42 Thln. Alkohol. Schmelzpunkt 109,5°.

1) Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1875, 1026. — 2) Liebig's Annalen 189, 145. — 3) Zur Bereitung derselben (Liebig's Annalen 188, 353) wird salpetrige Säure mittelst arseniger Säure und Salpetersäure von 1,30 bis 1,31 spec. Gew. entwickelt, indem man zuerst in einem Wasserbad von 70°, zuletzt bis 100° erwärmt. Das Gas läßt man erst durch eine leere Flasche gehen und fängt es dann in einer gewogenen Menge concentrirter Schwefelsäure auf. Die Gewichtszunahme ergiebt die Menge des aufgenommenen  $N_2O_3$ . Zweckmäßig legt man auf je 200 ccm Salpetersäure 250 g Schwefelsäure vor und stellt die Lösung nach dem Einleiten des Gases durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure auf 15 Proc.  $N_2O_3$ . Bei dieser Concentration läßt sie zwar beim Erkalten reichlich Nitrosylsulfat,  $\begin{matrix} N & O \\ | & | \\ H & \end{matrix} \} SO_4$ , auskrystallisiren, in gelinder Wärme aber bleibt alles gelöst.

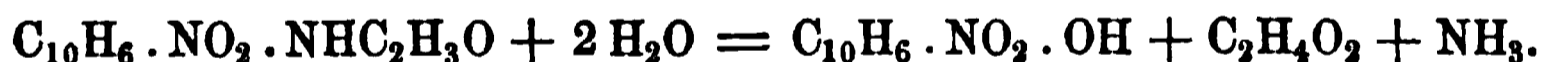
Mit Ammoniak und den fixen Alkalien bildet das Nitroso- $\beta$ -Naphthol krystallinische Salze; in fein zertheiltem Zustande sind sie hellgrün; die derberen Krystalle, welche aus heißer concentrirter Lösung anschießen, erscheinen im reflectirten Lichte schwarz. Das Natriumsalz ist in concentrirter Natronlauge nahezu unlöslich. Die Salze der alkalischen Erdmetalle sind gleichfalls grün. — Von concentrirter Schwefelsäure wird das Nitroso- $\beta$ -Naphthol unter Wärmeentwicklung gelöst und aus der hellrothen Lösung durch Wasser unverändert wieder gefällt; beim Erhitzen scheint sich eine Sulfosäure zu bilden. Verdünnte Salpetersäure führt es in der Kälte in Nitro- $\beta$ -Naphthol (Schmelzpunkt  $96^\circ$ ) über; concentrirte zerstört es.

## Nitronaphthole.

### 1. Derivate des $\alpha$ -Naphthols.

**Mononitro- $\alpha$ -Naphthole**,  $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.NO<sub>2</sub>.OH. Es gelingt nicht, durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Naphthol eine Nitrogruppe in dasselbe einzuführen; das erste Nitrirungsproduct ist Dinitronaphthol. Die Darstellung der Mononitronaphthole — welche bis jetzt in zwei Modificationen bekannt sind <sup>1)</sup> — kann daher nur auf Umwegen bewirkt werden.

1.  **$\alpha$ -Nitro- $\alpha$ -Naphthol.** Diesen Körper erhielt zuerst Dufart <sup>2)</sup> auf einem eigenthümlichen Wege, nämlich durch Erhitzen von Nitronaphthalin mit Kaliumhydroxyd und Kalk auf  $140^\circ$  unter Einleiten von Luft <sup>3)</sup>. Darmstädter und Nathan <sup>4)</sup> erkannten die Natur des so gebildeten Körpers, der offenbar einem Oxydationsproceß seine Entstehung verdankt; übrigens durch denselben nur in geringer Menge gebildet wird. Leichter wird er erhalten durch Kochen des  $\alpha$ -Acetnitronaphthalids, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.NO<sub>2</sub>.NHC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O vom Schmelzpunkt  $171^\circ$  (s. S. 1076) <sup>5)</sup>, oder auch der entsprechenden Benzolverbindung (s. S. 1077) <sup>6)</sup> mit concentrirter Natronlauge:



Sobald die Ammoniakentwicklung vorüber, wird das entstandene Nitronaphthol durch Säure gefällt und durch Krystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Es wird daraus in goldgelben Nadeln erhalten, welche in Alkohol und Essigsäure sehr leicht löslich sind. — Schmelzpunkt  $164^\circ$ . — Enthält das  $\alpha$ -Acetnitronaphthalid von der isomeren  $\beta$ -Verbindung beigemengt, so entsteht

<sup>1)</sup> Ueber ihre Constitution s. Viebermann und Dittler, Liebig's Annalen 183, 228; Worms, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 1813. — <sup>2)</sup> Jahresber. d. Chem. 1861, 644. — <sup>3)</sup> Es ist das auf S. 355 angegebene Verfahren; Dufart hatte seine Substanz Nitrooxynaphthalinsäure genannt und ihr irrthümlich die Formel C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>3</sub> ertheilt. — <sup>4)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1870, 943. — <sup>5)</sup> Androni und Viebermann, ibid. 1873, 342, 1117. — <sup>6)</sup> Gübner, Liebig's Annalen 208, 324.

natürlich auch das dieser entsprechende  $\beta$ -Nitronaphthol (s. d.), da dieses aber in kochendem Wasser unlöslich ist, so bleibt es beim Umkrystallisiren der  $\alpha$ -Verbindung zurück<sup>1)</sup>.

Das  $\alpha$ -Nitro- $\alpha$ -Naphthol ist ein Farbstoff von bedeutender Kraft; die thierischen Fasern werden dadurch unmittelbar gefärbt. Es wurde deshalb auch vorübergehend unter dem Namen Campobellogelb in den Handel gebracht (von Schrader und Berend in Schönefeld-Leipzig), doch wurde die Fabrication wegen zu geringer Ausbeute wieder aufgegeben (Liebermann). — Das  $\alpha$ -Nitronaphthol ist eine einbasische Säure und bildet wohlcharakterisirte Salze. Nitronaphtholkalium,  $C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot OK$  schießt aus heißem Alkohol in kleinen tief orangeroth gefärbten Krystallen an; leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether. Nitronaphtholnatrium,  $C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot ONa + 2H_2O$  krystallisirt in leuchtend carmoisinrothen, feinen Nadeln. Bei  $110^\circ$  verwandelt es sich in blaurrothes wasserfreies Salz, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Nitronaphtholammonium, sehr leicht löslich, zerfällt beim Eindampfen der Lösung in Ammoniak und Nitronaphthol. Nitronaphtholbarium,  $(C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot O)_2Ba + H_2O$  krystallisirt in stark glänzenden, dunkelrothen, zugespitzten Nadeln, die schönen Dichroismus zeigen; in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich. Nitronaphtholcalcium,  $(C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot O)_2Ca + 3H_2O$  bildet feine, verfilzte, dunkelrothe Nadeln und gleicht dem Bariumsalz. Nitronaphtholblei,  $(C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot O)_2Pb$  ist ein leuchtend scharlachrothes, in Wasser wenig lösliches Pulver. Nitronaphtholsilber,  $C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot OAg$  ist ein carmoisinrother Niederschlag, dessen Farbe durch das Licht alterirt wird.

2.  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -Naphthol wird wie die  $\alpha$ -Verbindung durch Kochen des  $\beta$ -Nitroacetnaphthalids mit concentrirter Natronlauge erhalten<sup>2)</sup>; kürzlich wurde es auch in analoger Weise durch Verseifung der entsprechenden Benzoylverbindung dargestellt<sup>3)</sup>. Es entsteht ferner durch Oxydation des  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -Naphthols (s. o.) mit Ferrichlorid in alkalischer Lösung<sup>4)</sup>. Es bildet schmale, grüngelbe Blätter, in verdünntem Alkohol schwer, in Wasser noch schwerer löslich. Selbst in kochendem Wasser scheint es fast unlöslich zu sein und kann hierdurch von der  $\alpha$ -Verbindung getrennt werden. Schmelzpunkt  $128^\circ$ . Es bildet schön roth gefärbte Salze.

Nitronaphtholammonium fällt aus heißer wässriger Lösung in gelbrothen Nadeln. Nitronaphtholbarium,  $(C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot O)_2Ba + 3H_2O$ , glänzend rothe Nadeln, die bei  $110^\circ$  unter Wasserverlust braunroth werden und grünen Flächenschimmer zeigen.

Dinitronaphthol, Martiusgelb,  $\alpha C_{10}H_5(NO_2)_2OH$ . Die Darstellung dieses hervorragenden Farbstoffes ist schon S. 363 besprochen. Die beiden

<sup>1)</sup> Liebermann, Liebig's Annalen 183, 245. — <sup>2)</sup> Ibid., ibid. 246. —

<sup>3)</sup> Worms, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 1815. — <sup>4)</sup> Fuchs, ibid. 1875, 625.

wichtigsten Methoden sind: 1. Ueberführung des Naphthylamins in die Diazoverbindung und Einwirkung von Salpetersäure auf die letztere. Dabei wird das Diazonaphthalinsalz unter Entwicklung von Stickstoff in Naphthol verwandelt und zugleich nitriert. — 2. Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtholsulfosäure. Hierdurch wird ein Wasserstoffatom und zugleich die Sulfogruppe durch die Nitrogruppe ersetzt. Das Dinitronaphthol bildet sich außerdem durch Behandlung der beiden Nitroso- $\alpha$ -Naphthole (s. d.) mit Salpetersäure; ferner durch weitere Nitrierung der beiden Nitro- $\alpha$ -Naphthole<sup>1)</sup> und beim Kochen von Benzdinitronaphthalid (s. o.).

Den S. 364 angegebenen Eigenschaften ist noch hinzuzufügen, daß das Dinitronaphthol bei  $138^\circ$  schmilzt und sich mit Wasserdämpfen nicht verflüchtigt.

Das Ammoniumsalz erhält man durch Vermischen der heißen ammoniakalischen Lösung des Dinitronaphthols mit concentrirter Salmiaklösung als gelbrothen Niederschlag, der aus siedendem Wasser in dünnen Nadeln anschießt. Das Calciumsalz,  $(C_{10}H_5 \cdot (NO_2)_2 \cdot O)_2Ca + 6H_2O$  wird gleichfalls durch doppelte Zersetzung erhalten; krystallisirt gewöhnlich in Nadeln, bei rascher Ausscheidung aber in Plättchen. Das Silbersalz,  $C_{10}H_5(NO_2)_2OAg$  ist ein zinnoberrother Niederschlag. Der Aethyläther,  $C_{10}H_5(NO_2)_2OC_2H_5$ , erhalten durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz bei  $100^\circ$ , krystallisirt aus Alkohol in langen gelben, in Wasser unlöslichen, bei  $88^\circ$  schmelzenden Nadeln.

Von Salpetersäure wird das Dinitronaphthol zunächst in Trinitronaphthol übergeführt; bei fortgesetztem Kochen damit wird es oxydirt unter Bildung von Phtalsäure und Oxalsäure. Durch Zinn und Salzsäure wird es zu Diamidonaphthol,  $C_{10}H_5 \cdot (NH_2)_2OH$  reducirt. Wird eine heiße, schwach ammoniakalische Lösung des Dinitronaphthols mit heißer concentrirter Lösung von Cyanalium vermischt, so fällt eine violette Verbindung, das Indophan,  $C_{22}H_{10}N_4O_4$  nieder, während das Kaliumsalz der Naphthylpurpursäure,  $C_{11}H_7N_3O_4$  in Lösung bleibt<sup>2)</sup>.

**Trinitronaphthol**,  $\alpha C_{10}H_4(NO_2)_3OH$ . Diese Verbindung, die Pikrinsäure der  $\alpha$ -Naphtholreihe, kann durch weitere Einwirkung der Salpetersäure auf Dinitronaphthol erhalten werden<sup>3)</sup> und entsteht ferner bei der Behandlung von Bromtrinitronaphthalin,  $C_{10}H_4(NO_2)_3Br$  mit Kalilauge<sup>4)</sup>. Hier zeigt sich, ebenso wie es auch in der Benzolreihe beobachtet ist, daß die Gegenwart von Nitrogruppen — in gewissen Stellungen — die sonst im aromatischen Kern so fest haftenden Halogene zum doppelten Austausch befähigt. — Den Methyl- und Aethyläther eines Trinitronaphthols erhielt Städeler durch Einwirkung der Salpetersäure auf die Aether des Naphthols (s. w. unten).

Die weitere Nitrierung des Dinitronaphthols gelingt nur unter Einhaltung bestimmter Bedingungen. Nach Diehl und Merz zerrührt man 1 Thl. fein

1) Liebermann, l. c. 249. — 2) Sommaruga, Liebig's Annalen 157, 128. — 3) Ekstrand, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1878, 161; Diehl und Merz, ibid. 1878, 1661. — 4) Labhardt, ibid. 1879, 679.

gepulvertes Dinitronaphthol in 10 bis 15 Thln. concentrirter Schwefelsäure, kühlt gut und läßt das  $1\frac{1}{3}$  bis  $1\frac{1}{2}$  fache der theoretischen Menge an rauchender Salpetersäure, vermischt mit Schwefelsäure, hinzusfließen. Man läßt 10 Tage in kaltem Wasser stehen unter öfterem Rühren, fällt dann mit Wasser das entstandene Trinitronaphthol aus und entfernt unangegriffenes Dinitronaphthol durch Auskochen mit etwas Essigsäure oder Weingeist. Das Trinitronaphthol wird dann mit richtigem Schmelzpunkt erhalten. Es kann noch aus kochendem Eisessig umkrystallisirt werden, in dem es aber sehr schwer löslich ist. Die Ausbeute an Trinitronaphthol kann unter günstigen Umständen ca. 80 Proc. der theoretischen Menge betragen.

Das Trinitronaphthol krystallisirt aus heißem Eisessig in hellgelben Blättchen oder Prismen. Es ist in Alkohol, Benzol und siedendem Wasser wenig löslich; löst sich in 364 Thln. kaltem, relativ viel leichter in heißem Eisessig. — Schmelzpunkt  $177^{\circ}$ .

Von Zinn und Salzsäure wird es zu Triamidonaphthol,  $C_{10}H_4(NH_2)_3OH$ , reducirt; von alkalischer Permanganatlösung zu Nitrophthalsäure,  $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot (COOH)_2$  (Schmelzpunkt  $213^{\circ}$ ), oxydirt. Demgemäß entspricht die Constitution der Naphtopikrinsäure der Formel  $C_4H_3(NO_2) \cdot C_2 \cdot C_4H(NO_2)_2 \cdot OH$ .

Die Naphtopikrinsäure ist ein ausgezeichnetes gelber Farbstoff. Sie bildet starkgefärbte, schwerlösliche Salze. Dieselben zeigen bedeutendes Krystallisationsvermögen; sie werden von heißem Wasser durchweg weit leichter aufgenommen als von kaltem und sind auch in Weingeist löslich. Erhitzt verpuffen sie. Das Ammoniumsalz schießt in langen, rothgelben Nadeln an, die 633 Thle. kaltes Wasser zur Lösung bedürfen. Das Kaliumsalz,  $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot OK + H_2O$ , erhalten durch Kochen des Trinitronaphthols mit Potaschelösung, krystallisirt aus verdünnten Lösungen in rothen Blättchen, aus concentrirten in Nadeln. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 397 Thln. Wasser. Das Natriumsalz,  $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot ONa + H_2O$  bildet rothe, prismatische Krystalle, die sich in 35 Thln. kaltem Wasser lösen. Bariumsalz,  $(C_{10}H_4(NO_2)_3O)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ , gelbe, in 1106 Thln. kalten Wassers lösliche Nadeln. Calciumsalz,  $(C_{10}H_4(NO_2)_3O)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$ , gelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln, löslich in 265 Thln. kalten Wassers. Das Bleisalz wird als hellgelber, das Silbersalz als gelbrother Niederschlag erhalten; beide lösen sich in viel siedendem Wasser und krystallisiren daraus in gelben Nadeln.

Städel<sup>1)</sup> stellte den Methyl- und Methyläther eines Trinitronaphthols dar durch Einwirkung von Salpetersäure, spec. Gew. 1,5, bei  $0^{\circ}$  oder wenige Grade darüber auf die entsprechenden Aether des Naphthols. Es darf wohl als wahrscheinlich angesehen werden, obwohl es nicht erwiesen ist, daß diese Aether Derivate der Naphtopikrinsäure sind, und nicht etwa einer bisher nicht bekannten Isomeren. — Der Methyläther,  $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot OCH_3$ , schmilzt bei  $128^{\circ}$ ; der Methyläther,  $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot OC_2H_5$  bei  $148^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 900.



Beide geben durch bloßes Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak Trinitro-naphthylamin (s. o.).

**Tetranitronaphthol**,  $C_{10}H_3(NO_2)_4OH$ . Ganz kürzlich haben Merz und Weith<sup>1)</sup> die Darstellung eines Tetranitronaphthols beschrieben, welches wegen seiner hervorragenden Eigenschaften als gelber Farbstoff für eine technische Verwendung geeignet erschien (s. w. u.). Diese Erwartungen haben sich freilich nicht bestätigt. Auch kann die eingehende wissenschaftliche Untersuchung wegen ihrer erst soeben erfolgten Publication hier nicht mehr in extenso behandelt werden. Die wichtigsten Resultate sind kurz folgende:

Bromnaphthalin liefert, mit rauchender Salpetersäure behandelt, in der Kälte zwei Bromdinitronaphthaline. Die  $\alpha$ -Verbindung schmilzt bei  $170,5^\circ$ , die  $\beta$ -Verbindung bei  $143^\circ$ . Beide geben beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure je ein Tetranitroderivat.  $\alpha$ -Bromtetranitronaphthalin schmilzt bei  $189^\circ$ , die  $\beta$ -Verbindung bei  $243^\circ$ . —  $\alpha$ -Bromtetranitronaphthalin wird von warmer Soda- oder Potaschelösung in die Natrium-, resp. Kaliumverbindung eines entsprechenden  $\alpha$ -Tetranitronaphthols übergeführt und dadurch gelöst. Das Naphthol kann durch Salzsäure abgeschieden und aus Eisessig oder Benzol umkrystallisirt werden. Es schmilzt bei  $180^\circ$ . Mit Metallen bildet es schön gefärbte und meist gut krystallisirende Salze. Das Natriumsalz,  $C_{10}H_3(NO_2)_4ONa + 2H_2O$  krystallisirt aus siedendem Wasser in metallisch glänzenden, rothgelben Blättchen. Das Kaliumsalz,  $C_{10}H_3(NO_2)_4OK + 1\frac{1}{2}H_2O$  ist noch viel schwerer löslich als die Natriumverbindung. Es bildet dunkelrothe Prismen oder ein fast schwarzes, körnig krystallinisches Pulver. Die Barium-, Calcium- und Silbersalze können durch doppelte Zersetzung bereitet, aber aus heißem Wasser oder Weingeist umkrystallisirt werden.

Ein entsprechendes  $\beta$ -Tetranitronaphthol konnte nicht im reinen Zustande erhalten werden.

Was die Constitution des  $\alpha$ -Tetranitronaphthols betrifft, so ist dasselbe zunächst, da es aus  $\alpha$ -Bromnaphthalin durch Austausch des Broms gegen Hydroxyl erhalten wurde, ein Derivat des  $\alpha$ -Naphthols. Durch Oxydationsversuche wurde ferner festgestellt, daß die 4 Nitrogruppen auf die beiden Benzolkkerne des Naphtholmoleküls gleichmäßig vertheilt sind.

## 2. Derivate des $\beta$ -Naphthols.

**Nitro- $\beta$ -Naphthol**,  $\beta C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot OH$  wurde zuerst von Stenhouse und Groves<sup>2)</sup> erhalten durch Oxydation des entsprechenden Nitrosob-naphthols (s. d.) mit verdünnter Salpetersäure. Es wird ferner erhalten

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 2708. — <sup>2)</sup> Siebig's Annalen 189, 151.

durch Kochen des  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -Acetnaphthalids (s. S. 1089) mit dem zehnfachen Gewichte sechsprocentiger Natronlauge<sup>1)</sup>. Unter massenhafter Ammoniakentwicklung beginnt die Flüssigkeit bald heftig zu stoßen, so daß sich die Reaction nicht in einer Operation zu Ende führen läßt. Man gießt daher die Lauge von dem harzigen Reactionproducte ab, pulvert dieses nach dem Erkalten und kocht es von Neuem mit Alkali. Die erste gelbrothe Lösung setzt beim Erkalten häufig rothe Nadeln eines Natronsalzes ab; aus der alkalischen Lauge wird das Nitronaphthol durch Essigsäure als eigelber Niederschlag gefällt, darauf aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es dann in gelben Nadeln oder Blättchen, oder auch in dickeren, dunkler gefärbten Prismen. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. Schmelzpunkt 102 bis 103° (Liebermann und Jacobson). — Bildet ein krystallisirbares, gelbrothes Natriumsalz. — Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird das  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -Naphthol in das entsprechende Amidonaphthol verwandelt.

**Dinitro- $\beta$ -Naphthol**,  $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$ .  $\beta$ -Naphthol läßt sich nicht auf gewöhnliche Art nitriren; dies gelingt aber, wenn man die Salpetersäure entsprechend einer von Volley<sup>2)</sup> aufgefundenen Nitrirungsmethode, in alkoholischer Lösung einwirken läßt. Auf diese Art erhielten Wallach und Michelhaus<sup>3)</sup> das Dinitro- $\beta$ -Naphthol. Das Naphthol wird in ziemlich viel Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade mit einem Ueberschuß verdünnter Salpetersäure erwärmt. Man destillirt dann den größten Theil des Alkohols ab und fällt das Product mit Wasser aus. Zur Reinigung wird es in Sodalösung aufgenommen, von zurückbleibendem Harz abfiltrirt, mit Salzsäure wieder ausgefällt, dann in wenig Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gelöst, mit Wasser wieder gefällt und endlich aus Chloroform nach erneutem Kochen mit Thierkohle wiederholt umkrystallisirt. So dargestellt, krystallisirt das Dinitro- $\beta$ -Naphthol in stark glänzenden, hellgelben, zusammenballenden Nadeln, die unter dem Mikroskop als abgestumpfte Prismen erscheinen. Es schmilzt unter plötzlicher Bräunung bei 195°. In Wasser, auch beim Kochen ist es äußerst schwer löslich, leichter in Alkohol, sehr leicht in Chloroform und Aether. Seine Lösungen, ebenso wie die der Salze, färben intensiv gelb. Die Salzbildung erfolgt indessen schwieriger als bei der  $\alpha$ -Verbindung. Das Ammoniumsalz krystallisirt in glänzenden rothen Nadeln, die aber leicht, wenigstens theilweise, in Dinitronaphthol und Ammoniak zerfallen. Aus der Lösung fällt das Silber Salz als scharlachrother, flockiger Niederschlag; das Bariumsalz hellgelb. Letzteres liefert beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser dünne, biegsame Nadeln, die bei 100° roth werden. Alle Salze sind in Wasser sehr schwer löslich.

**Trinitro- $\beta$ -Naphthol**. Ein Trinitronaphthol der  $\beta$ -Reihe ist bisher noch nicht dargestellt worden; dagegen erhielt Städel<sup>4)</sup> den Methyl- und

<sup>1)</sup> Liebermann und Jacobson, Liebig's Annalen 211, 46. — <sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1870, 808, 811. — <sup>3)</sup> Ibid. 846. — <sup>4)</sup> Ibid. 1881, 900.

Äthyläther eines solchen, ebenso wie die entsprechenden Derivate des  $\alpha$ -Naphthols, durch Einwirkung von Salpetersäure, spec. Gew. 1,5 auf die Äther des  $\beta$ -Naphthols bei ca.  $0^{\circ}$ . Der Methyläther,  $C_{10}H_4(NO_2)_3OCH_3$  schmilzt bei  $213^{\circ}$ ; der Äthyläther,  $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot OC_2H_5$  bei  $186^{\circ}$ .

Außer dem Dinitronaphthol haben in neuester Zeit noch zwei andere Nitroderivate des Naphthols technisch eine gewisse Bedeutung erlangt: das eine ist die Sulfosäure des Dinitronaphthols, das andere das oben besprochene Tetranitronaphthol.

**Dinitronaphtholsulfosäure**,  $C_{10}H_4 \cdot SO_3H(NO_2)_2OH$ . Die Darstellung dieser Verbindung ist Gegenstand eines, der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen erteilten Patentes<sup>1)</sup>. Dieselbe ist ein ausgezeichnete Farbstoff und wurde unter dem Namen Naphtholgelb S in den Handel gebracht.

Wenn man Naphtholsulfosäure zu nitriren versucht, so entsteht, unter Elimination der Sulfogruppe, Dinitronaphthol (s. d.). Höhere Naphtholsulfosäuren, besonders die Trisulfosäure, lassen sich dagegen nitriren. Man behandelt z. B. 10 kg  $\alpha$ -Naphthol mit 20 kg rauchender Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt bei  $40$  bis  $50^{\circ}$ , bis sich beim Verdünnen einer Probe mit Wasser kein Naphthol mehr abscheidet. Darauf werden 18 kg rauchende Schwefelsäure von 70 Proc. Anhydridgehalt zugesetzt und es wird weiter erwärmt. Der Endpunkt der Sulfurirung wird durch Nitrirung einer Probe erkannt. So lange sich nach dem Verdünnen derselben mit Wasser ein Niederschlag von Dinitronaphthol abscheidet, ist die Sulfurirung noch nicht beendet, d. h. noch Monosulfosäure vorhanden. Bleibt dagegen die Probe nach dem Verdünnen mit Wasser klar und läßt sie auf Zusatz von Kaliumhydroxyd das schwer lösliche dinitronaphtholsulfosaure Kalium ausfallen, so ist der Endpunkt erreicht. Die Masse wird dann mit Wasser auf 100 lit. verdünnt und allmählig 25 kg Salpetersäure, 1,38 spec. Gew. hinzugefügt. Nach Vollendung der Reaction scheidet sich eine reichliche Krystallisation der Dinitronaphtholmonosulfosäure aus. Gelöst bleiben andere Nitrosulfosäuren des Naphthols. — Man kann auch die Alkalisalze der Naphtholsulfosäure nitriren und die entstandenen Verbindungen durch Krystallisation trennen und reinigen. Die Dinitronaphtholsulfosäure wird als solche, oder in Form des schwerlöslichen Kaliumsalzes durch Umkrystallisiren gereinigt. Die in der Mutterlauge gelösten Nitrosulfosäuren werden an Kalk gebunden, aus der Lösung wird das Kaliumsalz gefällt und dieses durch Krystallisation gereinigt. — Nach der Patentbeschreibung wird der Farbstoff für den Handel in das Natrium- oder Ammoniumsalz übergeführt; er wurde aber später als Kaliumsalz verkauft.

<sup>1)</sup> Deutsch. Pat. 10785, 28. Decbr. 1879.

Es ist wohl anzunehmen, daß das Naphtholgelb S die Sulfosäure des bisher allein bekannten Dinitro- $\alpha$ -Naphthols ist. Der Körper besitzt in erhöhtem Maße die werthvollen färbenden Eigenschaften des Martiusgelb. Ganz wie z. B. beim Amidoazobenzol (Anilingelb) und anderen Azofarbstoffen, ist auch hier durch den Eintritt der Sulfogruppe die Flüchtigkeit des Farbstoffs beim Dämpfen aufgehoben, wodurch die Anwendung für den Druck ermöglicht wird; auch verbindet sich die Sulfosäure inniger mit der Faser, giebt also ächtere Färbungen.

Das Naphtholgelb S ist von Lauterbach<sup>1)</sup> näher untersucht worden. Derselbe hat die bei seiner Darstellung zuerst erzeugte Naphtholtrisulfosäure isolirt. Sie bildet ein in Wasser leicht lösliches, gut krystallisirendes Kaliumsalz von der Formel  $C_{10}H_4(SO_3K)_3OK$ . Die freie Säure krystallisirt in feinen Nadelchen. — Wie schon aus der Patentbeschreibung hervorgeht, wird die Säure, ebenso wie ihre Salze, durch verdünnte Salpetersäure bei mäßiger Temperatur ( $50^\circ$ ) leicht nitriert. Dabei werden zwei der Sulfogruppen durch Nitrogruppen ersetzt.

Die durch Nitriren der freien Naphtholtrisulfosäure erhaltene Dinitronaphtholsulfosäure läßt sich besonders aus heißer Salzsäure gut krystallisiren; sie bildet lange, gelbe Nadeln. Die heiße wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten. Sie besitzt ein außerordentliches Färbevermögen.

Das dinitronaphtholsulfosaure Kalium,  $C_{10}H_4(NO_2)_2SO_3K$ . OK, welches, wie bemerkt, den Farbstoff des Handels bildet, wird in citronengelben, krystallinischen Krusten erhalten. Es ist in kaltem Wasser außerordentlich schwer, leichter in heißem löslich. Beim Erhitzen färbt es sich tiefroth und verpufft dann schwach. Es fällt nieder, wenn man zu einer Lösung der freien Dinitronaphtholsulfosäure eine Lösung von Kaliumsulfat fügt. — Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in ein löslicheres, hellgelbes, saures Salz. Durch kochende, concentrirte Salzsäure läßt sich jedoch die freie Dinitronaphtholsulfosäure daraus abscheiden.

Das dinitronaphtholsulfosaure Natrium ist leicht löslich, dergleichen das Ammoniumsalz; das Barium- und das Bleisalz ist sehr schwer löslich.

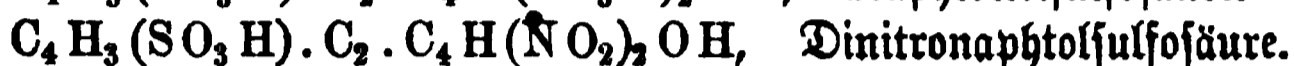
Durch Zinnchlorür wird die Dinitronaphtholsulfosäure zu Nitroamidonaphtholsulfosäure,  $C_{10}H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot SO_3H \cdot OH$  reducirt; goldgelbe Blättchen, welche selbst in heißem Wasser schwer löslich sind. In Alkalien lösen sie sich mit intensiv blutrother Farbe. — Wendet man zur Reduction Zinn und Salzsäure an, so entsteht vorübergehend dieselbe Verbindung, welche aber schnell weiter reducirt wird zu Diamidonaphtholsulfosäure,  $C_{10}H_4(NH_2)_2 \cdot SO_3H \cdot OH$ . Dieselbe ist leicht zersezbar und geht durch Dry-

ation mit Eisenchlorid in  $C_{10}H_4 \cdot SO_3H : NH_2 \cdot \begin{array}{l} O \\ \diagup \\ NH \end{array}$  über. Durch Einwirkung von Zinkstaub auf Dinitronaphtholsulfosäure in Gegenwart von Am-

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 2028.

monial entsteht eine blutrothe Lösung, aus der sich nach dem Abfiltriren allmählig weiße, glänzende Nädelchen ausscheiden, deren Analyse zu der Formel  $C_{20}H_{18}N_3S_2O_{12}$  führte. Beim Kochen mit Wasser zersetzen sie sich. — Kocht man Dinitronaphtol-sulfosäure längere Zeit mit Zinkstaub und Ammoniak, so entsteht ein Körper, der sich in Alkalien mit blauer Farbe löst.

Was die Vertheilung der Substituenten in Moleküle des Naphthalins betrifft, so zieht Lauterbach aus Oxydationsversuchen den Schluß, daß die Constitution der besprochenen Verbindungen wahrscheinlich durch die folgenden Formeln auszudrücken ist:



Es ist nicht gelungen, eine Sulfosäure des Dinitronaphtols durch Einwirkung von Schwefelsäure auf diese Verbindung zu erhalten.

**Tetranitronaphtol**,  $C_{10}H_3(NO_2)_4OH$ . Dieser Körper wurde von Merz und Weith entdeckt; seine Darstellung ist den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst patentirt worden<sup>1)</sup>. Das Verfahren beruht darauf, daß aus Monobrom- (oder Chlor-) Naphthalin zunächst durch energische Nitrirung die Verbindung  $C_{10}H_3(NO_2)_4Br$  resp.  $C_{10}H_3(NO_2)_4Cl$  erzeugt wird. Das darin enthaltene Halogenatom ist in Folge der Anwesenheit der Nitrogruppen des doppelten Austausch fähig; es kann leicht durch verschiedene Molekülreste — OH,  $NH_2$ ,  $NHC_6H_5$ , zc. — ersetzt werden.

Zur Darstellung des Farbstoffs wird zunächst das Bromnaphthalin durch Behandlung von 3 Thln. desselben mit 12 Thln. rauchender Salpetersäure in ein Gemisch isomerer Dinitrobromnaphthaline verwandelt. Das Reaction-product wird durch Waschen mit Alkohol oder Ligroin gereinigt, darauf in die achtfache Menge einer Mischung von gleichen Theilen englischer Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eingetragen und damit einige Zeit erwärmt. Von den hierbei entstehenden isomeren Tetranitrobromnaphthalinen zeigt das für die Erzeugung des Farbstoffs geeignete eine größere Löslichkeit in Eisessig, Benzol, Essigäther, Aceton u. s. f. Die Ersetzung des Broms durch Hydroxyl wird durch Behandlung mit warmer Sodaaflösung herbeigeführt. Das hierdurch entstehende Tetranitronaphtolnatrium wird durch Krystallisation gereinigt und wurde als solches in den Handel gebracht. Es hat den Namen **Sonnen-gold** oder **Heliochrysin** erhalten. Auch andere Salze des Tetranitronaphtols können als Farbstoffe verwendet werden. Nach neueren Mittheilungen war es indessen nicht möglich, die Darstellung des Tetranitronaphtols zu einer technisch anwendbaren Methode zu gestalten. Die Ausbeute an Natriumsalz ließ sich nicht über 8 bis 12 Proc. vom Gewichte des angewandten Brom-

<sup>1)</sup> Deutsch. Pat. 14954, 17. Decbr. 1880. — Eine ausführliche Monographie des Farbstoffes ist soeben von Weith und Merz veröffentlicht worden (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 2708), leider zu spät, um sie noch eingehend zu berücksichtigen (s. aber w. o. S. 1111).

naphthalins steigern, und so mußte auf eine industrielle Verwendung dieses schönen Farbstoffes Verzicht geleistet werden (Merz und Weith l. c.).

Die aus dem Tetranitrobromnaphthalin durch Einwirkung von Ammoniak, Anilin und anderen Aminen entstehenden Verbindungen zerfallen mehr oder weniger leicht, analog den Säureamiden, und liefern dabei gleichfalls Tetranitronaphthol.

### Naphtholsulfosäuren.

#### 1. Derivate des $\alpha$ -Naphthols.

$\alpha$ -Naphtholsulfosäure,  $C_{10}H_6 \cdot SO_3H \cdot OH$ <sup>1)</sup>, erhalten durch Erwärmen von  $\alpha$ -Naphthol mit dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis sich beim Zusatz von Wasser kein Naphthol mehr abscheidet. Man führt durch Behandeln mit kohlensaurem Blei in das Bleisalz über, filtrirt vom schwefelsauren Blei ab und dampft zur Krystallisation ein. Das Bleisalz wird durch mehrfaches Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle gereinigt. Durch Schwefelwasserstoff wird daraus die freie Säure abgeschieden; sie wird durch Abdampfen der Lösung zuerst auf dem Wasserbade, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Sie bildet lange, weiße, sehr zerfließliche Nadeln, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen und bei  $101^\circ$  unter Bräunung schmelzen. Durch Salpetersäure wird sie in  $\alpha$ -Dinitronaphthol verwandelt (s. o. S. 1108). Mit Eisenchlorid giebt sie eine tief blaue Färbung, die beim Erwärmen in Grün übergeht; nach dem Erkalten ist die Flüssigkeit wieder blau. Chlorkalk giebt keine Färbung.

Calciumsalz,  $(C_{10}H_6 \cdot OH \cdot SO_3)_2Ca + 3H_2O$ . Aus der freien Säure mittelst kohlensaurem Calcium erhalten. Es bildet kleine, farblose Blättchen, die sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol lösen.

Bleisalz. Wird eine Lösung von  $\alpha$ -Naphtholsulfosäure mit überschüssigem kohlensaurem Blei gekocht, so entsteht gleichzeitig das neutrale

Salz  $C_{10}H_6 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown SO_3 \diagup \end{array} Pb$  und das saure Salz  $(C_{10}H_6 \cdot OH \cdot SO_3)_2Pb$ .

Ersteres ist in Wasser und siedendem Alkohol sehr schwer löslich, letzteres in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich. Die Trennung kann durch siedenden Alkohol bewirkt werden. Das neutrale Salz bleibt zurück, das saure geht in Lösung und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Das neutrale Salz bildet mikroskopische Nadelchen, welche in angesäuertem Wasser (selbst in essigsaurem) sich leichter lösen als in reinem. Das saure Salz krystallisirt in weißen, warzenförmig gruppirten Nadeln.

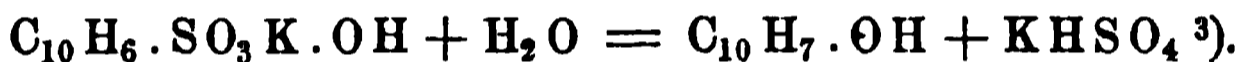
$\alpha$ -Naphtholtrisulfosäure,  $C_{10}H_4(SO_3H)_3OH$ . Die Darstellung dieser Säure, welche zur Bereitung der Dinitronaphtholsulfosäure dient, ist schon

<sup>1)</sup> Schäffer, Liebig's Annalen 152, 293.

oben (S. 1113) angegeben. Die freie Säure krystallisirt schwierig in feinen weißen Nadelchen. Das Kaliumsalz,  $C_{10}H_4(SO_3K)_3OK$  <sup>1)</sup> ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt gut. — Durch Einwirkung von Salpetersäure werden zwei Sulfogruppen eliminirt und durch Nitrogruppen ersetzt; es entsteht die Dinitronaphtholsulfosäure (Naphtholgelb S, s. o.). Durch Oxydation der Naphtholtrisulfosäure wird keine Phthalsäure erhalten, woraus Lauterbach (l. c.) den Schluß zieht, daß die drei Sulfogruppen nicht in demselben Kern enthalten sind wie die Hydroxylgruppe.

## 2. Derivate des $\beta$ -Naphthols.

**$\beta$ -Naphthol- $\alpha$ -Sulfosäure**,  $C_{10}H_6(SO_3H)OH$  <sup>2)</sup>, wird aus dem  $\beta$ -Naphthol ganz auf dieselbe Art dargestellt und gereinigt, wie die  $\alpha$ -Naphtholsulfosäure aus  $\alpha$ -Naphthol. Dieselbe Säure entsteht durch Schmelzen der  $\beta$ -Naphthalindisulfosäure mit Kali <sup>3)</sup>. Sie bildet kleine, blätterige, farblose Krystalle, die sich schlüpfrig anfühlen, nicht zerfließlich sind und sich in Alkohol und Wasser leicht lösen. Schmelzpunkt  $125^\circ$ . In Salpetersäure löst sie sich kalt mit tief rother, etwas ins Bläuliche spielender Farbe. Mit Eisenchlorid färbt sie sich schwach grün; beim Erwärmen scheiden sich braune Flocken aus. Chloralkal erzeugt eine schwach gelbe Färbung, die durch Zusatz von Ammoniak etwas intensiver wird. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf  $200$  bis  $210^\circ$  zerfällt die  $\beta$ -Naphtholsulfosäure, resp. deren Kaliumsalz, glatt in  $\beta$ -Naphthol und saures Kaliumsulfat:



Kaliumsalz,  $C_{10}H_6 \cdot OH \cdot SO_3K$  krystallisirt in farblosen Nadeln oder glänzenden Blättchen. Es wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Der Krystallwassergehalt variiert.

Calciumsalz,  $(C_{10}H_6 \cdot OH \cdot SO_3)_2Ca + 5H_2O$  bildet farblose, schön seidenglänzende, sehr leichte Krystallblättchen. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol.

Bleisalz,  $(C_{10}H_6 \cdot OH \cdot SO_3)_2Pb + 6H_2O$ . Kleine, farblose Krystallblättchen, die in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich sind.

Eine isomere  $\beta$ -Naphthol- $\beta$ -Sulfosäure bildet sich nach den Mittheilungen eines Patentes von Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld <sup>4)</sup> neben der vorstehend beschriebenen, wenn die Sulfurirung des  $\beta$ -Naphthols bei möglichst niederer Temperatur und kurzer Dauer bewirkt wird. Sie unterscheidet sich von der Säure Schäffer's durch die leichte Löslichkeit ihres neutralen Natriumsalzes  $C_{10}H_6 \cdot ONa \cdot SO_3Na$  in Alkohol von 90 Proc. Zu ihrer Darstellung werden 100 kg  $\beta$ -Naphthol möglichst rasch in 200 kg Schwefelsäure,  $66^\circ B.$ , eingetragen, wobei die Temperatur  $50$  bis  $60^\circ$  nicht übersteigen

<sup>1)</sup> Lauterbach, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 2028. — <sup>2)</sup> Schäffer, Liebig's Annalen 152, 296. — <sup>3)</sup> Ebert und Merz, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1876, 610. — <sup>4)</sup> Deutsch. Pat. 18027, 18. März 1881.

natürlich auch das dieser entsprechende  $\beta$ -Nitronaphthol (s. d.), da dieses aber in kochendem Wasser unlöslich ist, so bleibt es beim Umkrystallisiren der  $\alpha$ -Verbindung zurück<sup>1)</sup>.

Das  $\alpha$ -Nitro- $\alpha$ -Naphthol ist ein Farbstoff von bedeutender Kraft; die thierischen Fasern werden dadurch unmittelbar gefärbt. Es wurde deshalb auch vorübergehend unter dem Namen Campobellogelb in den Handel gebracht (von Schrader und Berend in Schönefeld-Leipzig), doch wurde die Fabrikation wegen zu geringer Ausbeute wieder aufgegeben (Liebermann). — Das  $\alpha$ -Nitronaphthol ist eine einbasische Säure und bildet wohlcharakterisirte Salze. Nitronaphtholkalium,  $C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot OK$  schießt aus heißem Alkohol in kleinen tief orangeroth gefärbten Krystallen an; leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether. Nitronaphtholnatrium,  $C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot ONa + 2H_2O$  krystallisirt in leuchtend carmoisinrothen, feinen Nadeln. Bei  $110^\circ$  verwandelt es sich in blaurrothes wasserfreies Salz, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Nitronaphtholammonium, sehr leicht löslich, zerfällt beim Eindampfen der Lösung in Ammoniak und Nitronaphthol. Nitronaphtholbarium,  $(C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot O)_2Ba + H_2O$  krystallisirt in stark glänzenden, dunkelrothen, zugespitzten Nadeln, die schönen Dichroismus zeigen; in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich. Nitronaphtholcalcium,  $(C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot O)_2Ca + 3H_2O$  bildet feine, verfilzte, dunkelrothe Nadeln und gleicht dem Bariumsalz. Nitronaphtholblei,  $(C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot O)_2Pb$  ist ein leuchtend scharlachrothes, in Wasser wenig lösliches Pulver. Nitronaphtholsilber,  $C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot OAg$  ist ein carmoisinrother Niederschlag, dessen Farbe durch das Licht alterirt wird.

2.  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -Naphthol wird wie die  $\alpha$ -Verbindung durch Kochen des  $\beta$ -Nitroacetnaphthalids mit concentrirter Natronlauge erhalten<sup>2)</sup>; kürzlich wurde es auch in analoger Weise durch Verseifung der entsprechenden Benzoylverbindung dargestellt<sup>3)</sup>. Es entsteht ferner durch Oxydation des  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -Naphthols (s. o.) mit Ferrichantalium in alkalischer Lösung<sup>4)</sup>. Es bildet schmale, grüngelbe Blätter, in verdünntem Alkohol schwer, in Wasser noch schwerer löslich. Selbst in kochendem Wasser scheint es fast unlöslich zu sein und kann hierdurch von der  $\alpha$ -Verbindung getrennt werden. Schmelzpunkt  $128^\circ$ . Es bildet schön roth gefärbte Salze.

Nitronaphtholammonium fällt aus heißer wässriger Lösung in gelbrothen Nadeln. Nitronaphtholbarium,  $(C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot O)_2Ba + 3H_2O$ , glänzend rothe Nadeln, die bei  $110^\circ$  unter Wasserverlust braunroth werden und grünen Flächenschimmer zeigen.

Dinitronaphthol, Martiusgelb,  $\alpha C_{10}H_5(NO_2)_2OH$ . Die Darstellung dieses hervorragenden Farbstoffes ist schon S. 363 besprochen. Die beiden

<sup>1)</sup> Liebermann, Liebig's Annalen 183, 245. — <sup>2)</sup> Ibid., ibid. 246. — <sup>3)</sup> Worms, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 1815. — <sup>4)</sup> Fuchs, ibid. 1875, 625.



wichtigsten Methoden sind: 1. Ueberführung des Naphthylamins in die Diazoverbindung und Einwirkung von Salpetersäure auf die letztere. Dabei wird das Diazonaphthalinsalz unter Entwicklung von Stickstoff in Naphthol verwandelt und zugleich nitriert. — 2. Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtholsulfosäure. Hierdurch wird ein Wasserstoffatom und zugleich die Sulfogruppe durch die Nitrogruppe ersetzt. Das Dinitronaphthol bildet sich außerdem durch Behandlung der beiden Nitroso- $\alpha$ -Naphthole (s. d.) mit Salpetersäure; ferner durch weitere Nitrierung der beiden Nitro- $\alpha$ -Naphthole<sup>1)</sup> und beim Kochen von Benzdinitronaphthalid (s. o.).

Den S. 364 angegebenen Eigenschaften ist noch hinzuzufügen, daß das Dinitronaphthol bei 138° schmilzt und sich mit Wasserdämpfen nicht verflüchtigt.

Das Ammoniumsalz erhält man durch Vermischen der heißen ammoniakalischen Lösung des Dinitronaphthols mit concentrirter Salmiaklösung als gelbrothen Niederschlag, der aus siedendem Wasser in dünnen Nadeln anschießt. Das Calciumsalz,  $(C_{10}H_5 \cdot (NO_2)_2 \cdot O)_2Ca + 6H_2O$  wird gleichfalls durch doppelte Zersetzung erhalten; krystallisirt gewöhnlich in Nadeln, bei rascher Ausscheidung aber in Blättchen. Das Silbersalz,  $C_{10}H_5(NO_2)_2OAg$  ist ein zinnoberrother Niederschlag. Der Aethyläther,  $C_{10}H_5(NO_2)_2OC_2H_5$ , erhalten durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz bei 100°, krystallisirt aus Alkohol in langen gelben, in Wasser unlöslichen, bei 88° schmelzenden Nadeln.

Von Salpetersäure wird das Dinitronaphthol zunächst in Trinitronaphthol übergeführt; bei fortgesetztem Kochen damit wird es oxydirt unter Bildung von Phthalsäure und Oxalsäure. Durch Zinn und Salzsäure wird es zu Diamidonaphthol,  $C_{10}H_5 \cdot (NH_2)_2OH$  reducirt. Wird eine heiße, schwach ammoniakalische Lösung des Dinitronaphthols mit heißer concentrirter Lösung von Cyankalium vermischt, so fällt eine violette Verbindung, das Indophan,  $C_{22}H_{10}N_4O_4$  nieder, während das Kaliumsalz der Naphthylpurpursäure,  $C_{11}H_7N_3O_4$  in Lösung bleibt<sup>2)</sup>.

**Trinitronaphthol**,  $\alpha C_{10}H_4(NO_2)_3OH$ . Diese Verbindung, die Pikrinsäure der  $\alpha$ -Naphtholreihe, kann durch weitere Einwirkung der Salpetersäure auf Dinitronaphthol erhalten werden<sup>3)</sup> und entsteht ferner bei der Behandlung von Bromtrinitronaphthalin,  $C_{10}H_4(NO_2)_3Br$  mit Kalilauge<sup>4)</sup>. Hier zeigt sich, ebenso wie es auch in der Benzolreihe beobachtet ist, daß die Gegenwart von Nitrogruppen — in gewissen Stellungen — die sonst im aromatischen Kern so fest haftenden Halogene zum doppelten Austausch befähigt. — Den Methyl- und Aethyläther eines Trinitronaphthols erhielt Städel durch Einwirkung der Salpetersäure auf die Aether des Naphthols (s. w. unten).

Die weitere Nitrierung des Dinitronaphthols gelingt nur unter Einhaltung bestimmter Bedingungen. Nach Diehl und Merz zerrührt man 1 Thl. fein

<sup>1)</sup> Liebermann, l. c. 249. — <sup>2)</sup> Sommaruga, Liebig's Annalen 157, 328. — <sup>3)</sup> Ekstrand, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1878, 161; Diehl und Merz, ibid. 1878, 1661. — <sup>4)</sup> Labhardt, ibid. 1879, 679.

gepulvertes Dinitronaphthol in 10 bis 15 Thln. concentrirter Schwefelsäure, kühlt gut und läßt das  $1\frac{1}{3}$  bis  $1\frac{1}{2}$  fache der theoretischen Menge an rauchender Salpetersäure, vermischt mit Schwefelsäure, hinzufließen. Man läßt 10 Tage in kaltem Wasser stehen unter öfterem Rühren, fällt dann mit Wasser das entstandene Trinitronaphthol aus und entfernt unangegriffenes Dinitronaphthol durch Auskochen mit etwas Essigsäure oder Weingeist. Das Trinitronaphthol wird dann mit richtigem Schmelzpunkt erhalten. Es kann noch aus kochendem Eisessig umkrystallisirt werden, in dem es aber sehr schwer löslich ist. Die Ausbeute an Trinitronaphthol kann unter günstigen Umständen ca. 80 Proc. der theoretischen Menge betragen.

Das Trinitronaphthol krystallisirt aus heißem Eisessig in hellgelben Blättchen oder Prismen. Es ist in Alkohol, Benzol und siedendem Wasser wenig löslich; löst sich in 364 Thln. kaltem, relativ viel leichter in heißem Eisessig. — Schmelzpunkt  $177^{\circ}$ .

Von Zinn und Salzsäure wird es zu Triamidonaphthol,  $C_{10}H_4(NH_2)_3OH$ , reducirt; von alkalischer Permanganatlösung zu Nitrophthalsäure,  $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot (COOH)_2$  (Schmelzpunkt  $213^{\circ}$ ), oxydirt. Demgemäß entspricht die Constitution der Naphtopikrinsäure der Formel  $C_4H_3(NO_2) \cdot C_2 \cdot C_4H(NO_2)_2 \cdot OH$ .

Die Naphtopikrinsäure ist ein ausgezeichnete gelber Farbstoff. Sie bildet starkgefärbte, schwerlösliche Salze. Dieselben zeigen bedeutendes Krystallisationsvermögen; sie werden von heißem Wasser durchweg weit leichter aufgenommen als von kaltem und sind auch in Weingeist löslich. Erhitzt verpuffen sie. Das Ammoniumsalz schießt in langen, rothgelben Nadeln an, die 633 Thle. kaltes Wasser zur Lösung bedürfen. Das Kaliumsalz,  $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot OK + H_2O$ , erhalten durch Kochen des Trinitronaphthols mit Potaschelösung, krystallisirt aus verdünnten Lösungen in rothen Blättchen, aus concentrirten in Nadeln. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 397 Thln. Wasser. Das Natriumsalz,  $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot ONa + H_2O$  bildet rothe, prismatische Krystalle, die sich in 35 Thln. kaltem Wasser lösen. Bariumsalz,  $(C_{10}H_4(NO_2)_3O)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ , gelbe, in 1106 Thln. kalten Wassers lösliche Nadeln. Calciumsalz,  $(C_{10}H_4(NO_2)_3O)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$ , gelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln, löslich in 265 Thln. kalten Wassers. Das Bleisalz wird als hellgelber, das Silber Salz als gelbrother Niederschlag erhalten; beide lösen sich in viel siedendem Wasser und krystallisiren daraus in gelben Nadeln.

Städel<sup>1)</sup> stellte den Methyl- und Methyläther eines Trinitronaphthols dar durch Einwirkung von Salpetersäure, spec. Gew. 1,5, bei  $0^{\circ}$  oder wenige Grade darüber auf die entsprechenden Aether des Naphthols. Es darf wohl als wahrscheinlich angesehen werden, obwohl es nicht erwiesen ist, daß diese Aether Derivate der Naphtopikrinsäure sind, und nicht etwa einer bisher nicht bekannten Isomeren. — Der Methyläther,  $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot OCH_3$  schmilzt bei  $128^{\circ}$ ; der Methyläther,  $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot OC_2H_5$  bei  $148^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 900.

Beide geben durch bloßes Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak Trinitro-naphthylamin (s. o.).

**Tetranitronaphthol**,  $C_{10}H_3(NO_2)_4OH$ . Ganz kürzlich haben Merz und Weith<sup>1)</sup> die Darstellung eines Tetranitronaphthols beschrieben, welches wegen seiner hervorragenden Eigenschaften als gelber Farbstoff für eine technische Verwendung geeignet erschien (s. w. u.). Diese Erwartungen haben sich freilich nicht bestätigt. Auch kann die eingehende wissenschaftliche Untersuchung wegen ihrer erst soeben erfolgten Publication hier nicht mehr in extenso behandelt werden. Die wichtigsten Resultate sind kurz folgende:

Bromnaphthalin liefert, mit rauchender Salpetersäure behandelt, in der Kälte zwei Bromdinitronaphthaline. Die  $\alpha$ -Verbindung schmilzt bei  $170,5^\circ$ , die  $\beta$ -Verbindung bei  $143^\circ$ . Beide geben beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure je ein Tetranitroderivat.  $\alpha$ -Bromtetranitronaphthalin schmilzt bei  $189^\circ$ , die  $\beta$ -Verbindung bei  $243^\circ$ . —  $\alpha$ -Bromtetranitronaphthalin wird von warmer Soda- oder Potaschelösung in die Natrium-, resp. Kaliumverbindung eines entsprechenden  $\alpha$ -Tetranitronaphthols übergeführt und dadurch gelöst. Das Naphthol kann durch Salzsäure abgeschieden und aus Eisessig oder Benzol umkrystallisirt werden. Es schmilzt bei  $180^\circ$ . Mit Metallen bildet es schön gefärbte und meist gut krystallisirende Salze. Das Natriumsalz,  $C_{10}H_3(NO_2)_4ONa + 2H_2O$  krystallisirt aus siedendem Wasser in metallisch glänzenden, rothgelben Blättchen. Das Kaliumsalz,  $C_{10}H_3(NO_2)_4OK + 1\frac{1}{2}H_2O$  ist noch viel schwerer löslich als die Natriumverbindung. Es bildet dunkelrothe Prismen oder ein fast schwarzes, körnig krystallinisches Pulver. Die Barium-, Calcium- und Silbersalze können durch doppelte Zersetzung bereitet, aber aus heißem Wasser oder Weingeist umkrystallisirt werden.

Ein entsprechendes  $\beta$ -Tetranitronaphthol konnte nicht im reinen Zustande erhalten werden.

Was die Constitution des  $\alpha$ -Tetranitronaphthols betrifft, so ist dasselbe zunächst, da es aus  $\alpha$ -Bromnaphthalin durch Austausch des Broms gegen Hydroxyl erhalten wurde, ein Derivat des  $\alpha$ -Naphthols. Durch Oxydationsversuche wurde ferner festgestellt, daß die 4 Nitrogruppen auf die beiden Benzolkerne des Naphtholmoleküls gleichmäßig vertheilt sind.

## 2. Derivate des $\beta$ -Naphthols.

**Nitro- $\beta$ -Naphthol**,  $\beta C_{10}H_6.NO_2.OH$  wurde zuerst von Stenhouse und Groves<sup>2)</sup> erhalten durch Oxydation des entsprechenden Nitrosob-naphthols (s. d.) mit verdünnter Salpetersäure. Es wird ferner erhalten

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 2708. — <sup>2)</sup> Siebig's Annalen 189, 151.

durch Kochen des  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -Acetnaphthalids (s. S. 1089) mit dem zehnfachen Gewichte sechsprocentiger Natronlauge<sup>1)</sup>. Unter massenhafter Ammoniakentwicklung beginnt die Flüssigkeit bald heftig zu stößen, so daß sich die Reaction nicht in einer Operation zu Ende führen läßt. Man gießt daher die Lauge von dem harzigen Reactionproducte ab, pulvert dieses nach dem Erkalten und kocht es von Neuem mit Alkali. Die erste gelbrothe Lösung setzt beim Erkalten häufig rothe Nadeln eines Natronsalzes ab; aus der alkalischen Lauge wird das Nitronaphthol durch Essigsäure als eigelber Niederschlag gefällt, darauf aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es dann in gelben Nadeln oder Blättchen, oder auch in dickeren, dunkler gefärbten Prismen. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. Schmelzpunkt 102 bis 103° (Liebermann und Jacobson). — Bildet ein krystallisirbares, gelbrothes Natriumsalz. — Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird das  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -Naphthol in das entsprechende Amidonaphthol verwandelt.

**Dinitro- $\beta$ -Naphthol**,  $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$ .  $\beta$ -Naphthol läßt sich nicht auf gewöhnliche Art nitriren; dies gelingt aber, wenn man die Salpetersäure entsprechend einer von Volley<sup>2)</sup> aufgefundenen Nitrirungsmethode, in alkoholischer Lösung einwirken läßt. Auf diese Art erhielten Wallach und Michelhaus<sup>3)</sup> das Dinitro- $\beta$ -Naphthol. Das Naphthol wird in ziemlich viel Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade mit einem Ueberschuß verdünnter Salpetersäure erwärmt. Man destillirt dann den größten Theil des Alkohols ab und fällt das Product mit Wasser aus. Zur Reinigung wird es in Sodalösung aufgenommen, von zurückbleibendem Harz abfiltrirt, mit Salzsäure wieder ausgefällt, dann in wenig Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gelöst, mit Wasser wieder gefällt und endlich aus Chloroform nach erneutem Kochen mit Thierkohle wiederholt umkrystallisirt. So dargestellt, krystallisirt das Dinitro- $\beta$ -Naphthol in stark glänzenden, hellgelben, zusammenballenden Nadeln, die unter dem Mikroskop als abgestumpfte Prismen erscheinen. Es schmilzt unter plötzlicher Bräunung bei 195°. In Wasser, auch beim Kochen ist es äußerst schwer löslich, leichter in Alkohol, sehr leicht in Chloroform und Aether. Seine Lösungen, ebenso wie die der Salze, färben intensiv gelb. Die Salzbildung erfolgt indessen schwieriger als bei der  $\alpha$ -Verbindung. Das Ammoniumsalz krystallisirt in glänzenden rothen Nadeln, die aber leicht, wenigstens theilweise, in Dinitronaphthol und Ammoniak zerfallen. Aus der Lösung fällt das Silber Salz als scharlachrother, flockiger Niederschlag; das Bariumsalz hellgelb. Letzteres liefert beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser dünne, biegsame Nadeln, die bei 100° roth werden. Alle Salze sind in Wasser sehr schwer löslich.

**Trinitro- $\beta$ -Naphthol**. Ein Trinitronaphthol der  $\beta$ -Reihe ist bisher noch nicht dargestellt worden; dagegen erhielt Städel<sup>4)</sup> den Methyl- und

<sup>1)</sup> Liebermann und Jacobson, Liebig's Annalen 211, 46. — <sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1870, 808, 811. — <sup>3)</sup> Ibid. 846. — <sup>4)</sup> Ibid. 1881, 900.

Methyläther eines solchen, ebenso wie die entsprechenden Derivate des  $\alpha$ -Naphthols, durch Einwirkung von Salpetersäure, spec. Gew. 1,5 auf die Aether des  $\beta$ -Naphthols bei ca.  $0^{\circ}$ . Der Methyläther,  $C_{10}H_4(NO_2)_3OCH_3$  schmilzt bei  $213^{\circ}$ ; der Äthyläther,  $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot OC_2H_5$  bei  $186^{\circ}$ .

Außer dem Dinitronaphthol haben in neuester Zeit noch zwei andere Nitroderivate des Naphthols technisch eine gewisse Bedeutung erlangt: das eine ist die Sulfosäure des Dinitronaphthols, das andere das oben besprochene Tetranitronaphthol.

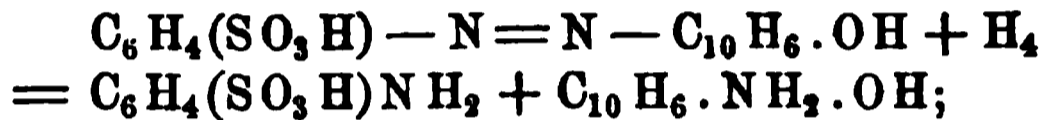
**Dinitronaphtholsulfosäure**,  $C_{10}H_4 \cdot SO_3H(NO_2)_2OH$ . Die Darstellung dieser Verbindung ist Gegenstand eines, der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen erteilten Patentes<sup>1)</sup>. Dieselbe ist ein ausgezeichnete Farbstoff und wurde unter dem Namen Naphtholgelb S in den Handel gebracht.

Wenn man Naphtholsulfosäure zu nitriren versucht, so entsteht, unter Elimination der Sulfogruppe, Dinitronaphthol (s. d.). Höhere Naphtholsulfosäuren, besonders die Trisulfosäure, lassen sich dagegen nitriren. Man behandelt z. B. 10 kg  $\alpha$ -Naphthol mit 20 kg rauchender Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt bei  $40$  bis  $50^{\circ}$ , bis sich beim Verdünnen einer Probe mit Wasser kein Naphthol mehr abscheidet. Darauf werden 18 kg rauchende Schwefelsäure von 70 Proc. Anhydridgehalt zugesetzt und es wird weiter erwärmt. Der Endpunkt der Sulfurirung wird durch Nitrirung einer Probe erkannt. So lange sich nach dem Verdünnen derselben mit Wasser ein Niederschlag von Dinitronaphthol abscheidet, ist die Sulfurirung noch nicht beendet, d. h. noch Monosulfosäure vorhanden. Bleibt dagegen die Probe nach dem Verdünnen mit Wasser klar und läßt sie auf Zusatz von Kaliumhydroxyd das schwer lösliche dinitronaphtholsulfosaure Kalium ausfallen, so ist der Endpunkt erreicht. Die Masse wird dann mit Wasser auf 100 lit. verdünnt und allmählig 25 kg Salpetersäure, 1,38 spec. Gew. hinzugefügt. Nach Vollendung der Reaction scheidet sich eine reichliche Krystallisation der Dinitronaphtholmonosulfosäure aus. Gelöst bleiben andere Nitrosulfosäuren des Naphthols. — Man kann auch die Alkalisalze der Naphtholsulfosäure nitriren und die entstandenen Verbindungen durch Krystallisation trennen und reinigen. Die Dinitronaphtholsulfosäure wird als solche, oder in Form des schwerlöslichen Kaliumsalzes durch Umkrystallisiren gereinigt. Die in der Mutterlauge gelösten Nitrosulfosäuren werden an Kalk gebunden, aus der Lösung wird das Kaliumsalz gefällt und dieses durch Krystallisation gereinigt. — Nach der Patentbeschreibung wird der Farbstoff für den Handel in das Natrium- oder Ammoniumsalz übergeführt; er wurde aber später als Kaliumsalz verkauft.

<sup>1)</sup> Deutsch. Pat. 10785, 28. Decbr. 1879.

6.  $\beta$ -Naphthoquinon wurde schon von Stehhouse und Groves<sup>1)</sup> durch Reduction des  $\beta$ -Naphthochinons erhalten, aber erst von Liebermann und Jacobson<sup>2)</sup> näher untersucht. Wie die letzteren gezeigt haben, kann das  $\beta$ -Naphthochinon, außer auf dem S. 941 angegebenen Wege, auch aus dem  $\beta$ -Naphthylamin,  $\beta$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.NH<sub>2</sub>, erhalten werden. Dasselbe wird zuerst in  $\beta$ -Acetnaphthalid,  $\beta$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.NHC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O, übergeführt und dieses durch Nitriren in Nitro- $\beta$ -Acetnaphthalid,  $\beta$ -C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.NO<sub>2</sub>.NHC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O. Letzteres geht durch Einwirkung kochender Natronlauge in Nitro- $\beta$ -Naphthol,  $\beta$ -C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.NO<sub>2</sub>.OH über (s. S. 1111), welches durch Reduction Amido- $\beta$ -Naphthol, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.NH<sub>2</sub>.OH, giebt; hieraus wird durch Oxidation  $\beta$ -Naphthochinon erhalten.

Am bequemsten ist aber  $\beta$ -Naphthochinon aus den Azofarbstoffen des  $\beta$ -Naphthols zu erhalten. Die Methode wurde von Riegl<sup>3)</sup> aufgefunden und ist auch zur Darstellung anderer Chinone anwendbar. Sie besteht darin, daß man zuerst die betreffenden Azokörper durch Reductionsmittel spaltet und die so erhaltenen Amidophenole mit Oxidationsmitteln behandelt. So wird das  $\beta$ -Naphtholorange (S. 896) reducirt nach der Gleichung



$\beta$ -C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.NH<sub>2</sub>.OH liefert dann durch Oxidation C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>.

Zur Gewinnung des  $\beta$ -Naphthochinons aus dem Naphtholorange wird dieses mit dem dreifachen Gewichte Zinnchlorür gemischt und darauf unter Erwärmen und Umrühren so viel reine Salzsäure — etwa des Sechsfache des Farbstoffes — zugesetzt, daß das Ganze einen sich allmählig entfärbenden krystallinischen Brei bildet. Zuletzt wird derselbe, wenn man die entstandenen Klumpen sorgfältig zerdrückt, fast völlig farblos. Die so gebildeten Zinndoppelverbindungen trennt man durch Absaugen von der sauren Lösung, löst sie dann in Wasser und fällt mit Schwefelwasserstoff das Zinn aus. Die vom Schwefelzinn kochend abfiltrirte Lösung scheidet beim Erkalten hauptsächlich salzsaures Amido- $\beta$ -Naphthol ab, gemischt mit etwas Sulfanilsäure. Die weiteren Krystallanschlüsse, welche durch Eindampfen unter Einleiten von Schwefelwasserstoff erhalten werden, sind weit ärmer an Amidonaphtholsalz. Zur Darstellung des Naphthochinons kann unmittelbar die erste Krystallauscheidung benutzt werden. Sie wird gepulvert und starke Sodalösung zugesetzt bis zur dauernd alkalischen Reaction. Sobald letztere eingetreten, nimmt die Mischung beim Umschütteln schwach gelbe Färbung an. Das Amidonaphthol befindet sich darin zum Theil als weiße, krümelige Masse ausgeschieden. Es wird durch Ausschütteln mit Aether aufgenommen; die ätherische Lösung zeigt, besonders verdünnt, eine prachtvolle violette Fluorescenz. Wegen der geringen Löslichkeit des Amido-

1) S. S. 941. — 2) Liebig's Annalen 211, 58. Die S. 941 gemachte Angabe, daß  $\beta$ -Naphthochinon schmelze bei 96°, beruht auf einem Irrthum von Stehhouse und Groves, welcher von Liebermann und Jacobson berichtigt worden ist. Danach schmilzt  $\beta$ -Naphthochinon bei 110° noch nicht und schwärzt sich unter Zerlegung zwischen 115 und 120°. — 3) Mittheilung von Riegl an Liebermann (s. die citirte Abhandlung).

$\beta$ -Naphthols in Aether muß das Ausschütteln mehrfach wiederholt werden. — Um eine Oxydation der Base zu verhindern, welche im feuchten Zustande sehr leicht erfolgt, und durch welche sie sich dunkel färbt, wird empfohlen, recht concentrirte Sodalösung und vorher von Wasser und Alkohol befreiten Aether zu verwenden, sowie für schnelle Beendigung der Operation durch flottes Abdestilliren des Aethers zu sorgen. Dann bleibt, besonders beim Arbeiten in nicht zu großem Maßstabe, das Amido- $\beta$ -Naphthol in fast weißen, glänzenden Krystallblättern zurück. Uebrigens ist selbst eine stark dunkel gewordene Substanz zur Darstellung reinen  $\beta$ -Naphthochinons sehr brauchbar. — Die Ausbeute an Amidonaphthol wird zu 30 Proc. vom angewandten Farbstoff angegeben; die Theorie erfordert 43 Proc.

Das Amido- $\beta$ -Naphthol ist selbst in siedendem Wasser nur sehr schwer löslich. In Ammoniak löst es sich mit gelber Farbe, die beim Schütteln mit Luft in Dunkelbraun übergeht.

Die Ueberführung des Amidonaphthols in  $\beta$ -Naphthochinon geschieht, wie S. 941 angegeben, durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Es ist für diesen Zweck nicht nöthig, die Base zu isoliren. Man kann vielmehr die nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung des salzsauren Amidonaphthols direct der Oxydation unterwerfen, oder besser den ersten Krystallanschuß aus derselben, welcher reich an Amidonaphtholsalz ist und nur wenig Sulfanilsäure enthält. Am schnellsten kommt man zum Ziel, wenn man aus der ursprünglichen Zinn-doppelverbindung, nachdem sie mit wenig Wasser angerührt ist, das Zinn durch eingelegtes Zinkblech ausfällt und die Lösung direct oxydirt. Die Ausbeute wird zu 58 Proc. der theoretischen angegeben.

Auch aus dem Ponceau 3 G,  $C_6H_3(SO_3H)(OCH_3) - N = N - C_{10}H_6 \cdot OH (\beta)$ , und dem Echthroth,  $C_{10}H_6(SO_3H) - N = N - C_{10}H_6 \cdot OH (\beta)$  der badischen Anilin- und Sodafabrik kann  $\beta$ -Naphthochinon in ganz analoger Weise erhalten werden.

Die Reduction des  $\beta$ -Naphthochinons zu  $\beta$ -Naphthohydrochinon kann durch schweflige Säure bewirkt werden. Eine starke wässerige Lösung derselben löst das Chinon schon in der Kälte reichlich auf; nach kurzem Stehen scheidet sich das Hydrochinon in silberglänzenden, gestreckten Blättchen ab. Die Mutterlauge liefert beim Verdunsten noch mehr davon in meist nadelförmigen Krystallen. Es schmilzt bei etwa  $60^\circ$ ; der Schmelzpunkt wird aber oft abweichend beobachtet, da sich unter mancherlei Umständen — z. B. wenn die schweflige Säure schwefelsäurehaltig ist, oder nicht in genügendem Ueberschuß angewendet wurde — gleichzeitig hochschmelzendes Dinaphtyldihydrochinon bildet. — Das  $\beta$ -Naphthohydrochinon löst sich in Alkali mit gelber, bei Luftzutritt intensiv grün werdender Farbe auf. Die wässerige Lösung reizt die Haut so stark, daß empfindlichere gesunde Hautstellen mit der Lösung bestrichen, nach kurzer Zeit unter heftigem Jucken sich röthen und sogar in Eiterung übergehen.

7. Dioxynaphtalin von Grimaux<sup>1)</sup>. Bei längerem Kochen von Naphthalintetrachlorid mit Wasser entsteht ein Glycol von der Formel

<sup>1)</sup> Jahresber. d. Chem. 1872, 422; 1873, 443.

$C_{10}H_8Cl_2(OH)_2$ , von Grimaux als Dichlornaphthhydroglycol bezeichnet. Man erhält diesen Körper beim Erkalten der eingedampften Lösung je nach der Concentration in schwach braun gefärbten, sandig anzufühlenden Krystallkörnern, oder in glänzenden Blättern. Durch Behandlung der wässrig-alkoholischen Lösung mit Thierkohle kann er von beigemengtem Farbstoff befreit werden. Er krystallisirt aus Aether in ziemlich großen, bei 155 bis 156° schmelzenden Prismen. Wird er 24 Stunden lang mit 30 Thln. Wasser auf 150° erhitzt, so spaltet er sich unter Abgabe von Salzsäure; er scheint dabei in ein Dioxy-naphthalin überzugehen, dessen Bildung nach der Gleichung



erfolgen würde. Doch ist diese Verbindung wegen ihrer leichten Veränderlichkeit schwer rein zu erhalten. Das Hauptproduct der Reaction ist ein schwarzes, brüchiges, bei 180° schmelzendes Harz; wird die von dem Harze getrennte wässrige Lösung auf  $\frac{1}{6}$  eingedampft, so scheiden sich beim Erkalten feine Nadeln ab, welche das Dioxy-naphthalin zu sein scheinen. Sie müssen rasch abfiltrirt, gepreßt und im Vacuum getrocknet werden. Die Lösung wird beim Verdampfen an der Luft unter Abscheidung harziger Producte roth. Auch die Lösungen in Aether und in Alkalien färben sich rasch durch Oxydation. Durch Zinkstaub oder Traubenzucker werden sie wieder entfärbt, aber bei nachherigem Schütteln mit Luft färben sie sich von neuem. Wird die Lösung des Oxy-naphthols mit Eisenchlorid versetzt, so scheiden sich gelbbraune Flocken aus, die sich in Alkalien mit rother Farbe lösen. Die rothe Lösung reducirt in der Kälte Silbernitrat, beim Kochen Kupferlösung. — Beim Erwärmen färbt sich das Oxy-naphthol schon unter 100° braun und verwandelt sich dann in ein schwarzes, bei 180° schmelzendes Harz (jedenfalls dasselbe, welches auch bei seiner Darstellung als Hauptproduct auftritt).

Das Dichlornaphthhydroglycol giebt bei der Destillation seiner wässrigen Lösung mit Zinkstaub glatt  $\alpha$ -Naphthol; das aus ersterem erhaltene Dioxy-naphthol wird demnach die eine Hydroxylgruppe in der  $\alpha$ -Stellung enthalten.

Trioxynaphthalin,  $C_{10}H_5(OH)_3$  <sup>1)</sup>. Dieses dreiatomige Phenol entsteht, wie schon S. 939 kurz angegeben, durch Reduction des Oxy-naphthochinons,  $C_{10}H_5 \cdot OH \cdot O_2$ . Die Reaction gelingt am besten, wenn man das, aus seiner Bariumverbindung (naphthalinsaurem Barium) durch Salzsäure gefällte Oxy-naphthochinon nach dem Auswaschen mit Wasser in verdünnter Salzsäure vertheilt und granulirtes Zinn nebst einem Tropfen Platinchlorid hinzufügt; nach etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde, während welcher Zeit man öfters umschüttelt, ist ein Theil des Zinns und alles Oxy-naphthochinon gelöst. Man fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff, verdrängt den Ueberschuß des Gases durch Wasserstoff oder Kohlensäure, filtrirt bei möglichstem Luftabschluß vom Schwefelzinn ab und schüttelt das farblose Filtrat mit Aether. Beim Verdunsten der

<sup>1)</sup> Gräbe und Ludwig, Liebig's Annalen 154, 324.



ätherischen Lösung im Kohlensäureströme hinterbleibt das Trioxynaphthol dann in Form gelber Nadeln. Es ist in Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol und Aether. Die anfangs farblosen Lösungen werden an der Luft leicht gelb bis braungelb. Das Trioxynaphthalin ist außerordentlich leicht oxydirbar und wirkt demgemäß stark reducirend. Alkalische Kupferlösung, Silbernitrat, Quecksilberchlorid werden, besonders wenn die Flüssigkeit alkalisch ist, sofort reducirt zu resp. Kupferoxydul, metallischem Silber und Quecksilber. Die Lösung des Trioxynaphthalins in Kali oder Natronlauge absorhirt unter Braunfärbung und Bildung von Oxynaphthochinon Sauerstoff ebenso vollständig wie Pyrogallol. Gräbe und Ludwig bezeichnen den Körper daher als „Pyrogallussäure des Naphthalins“.

---

### Homologe des Naphthalins.

**Methylnaphthalin**,  $C_{10}H_7 \cdot CH_3$ . Dieser Kohlenwasserstoff existirt, wie die Monoderivate des Naphthalins überhaupt, in zwei isomeren Modificationen. Die darüber vorhandenen Angaben sind indessen zum Theil unvollständig, und überdies nicht frei von Widersprüchen, so daß es zweifelhaft erscheint, ob beide Modificationen schon im Zustande der Reinheit bekannt sind und welche Reaction die  $\alpha$ -Verbindung erzeugt, welche die  $\beta$ -Verbindung. Zuerst erhielten Fittig und Kemsen<sup>1)</sup> ein Methylnaphthalin auf synthetischem Wege, durch Einwirkung von Natrium auf Bromnaphthalin und Methyljodid. Das angewandte und damals allein bekannte Bromnaphthalin war durch directe Bromirung des Naphthalins erhalten. Das synthetische Methylnaphthalin ist ein bei  $-18^\circ$  nicht erstarrendes Del. Siedepunkt  $231$  bis  $232^\circ$ . Spec. Gew. bei  $11,5^\circ$   $1,0287$ . Im gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure löst es sich unter Bildung der Sulfosäure. Die Salze der letzteren krystallisiren schlecht. Das Bariumsalz  $(C_{11}H_9 \cdot SO_3)_2Ba$  ist ziemlich schwer löslich. — Brom und rauchende Salpetersäure wirken energisch ein, liefern aber gleichfalls keine krystallisirbaren Verbindungen. Verdünnte Salpetersäure wirkt theils nitrirend, theils oxydirend; charakteristische Reactionsproducte konnten nicht isolirt werden. Die Oxydationsmischung aus Kaliumdichromat und Schwefelsäure verbrennt den Kohlenwasserstoff zu  $CO_2$  und  $H_2O$ .

Ciamician<sup>2)</sup> fand Methylnaphthalin unter den Destillationsproducten von Colophonium mit Zinkstaub. Die physikalischen Eigenschaften stimmten mit denen des synthetischen Kohlenwasserstoffs überein; Siedepunkt  $230$  bis  $232^\circ$ . Das Methylnaphthalin aus Colophonium bildet mit Pikrinsäure eine Verbindung  $C_{11}H_{10} + C_6H_3(NO_2)_3O$ , welche aus warmem Alkohol in

---

<sup>1)</sup> Siebig's Annalen 155, 112. — <sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1878, 272.

blüschelförmig gruppirten, orangefarbenen, bei 116 bis 117° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Durch Oxydation mit concentrirter Salpetersäure wurde  $\beta$ - (350-) Naphthoësäure,  $C_{10}H_7 \cdot COOH$  (Schmelzpunkt 182°), erhalten.

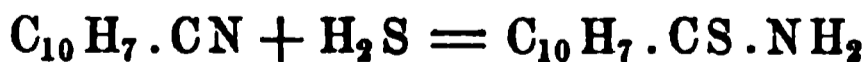
Endlich isolirte Reingruber<sup>1)</sup> durch sehr mühevollen Operationen aus dem Steinkohlentheer ein Methylnaphthalin in Form eines farblosen, schwach blau fluorescirenden Oeles, welches bei -18 bis -20° krystallinisch erstarrt und oberhalb dieser Temperatur wieder schmilzt. Siedepunkt 242 bis 243°. In Wasser unlöslich, mit Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig zc. mischbar; mit Wasserdämpfen flüchtig. Eine krystallinische Pikrinsäureverbindung konnte nicht erhalten werden. Die Sulfosäure wird durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf den Kohlenwasserstoff erhalten. Sie bildet ein in Krusten krystallisirendes wasserfreies Bariumsalz,  $(C_{11}H_9SO_3)_2Ba$ . Durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird der Kohlenwasserstoff verbrannt; auch mit Salpetersäure konnten keine bestimmten Oxydationsproducte erhalten werden.

Nach den physikalischen Eigenschaften scheinen das auf synthetischem Wege und das aus Colophonium erhaltene Methylnaphthalin identisch zu sein, während man das im Theer aufgefundene als die zweite Modification betrachten möchte. Nun entsteht aber der synthetische Kohlenwasserstoff aus dem längst bekannten ( $\alpha$ ) Bromnaphthalin, muß also wohl als  $\alpha$ -Methylnaphthalin angesehen werden; der aus dem Colophonium stammende Körper aber ist durch den Uebergang in  $\beta$ -Naphthoësäure als  $\beta$ -Verbindung gekennzeichnet. Hier liegt also ein Widerspruch vor, der durch die bis jetzt bekannten Thatsachen nicht gelöst werden kann. Sollte vielleicht das Bromirungsproduct des Naphthalins nicht einheitliche  $\alpha$ -Verbindung, sondern eine Mischung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung sein, und daher das Gleiche auch von dem synthetischen Methylnaphthalin gelten? So war das zuerst synthetisch dargestellte Paraxylol kein einheitliches Product, weil das zu seiner Darstellung benutzte, durch directe Bromirung des Toluols erhaltene Bromtoluol eine Mischung der Ortho- und Paraverbindung war.

Sollte diese Vermuthung sich bestätigen, so wäre wohl anzunehmen, daß der im Theer enthaltene Kohlenwasserstoff die  $\alpha$ -Verbindung ist, während bei der Destillation von Colophonium mit Zinkstaub die  $\beta$ -Verbindung entsteht.

$\alpha$ -Menaphthylamin,  $\alpha-C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . Diese Base erhielt A. W. Hofmann<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Thionaphthoësäureamid,  $C_{10}H_7 \cdot CS \cdot NH_2$ .

Zur Bereitung dieses Körpers bedarf man des Nitrils der  $\alpha$ -Naphthoësäure,  $C_{10}H_7 \cdot CN$ , welches man am leichtesten durch Destillation von  $\alpha$ -naphthalinsulfosaurem Natrium mit Cyankalium erhält<sup>3)</sup>. Dieses Nitril geht durch Behandeln mit Schwefelammonium in das Thioamid über<sup>4)</sup>:



<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 206, 367. — <sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 101. — <sup>3)</sup> Merz und Mühlhäuser, ibid. 1870, 709. — <sup>4)</sup> A. W. Hofmann, ibid. 1868, 38.

und letzteres wird durch Wasserstoff im *status nascenti* in Menaphthylamin übergeführt:



Die Base wird aus den Lösungen der Salze durch Natronlauge als Öl abgetrieben. Frisch destillirt ist sie farblos, wird aber bald gelb. Siedepunkt 290 bis 293°. Sie hat sehr kaustische Eigenschaften und zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an unter Bildung des äußerst schwer löslichen Carbonates.

Die Salze des Menaphthylamins sind durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Das Chlorhydrat,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl}$  bildet lange, schwer lösliche Nadeln; das Platinsalz,  $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$  ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag. — Auch das Sulfat und Nitrat sind schwer löslich, letzteres bildet salpeterähnliche Krystalle. — Mit Schwefelkohlenstoff in Berührung gebracht, erstarrt das Menaphthylamin zu einer weißen Krystallmasse; durch Behandlung mit alkoholischem Natron und Chloroform entsteht das furchtbar riechende Menaphthylcarbylamin.

**Aethylnaphthalin**,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , von Fittig und Remsen<sup>1)</sup> in analoger Weise wie Methylnaphthalin erhalten, nämlich durch Einwirkung von Natrium auf eine Mischung von Bromnaphthalin und Aethylbromid. Zur Trennung von beigemengtem Naphthalin kann nach Carnelutti<sup>2)</sup> die Destillation im Vacuum benutzt werden. Bei 7 bis 8 mm Quecksilberdruck geht auf dem Wasserbade reines Naphthalin über, während das Aethylnaphthalin zurückbleibt. Der reine Kohlenwasserstoff ist eine, bei  $-14^\circ$  nicht erstarrende Flüssigkeit, welche bei 257 bis 259° (Thermometer im Dampf) unter geringer Verharzung siedet; unzersezt destillirt es bei 100°, wenn der Druck auf 2 bis 3 mm Quecksilber vermindert wird. Spec. Gew. bei 10° 1,0184. Mit Pikrinsäure giebt es eine in feinen, citronengelben Nadelchen krystallisirende Verbindung, welche bei 98° schmilzt. — Mit Brom giebt es Tribromäthyl-naphthalin,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Br}_3$ ; weiße, aus Aether krystallisirbare, bei 127° schmelzende Nadeln.

**Aethylnaphthalinsulfosäure**,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  wird erhalten durch Auflösen des Kohlenwasserstoffs in schwach rauchender Schwefelsäure. Das Bariumsalz,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{11} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba}$ , krystallisirt nicht. — Das Kupfersalz,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{11} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$ , durch Zerlegung des Bariumsalzes mit Kupfersulfat erhalten, krystallisirt in kleinen, hellblaugrünen Blättchen, welche ziemlich leicht löslich sind.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich das Aethylnaphthalin ähnlich wie das synthetische Methylnaphthalin. In Bezug auf seine Constitution gilt, da es ganz ebenso dargestellt worden ist, dasselbe wie von dem letztgenannten Kohlenwasserstoff.

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 155, 118. — <sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1880, 1671.

Ein Methylnaphthalin, welches wie es scheint mit dem soeben beschriebenen isomer ist, stellte kürzlich Marchetti<sup>1)</sup> dar durch Einwirkung von Methylchlorid auf Naphthalin in Gegenwart von  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ . Aus dem Reactionproduct wird der Kohlenwasserstoff mittelst der bei  $71^\circ$  schmelzenden Pikrinsäureverbindung abgeschieden. Das so erhaltene Methylnaphthalin siedet bei  $251^\circ$ , hat bei  $0^\circ$  das spec. Gew. 1,0078; die Sulfosäure giebt ein krystallinisches Bleisalz.

Dimethylnaphthalin,  $(\alpha_1 - \alpha_2) \text{C}_{10} \text{H}_6 (\text{CH}_3)_2$ , erhielt Moro<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Natrium auf Methyljodid und  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  Dibromnaphthalin (Schmelzpunkt  $81^\circ$ ; erhalten durch Bromiren des Naphthalins). Cannizzaro und Carnelutti (l. c.) erhielten denselben Kohlenwasserstoff durch Glühen von Dimethylnaphthol,  $\text{C}_{10} \text{H}_5 (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$  mit Zinkstaub. (Das Dimethylnaphthol bildet sich beim Schmelzen von fantoniger und isofantoniger Säure mit Bariumhydroxyd<sup>3)</sup>.) Auch bei der Destillation der fantonigen Säure über Zinkpulver bildet sich eine gewisse Menge desselben Dimethylnaphthalins. — Das Dimethylnaphthalin ist eine bei  $262$  bis  $264^\circ$  siedende Flüssigkeit. Es bildet ein in orangefarbenen Nadeln krystallisirendes und bei  $139^\circ$  schmelzendes Pikrat. — Durch überschüssiges Brom wird es in das Tribrommethylnaphthalin,  $\text{C}_{12} \text{H}_9 \text{Br}_3$ , verwandelt, welches über  $228^\circ$  schmelzende Krystalle bildet.

Neuerdings haben Emmert und Reingruber<sup>4)</sup> nachgewiesen, daß die zwischen  $252$  und  $270^\circ$  siedenden Antheile des Steinkohlentheers verschiedene Dimethylnaphthaline enthalten, deren Trennung aber weder durch Darstellung der Pikrate, noch der Sulfosäuren oder der Bromderivate gelang. Aus einer bei  $264$  bis  $266^\circ$  siedenden Fraction konnte indessen eine bei  $118^\circ$  constant schmelzende Pikrinsäureverbindung isolirt werden. Das obige Dimethylnaphthalin ist in dem Gemenge in größerer Quantität nicht enthalten.

Amylnaphthalin,  $\text{C}_{10} \text{H}_7 \cdot \text{C}_5 \text{H}_{11}$ <sup>5)</sup> wurde synthetisch bereitet durch Einwirkung von Natrium auf  $\alpha$ -Bromnaphthalin und Amylbromid. Es siedet bei  $303^\circ$ , besitzt ein kleineres spec. Gew. als Wasser und bildet ein bei  $85$  bis  $90^\circ$  schmelzendes Pikrat. — Auch durch Reduction von Lapacinsäure mit Jodwasserstoff bildet sich ein Amylnaphthalin, welches von dem synthetischen verschieden sein soll, obwohl es den gleichen Siedepunkt besitzt.

1) Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1881, 2241; 1882, 251. — 2) Nach Mittheilung von Cannizzaro und Carnelutti, ibid. 1880, 1517. Giovannozzi hat ganz kürzlich (ibid. 1882, 1577) die Synthese wiederholt. — 3) Cannizzaro und Carnelutti, ibid. 1879, 1574. — 4) Liebig's Annalen 211, 365. — 5) Leone, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1882, 2236.

Anderer Kohlenwasserstoffderivate des Naphthalins<sup>1)</sup>.

Acenaphthen,  $C_{10}H_6$   $\begin{matrix} \diagup CH_2 \\ | \\ \diagdown CH_2 \end{matrix}$  wurde zuerst im Jahre 1866 von Ber-

thelot<sup>2)</sup> neben Styrol, Naphthalin und Anthracen erhalten beim Durchleiten von Benzoldampf und Aethylen durch ein glühendes Rohr. Auch beim Durchleiten von Aethylen oder Acetylen mit Naphthalindampf durch eine rothglühende Röhre bildet sich nach seiner Angabe Acenaphthen. — Fast gleichzeitig<sup>3)</sup> fand er es unter den flüchtigen Producten der Destillation des rohen Anthracens, resp. in den zwischen 260 und 340° destillirenden Antheilen des schweren Steinkohlentheeröls. — Ferner haben Berthelot und Barbé<sup>4)</sup> das Aethylnaphthalin in Acenaphthen verwandelt, und zwar auf zweierlei Art: 1) durch Leiten seiner Dämpfe durch eine hellrothglühende Porzellanröhre:



Gleichzeitig bildet sich viel Naphthalin. 2) Durch Behandeln des Aethylnaphthalins mit 2 Atomen Brom bei 180°, wobei sich die Verbindung  $C_{10}H_7 \cdot C_2H_4Br$  zu bilden scheint, und Zerlegen der letzteren mit alkoholischem Kali:



Genauer untersucht wurde das Acenaphthen von Behr und van Dorp<sup>5)</sup>, welche seine vortheilhafte Gewinnung aus dem Theeröl lehrten und seine Constitution feststellten. Nach ihren Erfahrungen macht das Acenaphthen einen wesentlichen Gemengtheil der flüssigen Producte aus, welche in großer Menge bei der Destillation des Steinkohlentheers behufs Anthracendarstellung gewonnen werden und zwischen Naphthalin und Anthracen sieden. Zu seiner Darstellung fractionirt man diese flüssigen Nebenproducte und sammelt das zwischen 265 bis 275° Uebergehende gesondert auf. Nach einigem Stehen krystallisirt das Acenaphthen in flachen Prismen heraus, welche mit Alkohol gewaschen und aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt werden. Es bildet dann mehr als zolllange weiße Nadeln (zuweilen auch Blätter), welche in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich sind. Schmelzpunkt 95°; Siedepunkt 277,5° (Thermometer im Dampf). Beim Erwärmen mit Kalium giebt es die Verbindung  $C_{12}H_9K$ .

Bisrat,  $C_{12}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$  bildet orangerothe, in Alkohol schwer lösliche Prismen. Es ist recht beständig. Schmelzpunkt 161 bis 162°.

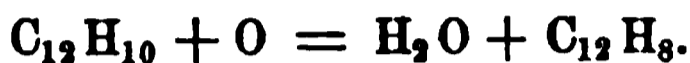
Das Acenaphthen wird durch Jod bei 100° in eine braune, klebrige, polymere Verbindung verwandelt. Beim Ueberleiten seiner Dämpfe über erhitztes Blei-

<sup>1)</sup> Im Folgenden sind noch einige Kohlenwasserstoffe der Naphthalinreihe besprochen, welche durch ihre Herkunft oder aus anderen Gründen ein directes oder indirectes technisches Interesse haben. — <sup>2)</sup> Jahresber. d. Chem. 1866, 544. — <sup>3)</sup> Ibid.; ferner daselbst 1867, 594. <sup>4)</sup> Liebig's Annalen 166, 135. — <sup>5)</sup> Ibid. 172, 263.

oxyd wird es in Wasserstoff und Acenaphthylen,  $C_{10}H_6 \cdot C_2H_2$  (s. u.), gespalten. — Durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird es in die zweibasische Naphtalsäure,  $C_{10}H_6(COOH)_2$ , verwandelt. — Mit Schwefelsäure bildet es eine Sulfosäure, deren Salze sehr leicht löslich sind. Mit Jodwasserstoffsäure auf  $280^\circ$  erhitzt, zerfällt es in Naphtalinhydrat,  $C_{10}H_{10}$  und Aethan.

Acenaphthylen (Acetylnaphtalin),  $C_{10}H_6$   $\begin{array}{l} \text{CH} \\ \parallel \\ \text{CH} \end{array}$  entsteht, wie bereits

angegeben, beim Ueberleiten der Dämpfe des Acenaphthens über erhitztes Bleioxyd <sup>1)</sup>:



Es bildet, aus Alkohol krystallisirt, große gelbliche Tafeln. Schmelzpunkt  $92$  bis  $93^\circ$ . Es siedet unter partieller Zersetzung zwischen  $265$  und  $275^\circ$ . In Alkohol, Aether, Benzol ist es sehr leicht löslich. Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydiren es, ebenso wie Acenaphthen, zu Naphtalsäure. Durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird es leicht in Acenaphthen zurückverwandelt. In Benzol gelöst und dem Sonnenlichte ausgesetzt scheint es sich in eine bei  $226^\circ$  schmelzende polymere Modification zu verwandeln. — Mit Pikrinsäure bildet es eine in gelben Nadeln krystallisirende und bei  $201$  bis  $202^\circ$  schmelzende, in kaltem Alkohol sehr schwer lösliche Verbindung,  $C_{12}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ . — Mit Brom verbindet es sich direct zu  $C_{12}H_8Br_2$ .

Phenylnaphtalin,  $C_{10}H_7 \cdot C_6H_5$  wurde von Watson Smith <sup>2)</sup> erhalten durch Ueberleiten der Dämpfe von Brombenzol und überschüssigem Naphtalin über erhitzten Natronkalk. Gleichzeitig bildet sich Diphenyl und  $\beta$ - $\beta$ -Dinaphthyl. Es wird durch Fractioniren und Behandeln mit kochendem verdünntem Weingeist, welcher das Dinaphthyl zurückläßt, gereinigt. Schließlich kann es sublimirt werden. Es bildet dann farblose, durchsichtige Blättchen, die eine blaue Fluorescenz zeigen und deren Dämpfe einen pomeranzähnlichen Geruch besitzen. Schmelzpunkt  $95$  bis  $96^\circ$  (corr.). In heißem Alkohol ist es leicht löslich.

W. Smith hält es für wahrscheinlich, daß der von ihm entdeckte Kohlenwasserstoff das  $\beta$ - $C_{10}H_7 \cdot C_6H_5$  ist.

Die isomere Modification des Phenylnaphtalins scheint sich zu bilden beim Glühen von Chrysochinon mit Natronkalk <sup>3)</sup>. Wenigstens entsteht dabei ein Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{12}$ , dessen Constitution aber noch nicht festgestellt ist. Derselbe bildet, aus Alkohol krystallisirt, farblose Blättchen, welche in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und siedendem Alkohol sehr leicht löslich sind. Schmelzpunkt  $104$  bis  $105^\circ$ ; Siedepunkt oberhalb  $340^\circ$ . — Mit rauchender Salpetersäure giebt es ein Hexanitroderivat,  $C_{16}H_6(NO_2)_6$ . Mit Pikrinsäure bildet es eine in Benzol sehr leicht lösliche Verbindung.

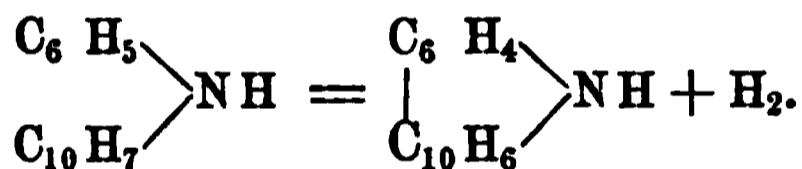
<sup>1)</sup> Behr und van Dorp, Liebig's Annalen 172, 276; Blumenthal, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1874, 1092. — <sup>2)</sup> Ibid. 1879, 1397, 2050. — <sup>3)</sup> Gräbe, ibid. 1873, 66; 1874, 782; E. Schmidt, Journ. pr. Chem. [2] 9, 285.

Imidophenyl-naphthalin,  $\beta$ -Phenyl-naphthylcarbazol,

$$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{array} \rangle \text{NH.}$$
 Dieser Körper wurde von Brund in den Destillationsrückständen des Rohanthracens entdeckt und von ihm in Gemeinschaft mit Bischer schon einer vorläufigen Untersuchung unterworfen. Eingehender wurde er dann von Gräbe und Rnecht<sup>1)</sup> untersucht, welche seine Zusammensetzung und chemische Natur feststellten, seine Synthese ausführten und eine Anzahl von Derivaten darstellten. Es ergab sich dabei die vollkommenste Analogie mit dem gewöhnlichen Carbazol (S. 587).

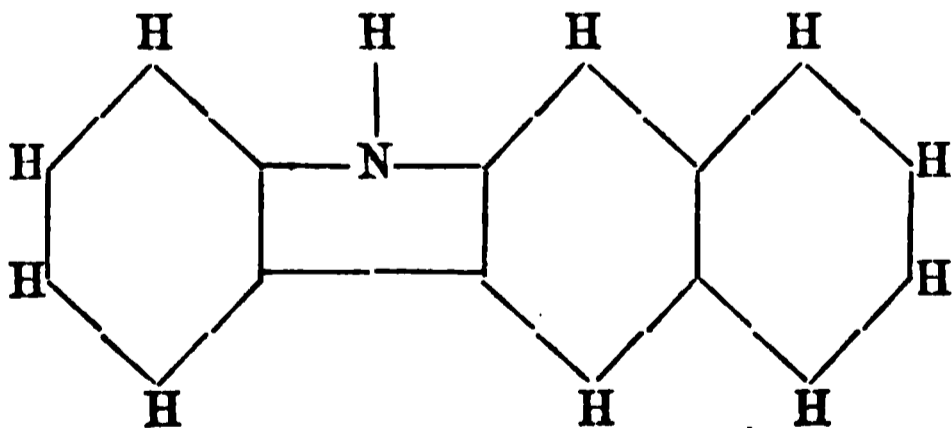
Das Rohanthracen enthält etwa 2 bis 3 Proc. Phenyl-naphthylcarbazol; Gräbe vermuthet aber, daß es in noch größerer Menge in dem Pech enthalten sei, welches nach dem Abdestilliren des Anthracens zurückbleibt. Zu seiner Darstellung werden die Destillationsrückstände des Rohanthracens sublimirt, wodurch das rohe Phenyl-naphthylcarbazol zunächst in gelblich grünen Blättern erhalten wird. Zur Reinigung wird es mit siedendem Eisessig oder Theerölen (Siedepunkt über 100°) zweimal ausgekocht, wodurch neben Anthracen noch andere über 400° siedende Kohlenwasserstoffe in Lösung gehen. Das zurückgebliebene Carbazol wird dann aus siedendem Anilin umkrystallisirt und die Krystalle schließlich noch mit Alkohol gewaschen.

Die Synthese des Phenyl-naphthylcarbazols wurde in völlig analoger Weise bewirkt, wie die des Carbazols, nämlich indem man die Dämpfe des  $\beta$ -Phenyl-naphthylamins durch eine glühende Röhre leitete:



Auch die Nebenproducte dieser Reaction entsprechen völlig den bei der Synthese des Carbazols beobachteten: es wurde die Bildung von Kohlenwasserstoffen, von Anilin und Naphthylamin constatirt.

Als wahrscheinlichsten Ausdruck für die Constitution des Phenyl-naphthylcarbazols stellt Gräbe die folgende Formel auf:



Das durch Krystallisation oder Sublimation gereinigte Phenyl-naphthylcarbazol besitzt immer eine grünlichgelbe oder goldgelbe Farbe. Diese ist aber der Verbindung nicht eigenthümlich, sondern rührt von Spuren einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung her. Sie kann auf verschiedene Weise zerstört

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1879, 341; Liebig's Annalen 202, 1.

werden. Schmilzt man das Carbazol einige Zeit mit Alkali und behandelt dann die Schmelze mit heißem Wasser, so erhält man einen farblosen Rückstand, der beim Krystallisiren aus Anilin farblose Blättchen liefert, die aber im übrigen alle Eigenschaften sowie auch die Zusammensetzung des ursprünglichen Körpers besitzen. Auch durch Ueberführen in das Acetylderivat (s. u.) und Zersetzung des letzteren wird die Verbindung farblos erhalten. Ferner wird die gelbe Farbe durch Erwärmen mit Schwefelsäure fortgenommen, wobei aber ein Theil des Carbazols selbst angegriffen wird. Endlich wird der Körper durch das Sonnenlicht gebleicht, wenn man eine gesättigte Lösung in siedendem Toluol einen Tag lang der directen Strahlung aussetzt.

Das Phenyl-naphthylcarbazol sublimirt leicht in Blättchen. Es schmilzt bei  $330^{\circ}$  und siedet bei ungefähr  $450^{\circ}$  (in jedem Fall höher als Schwefel). Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich: 100 Thle. siedender Alkohol lösen nur 0,25 Thle.; 100 Thle. Toluol bei  $100^{\circ}$  0,4 bis 0,5 Thle. Auch siedendes Benzol und Eisessig löst nur wenig; siedendes Anilin dagegen ziemlich reichlich. Die Lösungen der farblosen Verbindung haben eine intensiv blaue Fluorescenz, welche bei den gelblich gefärbten in eine grüne übergeht.

Kalte chemisch reine Schwefelsäure löst die Verbindung mit gelber Farbe; die geringsten Mengen von salpetriger oder Salpetersäure genügen, um die Lösung bräunlich grün zu färben.

Das Phenyl-naphthylcarbazol hat ebensowenig wie das gewöhnliche Carbazol basische Eigenschaften; dagegen bildet es, wie dieses, beim Zusammenschmelzen mit Alkali eine nicht flüchtige Verbindung, welche durch Wasser zersetzt wird.

Auch mit Pikrinsäure bildet es eine, freilich sehr unbeständige Verbindung. Bei Gegenwart dieses Körpers löst es sich in Alkohol reichlich mit rothbrauner Farbe. Aber beim Erkalten oder Verdunsten der Lösung erhält man wieder das unverbundene Carbazol. — Gegen Essigsäureanhydrid sowie Jodwasserstoff und Phosphor verhält sich das Phenyl-naphthylcarbazol ähnlich dem gewöhnlichen Carbazol (s. u.); auch seine Nitroderivate sind insofern den nitrirten Carbazolen analog, als sie sich mit Kaliumhydroxyd verbinden. — Durch Schwefelsäure wird es bei  $100^{\circ}$  in eine Sulfosäure verwandelt. Chlor wirkt energisch substituierend. — Gegen Oxydationsmittel zeigt es ein von dem des gewöhnlichen Carbazols abweichendes Verhalten (s. u.).



durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen des Carbazols mit etwa 5 Thln. Essigsäureanhydrid auf  $230$  bis  $240^{\circ}$ . Krystallisirt aus heißem Alkohol in farblosen Prismen. Schmelzpunkt  $121^{\circ}$ . Seine Lösungen besitzen blaue Fluorescenz. Die alkoholische Lösung wird durch Natronlauge schon in der Kälte zersetzt.

Nitrosamin,  $\text{C}_{16} \text{H}_{10} \text{N}(\text{NO})$ , erhalten durch allmähliches Eintragen von 6 bis 8 g Kaliumnitrit in ein Gemisch von 2 g Phenyl-naphthylcarbazol, 60 g Aether und 60 g Essigsäure (50 Proc.). Die Mischung wird an einem mäßig warmen Ort in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben sich selbst



überlassen. Nach vier Tagen hat sich alles Carbazol gelöst. Es werden noch 20 g Eisessig und 2 g Kaliumnitrit zugefügt, die Flüssigkeit noch einen Tag stehen gelassen, worauf die ätherische Lösung abgehoben und verdampft wird. Die zurückbleibende Nitrosoverbindung wird dann noch aus Aether umkrystallisirt<sup>1)</sup>.

Die Nitrosoverbindung des Phenyl-naphthylcarbazols bildet röthlich gefärbte prismatische Krystalle, welche sich leicht in Aether und Benzol, ziemlich in heißem Alkohol, nicht in Wasser lösen. Schmelzpunkt 240°. — In Schwefelsäure löst sie sich mit prachtvoll rothvioletter Farbe, welche beim Erwärmen in Dunkelbraun übergeht.

Phenyl-naphthylcarbazolin,  $C_{16}H_{15}N$ . Wird das Phenyl-naphthylcarbazol mit Jodwasserstoff und Phosphor erhitzt, so nimmt es vier Atome Wasserstoff auf, während das Diphenylcarbazol sich bei gleicher Behandlung mit sechs Atomen Wasserstoff verbindet. 4 g Phenyl-naphthylcarbazol werden mit  $\frac{3}{4}$  g amorphem Phosphor und 6 bis 7 g Jodwasserstoff (Siedepunkt 127°) 5 bis 6 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt (weder höher noch tiefer). Es bildet sich viel Phosphorwasserstoff. Das Reactionsproduct ist eine harzige Masse, welche zerrieben und wiederholt mit lauwarmem Wasser ausgezogen wird. Die wässrige Lösung wird mit Ammoniak gefällt und die ausgeschiedene Base in Alkohol gelöst. Sie krystallisirt schwierig; beim Verdampfen der alkoholischen Lösung bleibt sie als Syrup zurück, aus dem sich erst nach mehrtägigem Stehen Nadeln ausscheiden.

Das Phenyl-naphthylcarbazolin ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Es hat nur schwach basische Eigenschaften: In Salzsäure löst es sich, aber das Chlorhydrat wird schon durch Kochen der Lösung zersetzt. Auch das Platindoppelsalz, ein orangegelber Niederschlag, ist sehr unbeständig.

Das Jodhydrat,  $C_{16}H_{15}N.HJ$  bildet lange, farblose, nadelförmige Krystalle. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, leicht in Alkohol, kaum in Aether.

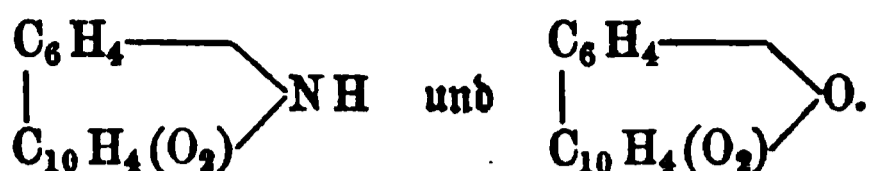
Eisenchlorid färbt die kalte Lösung des Chlorhydrates gelblich und erzeugt nach und nach einen gelblichweißen Niederschlag, der beim Erwärmen schmutzig wird. Durch Kaliumpermanganat wird die Base zu Phtalsäure oxydirt.

Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert das Phenyl-naphthylcarbazol neben Phtalsäure zwei chinonartige Verbindungen:



Da das Diphenylcarbazol unter gleichen Umständen kein Chinon liefert, und da Naphthalin im Allgemeinen leichter Chinon bildet als Benzol, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die Chinongruppe bei der Oxydation des Phenyl-naphthylcarbazols in den Naphthalinrest eintritt, wonach den beiden Oxydationsproducten folgende Formeln zukämen:

<sup>1)</sup> Aus dem gewöhnlichen Carbazol wird in gleicher Weise eine Nitrosoverbindung  $C_{12}H_8N.NO$  erhalten, welche zolllange goldglänzende, flache, bei 82° schmelzende Nadeln bildet. Beidler, Liebig's Annalen 191, 305.



Die Oxidation haben Gräbe und Necht in folgender Weise ausgeführt: 1 Thl. Phenyl-naphthylcarbazol wurde in 8 bis 10 Thle. kalte concentrirte Schwefelsäure eingetragen und durch Zerreiben so vollständig wie möglich darin gelöst. Dann wurden etwa 125 Thle. Wasser zugesetzt. Das Carbazol schied sich fein vertheilt und leicht angreifbar aus. Die Flüssigkeit wurde nun auf 60 bis 70° erwärmt und darauf 4 bis 5 Thle. Kaliumdichromat, in heißem Wasser gelöst, hinzugegeben. Man vermeidet durch allmähliches Eintragen allzuheftige Einwirkung. Schließlich kocht man noch eine Stunde. Das Carbazol verwandelt sich in eine gelbbraune Masse, welche durch Filtration von der grünen Chromlösung getrennt wird. Sie enthält, neben etwas unverändertem Carbazol, die beiden Chinone und wird zur Trennung derselben mit verdünnter Sodaauslösung erwärmt. Das stickstoffhaltige Chinon bleibt ungelöst, das stickstofffreie löst sich auf. Aus dem Rückstande wird das erstere durch Sublimation gewonnen; das letztere wird aus der alkalischen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure ausgeschieden. — Bei heftigem Verlauf der Reaction und Anwendung einer größeren Menge Kaliumdichromat scheint sich das stickstofffreie Chinon am reichlichsten zu bilden.

Chinon,  $\text{C}_{16}\text{H}_8(\text{O}_2)\text{NH}$ . Die durch Sublimation erhaltenen Krystalle werden aus Eisessig umkrystallisirt. Sie schmelzen bei 307° und sublimiren in röthlichen oder gelbrothen Nadeln, welche dem sublimirten Alizarin gleichen. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, in Essigäther und Benzol, wenig in Alkohol, nicht in Schwefelkohlenstoff. Keine concentrirte Schwefelsäure löst das Chinon mit prachtvoll rothvioletter Farbe; Wasser fällt es wieder aus. In kohlensauren Alkalien löst es sich nicht, wohl aber in ätzenden Alkalien unter Bildung einer rothen Flüssigkeit, aus der Salzsäure das Chinon wieder niederschlägt. Durch Zinkstaub werden die alkalischen Lösungen in der für die Chinone charakteristischen Weise verändert: die Farbe wird beim Erwärmen zuerst bräunlich, dann gelb; der Sauerstoff der Luft stellt die ursprüngliche Farbe wieder her. Durch Glühen mit Zinkstaub wird das Chinon in Phenyl-naphthylcarbazol zurückverwandelt. — Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt es rasch unter reichlicher Bildung von Phthalsäure.

Chinon,  $\text{C}_{16}\text{H}_8(\text{O}_2)\text{O}$ . Die durch Umkrystallisation aus Benzol gereinigte Verbindung bildet rothgelbe Prismen, welche sehr hoch schmelzen und nicht gut sublimirt werden können. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol. Sowohl in ätzenden als kohlensauren Alkalien löst es sich mit rother Farbe; Kohlensäure fällt es wieder aus.

Mit Zinkstaub erhitzt giebt es Phenyl-naphthyl-oxynb,  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O}.$

Blättchen. Schmelzpunkt bei ca. 300°. (Eine isomere  $\alpha$ -Verbindung schmilzt bei 150°.)



entsteht durch Erwärmen von 140 Thln. Naphtalin, 100 Thln. Benzylchlorid und 20 Thln. Zinkstaub:



Die heftige Reaction wird durch Eintauchen des Gefäßes in Wasser regulirt. Das Product wird destillirt, das zum Theil feste Destillat abgepreßt und aus Aether-Alkohol umkrystallisirt. Der so gereinigte Kohlenwasserstoff bildet farblose, klinorhombische Prismen, welche nach Froté bei 64°, nach Miquel (der den Körper genauer untersuchte) bei 58,6° schmelzen und zwischen 330 und 340° sieden. Spec. Gew. bei 17° 1,166. Der Körper ist in 30 Thln. kochendem Alkohol und 2 Thln. Aether löslich, ferner in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Toluol, Petroleum. Das Naphtylphenylmethan bildet mit Pikrinsäure eine über 100° unter Zersetzung schmelzende Verbindung. Durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstoff giebt es ein Monobromderivat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{Br}$ , mit rauchender Salpetersäure ein Trinitroderivat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}(\text{NO}_2)_3$ , das sich aus einem Gemisch von Aether und Essigsäure amorph abscheidet.

Naphtylphenylmethansulfosäure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}(\text{SO}_3\text{H})$  wird aus dem Kohlenwasserstoff durch Einwirkung einer Mischung von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure gebildet und mittelst des Bleisalzes gereinigt (? s. d. Folg.). Die Säure, sowie das Kupfer, Silber- und Bleisalz krystallisiren nicht. Das Kaliumsalz,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13} \cdot \text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln.



wurde dargestellt durch Erhitzen von Benzyl-naphtylketon,  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{C}_{10}\text{H}_7$  (erhalten aus Phenylessigsäurechlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{COCl}$  und Naphtalin durch Einwirkung von Aluminiumchlorid) mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 150 bis 160°. Es ist noch nicht im reinen Zustande isolirt worden. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr giebt es Chrysen (s. w. u.).

Pyren,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ , wahrscheinlich Phenylennaphtalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_4$ . Mit dem Namen Pyren bezeichnete zuerst Laurent <sup>3)</sup> eine Substanz, welche er bei der Darstellung des Chrysens (s. u.) als einen in Aether leichter löslichen Begleiter des letzteren erhalten hätte und welcher er die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$  ertheilte.

<sup>1)</sup> Froté, Jahresber. d. Chem. 1873, 390. Miquel, ibid. 1876, 422. —

<sup>2)</sup> Gräbe und Bungener, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1879, 1078. —

<sup>3)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. [4] 66, 136; Gmelin-Kraut, Handbuch d. organ. Chem. IV, 1174.

Später stieß *Gräbe*<sup>1)</sup> bei einer in Gemeinschaft mit *Liebermann* begonnenen Untersuchung eines industriellen Theerproductes auf denselben Körper. Der gereinigte Kohlenwasserstoff zeigte aber nicht die von *Laurent* auf Grund einer mangelhaften Analyse angenommene Zusammensetzung, sondern die der Formel  $C_{16}H_{10}$  entsprechende. *Laurent's* Pyren erklärte *Gräbe* für ein Gemenge, welches neben Chrysen und anderen Körpern den Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{10}$  als Hauptbestandtheil enthielt. Den Namen Pyren behielt er für den von ihm zuerst rein dargestellten Körper bei. — Das Pyren wurde ferner von *Goldschmidt*<sup>2)</sup> im „Stupp“ aufgefunden, einer bei der Destillation der bituminösen Quecksilbererze in *Idria* gewonnenen Masse, welche sich neben Quecksilber in den Condensationskammern absetzt. Das mechanisch von dem Metall befreite Product wird zur Gewinnung des noch darin enthaltenen Quecksilbers noch einmal in die Muffelöfen gebracht. Alsdann finden sich in den Kammern neben staubförmigem Stupp auch Klumpen einer zähen, schmierigen Masse, das „Stupp-fett“, welches nach *Goldschmidt's* Untersuchung ungefähr enthält:

45,0	Proc.	Phenanthren,
20,0	„	Pyren,
12,0	„	Fluoranthren ( <i>Idryl</i> ),
3,0	„	Naphthalin,
0,5	„	Diphenyl,
0,1	„	Anthracen,
0,1	„	Chrysen,
0,005	„	Methylnaphthalin,
0,003	„	Acenaphthen,
0,003	„	Aethylnaphthalin,
0,3	„	Diphenylenoxyd,
0,003	„	Chinolin,
0,5	„	Mineralbestandtheile.

Zur Gewinnung des Pyrens dienten *Gräbe* die zuletzt übergehenden festen Antheile von der Destillation der Steinkohlen bis auf Coaks, welche neben Pyren auch bedeutende Mengen von Chrysen enthalten. Sie werden zunächst mit Schwefelkohlenstoff behandelt, wobei das Chrysen größtentheils zurückbleibt, während das Pyren in Lösung geht. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit warmem Alkohol ausgezogen und die erkaltete filtrirte Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure gemischt, so lange noch ein rother krystallinischer Niederschlag entsteht. Die so gefällte Pikrinsäureverbindung wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und durch Erwärmen mit Ammoniak zersetzt. Der ausgeschiedene, mit Wasser gewaschene Kohlenwasserstoff wird aus Alkohol umkrystallisirt; um ihn aber völlig rein zu erhalten, muß er von Neuem in die Pikrinsäureverbindung übergeführt, diese umkrystal-

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1870, 152, 742; *Liebermann's* Annalen 158, 285. — <sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1877, 2022; 1881, 682. Monatshefte f. Chem. 2, 1.

lisirt und dies Verfahren wenn nöthig mehrmals wiederholt werden. Andernfalls haften ihm nach Erfahrungen von Fittig und Gebhard<sup>1)</sup> kleine Mengen Fluoranthren, welches in demselben Rohmaterial vorkommt, hartnäckig an.

Das Pyren krystallisirt aus heißem Alkohol, worin es ziemlich reichlich löslich ist, in anthracenähnlichen Blättchen. Sehr häufig haftet ihm eine gelbliche Färbung an, welche sich durch Bleichen einer Benzollösung des Kohlenwasserstoffs im Sonnenlichte zerstören läßt. — In Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist das Pyren sehr leicht löslich: 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 16° 1,37 Thle., bei Siedhitze 3,08 Thle.; 100 Thle. Toluol bei 18° 16,54 Thle.<sup>2)</sup>; aus Benzol und Aether oder bei langsamem Krystallisiren aus Alkohol wird es in ziemlich großen monoklinen Tafeln erhalten. Schmelzpunkt 148 bis 149°<sup>3)</sup>. Es sublimirt schwierig in kleinen Tafeln und destillirt weit über 360°.

Durch Einwirkung selbst sehr verdünnter Salpetersäure wird das Pyren nitriert, nicht oxydirt; durch Chromsäure wird es in ein Chinon übergeführt. Jodwasserstoff erzeugt Hydroverbindungen, Brom Substitutions- und Additionsproducte, Schwefelsäure wirkt sulfurirend. Natriumamalgam ist ohne Einwirkung auf Pyren.

Pyren-Pikrinsäure,  $C_{16}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH$ , krystallisirt aus Aether, Benzol, heißem Alkohol und anderen Lösungsmitteln in langen, glänzenden, rothen Nadeln. Schmelzpunkt 222°<sup>4)</sup>. In kaltem Alkohol sehr wenig löslich, ziemlich reichlich in Schwefelkohlenstoff und Aether, sehr leicht in Benzol. Heißes Wasser zerlegt sie langsam, Alkalien rasch. Mit wässrigem Alkohol kann sie ohne Zersetzung gekocht werden.

Pyrenhexahydrit,  $C_{16}H_{16}$ , erhalten durch Erhitzen von Pyren mit viel Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und etwas Phosphor auf 200°. Es entsteht ein Gemisch von Hydriren, aus dem das obige durch häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol isolirt werden kann. Säulen oder Nadeln, welche in Aether, Benzol und siedendem Alkohol sehr leicht, in kaltem Alkohol etwas weniger leicht löslich sind. Schmelzpunkt 127°. Die alkoholische Lösung bildet mit Pikrinsäure keine Verbindung; beim Durchleiten des Kohlenwasserstoffs durch ein glühendes Rohr entsteht wieder Pyren.

Dibrompyrenbromid,  $C_{16}H_8Br_4$  oder  $C_{16}H_8Br_2 \cdot Br_2$ , entsteht, wenn man Pyren unter einer Glocke der Einwirkung von Bromdämpfen aussetzt. Es ist in Aether, Alkohol und Benzol fast unlöslich; ziemlich löslich in Anilin und Nitrobenzol. Aus letzterem krystallisirt es in gelblichen Nadeln.

Tribrompyren,  $C_{16}H_7Br_3$ , scheidet sich ab, wenn Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Pyren einwirkt. Es ist in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich und gleicht im Uebrigen hinsichtlich der Löslichkeitsverhältnisse dem vorigen.

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1877, 2141. — <sup>2)</sup> Bechi, ibid. 1879, 978. — <sup>3)</sup> Ding, ibid. 1877, 2143. — <sup>4)</sup> Ding, l. c.

Nitropyren,  $C_{16}H_9 \cdot NO_2$ , bildet sich, wenn Pyren mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wird. Auch durch Einwirkung von salpetriger Säure (wässriges Kaliumnitrit und Schwefelsäure) auf eine ätherische Pyrenlösung kann es bereitet werden <sup>1)</sup>. Es löst sich wenig in kaltem Alkohol, reichlicher in heißem, woraus es in gelben Nadeln oder Säulen krystallisirt. In Aether und Benzol leicht löslich. Schmelzpunkt  $150^{\circ}$  <sup>2)</sup>.

Dinitropyren,  $C_{16}H_8(NO_2)_2$ , entsteht durch Kochen von Pyren mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,45. Durch Auswaschen mit heißem Alkohol und Umkrystallisiren aus Eisessig wird es gereinigt. Feine gelbe Nadeln, die sich über  $150^{\circ}$  zersetzen und in Alkohol, Aether, Benzol wenig löslich sind.

Tetranitropyren,  $C_{16}H_6(NO_2)_4$  wird erhalten durch längeres Kochen von Pyren mit Salpetersäure, spec. Gew. 1,5. Glänzende gelbe Blättchen oder Nadeln, kaum löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether, Benzol und kaltem Eisessig, etwas mehr in siedendem. Schmelzpunkt etwas über  $300^{\circ}$ .

Amidopyren,  $C_{16}H_9 \cdot NH_2$ , erhalten durch Kochen von Nitropyren mit Zinn und Salzsäure <sup>3)</sup>. Krystallisirt aus wässrigem Alkohol in glänzenden quadratischen Blättchen, die sich auf dem Filter zu broncefarbigen, metallglänzenden Häuten zusammenlegen. Schmelzpunkt  $116^{\circ}$ . Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol. Die Lösungen der Base in Alkohol, sowie die wässrigen Lösungen der Salze zeigen blaue Fluorescenz; die des Chlorhydrates färbt Fichtenholzspäne intensiv roth.

Chlorhydrat,  $C_{16}H_9 \cdot NH_2 \cdot HCl$  krystallisirt in Nadeln. — Sulfat,  $(C_{16}H_9 \cdot NH_2)_2 H_2SO_4$  (bei  $100^{\circ}$  getrocknet). Hellgrünes, aus mikroskopischen Blättchen bestehendes Pulver.

Pyrenchinon,  $C_{16}H_8O_2$ . Das Pyren läßt sich nur schwer oxydiren; man muß es in heißem Eisessig lösen und in die Lösung feste Chromsäure eintragen. Nach Beendigung der Reaction wird das gebildete Chinon mit Wasser gefällt und aus Eisessig umkrystallisirt, wobei es in rothen Nadeln oder Säulen erhalten wird. In Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff ist es sehr wenig löslich, ziemlich leicht in heißem Eisessig und sehr leicht in Nitrobenzol. Es sublimirt unter partieller Zersetzung in rothen Nadeln. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe. Durch glühenden Zinkstaub wird es zu Pyren reducirt. Beim Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge geht es mit rother Farbe in Lösung, scheidet sich aber beim Stehen an der Luft wieder aus.

Chryson,  $C_{18}H_{12}$ , wahrscheinlich  $\begin{array}{c} C_6H_4 - CH \\ | \quad \quad \quad || \\ C_{10}H_6 - CH \end{array}$ . Auch das Chrysen ist schon seit früheren Zeiten bekannt. Wenigstens scheint es bei verschiedenen

<sup>1)</sup> Goldschmiedt, Monatshefte f. Chem. 2, 580. — <sup>2)</sup> Hinz, l. c. — <sup>3)</sup> Goldschmiedt, l. c.

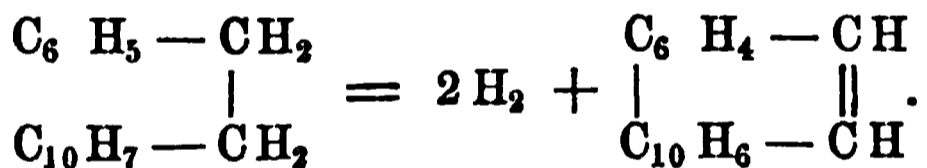
Reactionen zu entstehen, welche von älteren Chemikern studirt wurden: so bei der trockenen Destillation des Bernsteins<sup>1)</sup> und bei der von Fetten und Oelen; vor allem aber ist es ein Product der Steinkohlendestillation und findet sich in den am höchsten siedenden Antheilen des Theers<sup>2)</sup>. Es findet sich ferner in nicht unbeträchtlicher Menge im Braunkohlentheer<sup>3)</sup>, dagegen nur in sehr geringer Quantität im „Stuppfett“<sup>4)</sup>. — Die Synthese des Chrysens wurde von Gräbe und Bungener<sup>5)</sup> ausgeführt, und zwar durch Leiten der

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 - \text{CH}_2 \end{array}$$

Dämpfe des Naphthylphenyläthans, durch ein glühendes Rohr. —

Endlich giebt Berthelot<sup>6)</sup> an, beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes Rohr, neben Diphenyl, Chrysen erhalten zu haben; dies ist aber in Anbetracht des von ihm an seinem Kohlenwasserstoff beobachteten Schmelzpunktes (200°) vorläufig nicht als festgestellt zu betrachten. Auch konnte Schulz<sup>7)</sup> die Angabe Berthelot's nicht bestätigen, sondern constatirte als Product der Reaction das bei 205° schmelzende Paradiphenylbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

Die Zusammensetzung des Chrysens wurde von Laurent und Williams ermittelt. Ersterer ertheilte ihm auf Grund seiner Analysen die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_8$ , welche das Mengenverhältniß zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff in der That richtig ausdrückt. Aber Galletly<sup>8)</sup> stellte die Pikrinsäureverbindung dar und folgerte aus ihrer Zusammensetzung, daß die Laurent'sche Formel mit 1,5 zu multipliciren, die wahre Molekularformel des Chrysens also  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$  sei; eine Ansicht, welche durch spätere Untersuchungen, und besonders die Bestimmung der Dampfdichte<sup>9)</sup> bestätigt worden ist. — Aus der Synthese des Chrysens ergibt sich ferner mit Wahrscheinlichkeit die obige Constitutionsformel:



Zur Darstellung des Chrysens kann dasselbe Product der Theerdestillation benutzt werden, welches auch für die Gewinnung des Pyrens dient (s. o.). Wie schon unter Pyren bemerkt, werden die beiden Kohlenwasserstoffe durch Schwefelkohlenstoff getrennt, in dem sich das Pyren leicht auflöst, während das Chrysen größtentheils zurückbleibt. Es wird durch Umkrystallisiren aus bei etwa 150° siedenden Benzolkohlenwasserstoffen gereinigt. Es hat dann noch eine ihm hartnäckig anhaftende gelbe Farbe, welche aber durch Kochen mit Alkohol und etwas Salpetersäure oder auch durch Erhitzen mit Jodwasserstoff-

1) Bogel, Robiquet und Colin, Pelletier und Walter s. Gmelin's Kraut, Organ. Chem. IV, 473. — 2) Laurent, Ann. chim. phys. [2] 66, 136; Williams, Journ. prakt. Chem. 67, 248; Jahresber. d. Chem. 1855, 633. — 3) Adler, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1879, 1889. — 4) Goldschmidt, s. o. Pyren. — 5) Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1879, 1078. — 6) Jahresber. d. Chem. 1866, 541. — 7) Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1873, 415. — 8) Jahresber. d. Chem. 1864, 532. — 9) Necht, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1877, 2074.

säure und rothem Phosphor entfernt wird. Auch das bei der Darstellung des Chrysochinons (s. u.) zurückbleibende Chrysen ist sehr rein und weiß <sup>1)</sup>.

Das Chrysen ist in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig sehr wenig löslich, etwas mehr in Schwefelkohlenstoff. In der Hitze löst es sich reichlich in Alkohol, Eisessig, hochsiedenden Steinkohlentheerölen und fällt beim Erkalten in glänzenden Krystallschuppen oder farblosen Täfelchen heraus; die Krystalle wurden von Hahn <sup>2)</sup> gemessen; sie gehören dem rhombischen System an. [100 Thle. Alkohol lösen bei 16° 0,097 Thle., beim Siedepunkt 0,17 Thle.; 100 Thle. Toluol bei 18° 0,24 Thle., bei 100° 5,39 Thle. Chrysen <sup>3)</sup>.] Schmelzpunkt 250°. Es sublimirt ähnlich wie Anthracen. Der Siedepunkt liegt weit über dem des Quecksilbers. Das Chrysen besitzt eine intensiv rothviolette Fluorescenz. — In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich wenig, beim Erhitzen reichlich unter Bildung von Sulfosäuren. Chlor wirkt in der Kälte wenig ein; bei höherer Temperatur findet Substitution statt. Brom in Schwefelkohlenstoff bildet gebromtes Chrysen. Gewöhnliche Salpetersäure wirkt auch beim Kochen wenig ein, rauchende erzeugt eine gelbe Nitroverbindung. Chromsäure oxydirt es zu Chrysochinon. Bei fortgesetzter Einwirkung scheint ein zweites Chinon zu entstehen; schließlich wird Phthalsäure gebildet. Natriumamalgam ist ohne Wirkung; auch Jodwasserstoff und Phosphor bewirken bei 200° keine Reduction. — Das Chrysen bildet eine charakteristische Verbindung mit Pikrinsäure und dergleichen eine mit Dinitroanthrachinon.

Pikrinsäure-Chrysen,  $C_{18}H_{12} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , wird erhalten durch Vermischen von Chrysen- und Pikrinsäurelösung in Benzol. Sie krystallisirt aus der heißen Auflösung in oft  $\frac{1}{2}$  Zoll langen, röthlichbraunen Nadeln. Schon durch kalten Alkohol wird sie zersezt unter Beibehaltung der Form (Pseudomorphose), ist aber in Gegenwart von alkoholischer Pikrinsäure beständig.

Dinitroanthrachinon-Chrysen,  $C_{18}H_{12} \cdot C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$  erhielt E. Schmidt <sup>4)</sup>, indem er die alkoholische Lösung eines an Chrysen reichen Rohanthracens — 40 bis 50 g Rohanthracen in 5 lit. Alkohol — mit 30 g Salpetersäure, spec. Gew. 1,5, längere Zeit kochte. Die Verbindung scheidet sich dabei aus; sie wird durch Auskochen und Waschen mit Alkohol gereinigt und bildet dann feine rothe Nadeln, welche sich nur spurenweise in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, etwas leichter in Eisessig lösen. Bei 294° schmilzt sie unter partieller Zersezung. Vorsichtig erhitzt, sublimirt sie unzersezt in rothen Nadeln; bei stärkerem Erhitzen aber zerfällt sie unter Abscheidung von Kohle in Chrysen und eine flüchtige gelbrothe Verbindung, deren Natur noch nicht ermittelt ist (Schmidt l. c.). — Durch Einwirkung von Salpetersäure, Schwefelsäure und Chromsäure spaltet sie Dinitroanthra-

<sup>1)</sup> Liebermann, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1870, 152; Liebig's Annalen 158, 299. — <sup>2)</sup> Jahresber. d. Chem. 1874, 438. — <sup>3)</sup> Bechi, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1879, 1978. — <sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 9, 250, 270; Jahresber. d. Chem. 1874, 438. Volley und Tuschmidt (ibid. 1870, 513) haben die Verbindung schon früher als Nitroanthracen beschrieben.



chinon ab, während das Chrysen weiter umgewandelt wird. Zur Abscheidung des Chrysens aus der Verbindung dienen am besten Reductionsmittel, wie Zinn und Salzsäure; das Dinitroanthrachinon wird reducirt und das Chrysen dadurch in Freiheit gesetzt.

Dichlorchrysen,  $C_{18}H_{10}Cl_2$  entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Chrysen bei  $100^\circ$ . Krystallisirt aus Benzol in Nadeln. Es ist in kochendem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Aether kaum löslich. Schmelzpunkt  $267^\circ$ ; sublimirt in Nadeln.

Trichlorchrysen,  $C_{18}H_7Cl_3$  wird durch Erwärmen von Chrysen im Chlorstrom auf  $160$  bis  $170^\circ$  erhalten. Es löst sich nur in siedendem Benzol in größerer Menge und krystallisirt daraus in feinen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb  $300^\circ$ .

Decachlorchrysen,  $C_{18}H_2Cl_{10}$  entsteht neben Dichlorchrysochinon beim Erhitzen von Chrysochinon mit Phosphorpen- und Phosphororychlorid auf  $200^\circ$ . Es ist ein gelbrothes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliches Harz.

Dibromchrysen,  $C_{18}H_{10}Br_2$ , erhalten durch Behandlung von Chrysen mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung. Krystallisirt aus Benzol in glänzenden Nadeln. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Schmelzpunkt  $273^\circ$ . Sublimirt unzersezt. Chromsäure oxydirt es unter Bildung von Chrysochinon. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf  $170$  bis  $180^\circ$  und durch Glühen mit Kalk wird Chrysen gebildet.

Läßt man Brom auf trockenes Chrysen wirken, so scheint Tetra- und Pentabromchrysen zu entstehen.

Nitrochrysen,  $C_{18}H_{11}.NO_2$ , erhalten durch Erwärmen von möglichst fein vertheiltem Chrysen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,25 auf dem Wasserbade. Liebermann giebt an, daß das gelbe Chrysen auch durch Kochen mit Alkohol und etwas Salpetersäure, spec. Gew. 1,4, nitriert werden kann, das farblose aber nicht. — Das Nitrochrysen wird durch Sublimiren und Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Es bildet dicke prismatische Krystalle. Schmelzpunkt  $209^\circ$ ; sublimirt unzersezt. Löst sich wenig in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, leichter in Benzol und Eisessig.

Dinitrochrysen,  $C_{18}H_{10}(NO_2)_2$ , durch Erhitzen von fein zertheiltem Chrysen mit Salpetersäure, spec. Gew. 1,3; man sublimirt und krystallisirt aus Benzol. Feine gelbe Nadeln. Schmelzpunkt oberhalb  $300^\circ$ . Kaum löslich in Alkohol, Aether, Benzol; selbst in heißem Eisessig nur wenig löslich.

Tetranitrochrysen,  $C_{18}H_8(NO_2)_4$ . Wird durch Auflösen von Chrysen in rauchender Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt aus heißem Eisessig in gelben Nadeln. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich. Es läßt sich nicht sublimiren und verpufft bei stärkerem Erhitzen.

Tribromdinitrochrysen,  $C_{18}H_7Br_3(NO_2)_2$  wird durch Einwirkung von Brom auf Tetranitrochrysen erhalten. Krystallisirt aus Alkohol in gelb-

rothen Nadeln; löst sich in kochendem Alkohol ziemlich leicht; schwerer in Benzol und Aether.

**Chrysochinon**,  $C_{18}H_{10}O_2$ . Die Oxydation des Chrysens durch Chromsäure geht leicht von statten, wenn man den Kohlenwasserstoff im gut umkrystallisirten, lockeren Zustande verwendet. Man giebt zu dem Chrysen eine zur Lösung nicht ganz ausreichende Menge Eisessig, darauf die Chromsäure in kleinen Portionen, schließlich so viel, daß ihre Menge etwa das  $1\frac{1}{2}$  fache vom Gewichte des Chrysens beträgt. Man filtrirt darauf kochend durch einen Heißwassertrichter, um Spuren ungelösten Chrysens zu entfernen, fällt aus dem Filtrat das Oxydationsproduct durch Wasser, filtrirt und wäscht kochend. Nur so können die hartnäckig anhaftenden Chromverbindungen entfernt werden. Zur Trennung von kleinen Mengen unangegriffenen Chrysens löst man das Chinon in wenig kalter concentrirter Schwefelsäure, filtrirt durch Asbest, fällt wieder mit Wasser und krystallisirt schließlich wiederholt aus Benzol. (Erst hierdurch werden die letzten Spuren von Chrom entfernt.)

Das Chrysochinon ist in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig zwar nicht stark, aber doch weit löslicher als Chrysen. In Aether und kaltem Schwefelkohlenstoff ist es sehr schwer löslich. Aus Benzol krystallisirt es in rothgelben Nadeln, aus Alkohol in länglichen rhombischen Blättchen. Schmelzpunkt  $235^\circ$ . Sublimirt in rothen Nadeln unter partieller Verkohlung. Kalte concentrirte (nicht rauchende) Schwefelsäure löst das Chrysochinon mit prachtvoll cornblumenblauer Farbe, eine sehr empfindliche Reaction. Wasser fällt aus der Lösung unverändertes Chrysochinon; wird aber die Schwefelsäurelösung erhitzt, so wird nach vorhergehender Rothfärbung eine Sulfosäure gebildet. — Kali löst Chrysochinon in der Kälte nicht; beim Kochen geht ein kleiner Theil in Lösung, welcher durch Säuren wieder gefällt wird. — Salpetersäure in Alkohol greift Chrysochinon nicht an, rauchende löst es als Nitroverbindung. Kaliumpermanganat erzeugt Phtalsäure; Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst wirkt nur wenig ein. Durch Glühen mit Zinkstaub wird Chrysen regenerirt. Durch Phosphorsuperchlorid und Phosphororychlorid wird es in Dichlorchrysochinon (s. u.) und Decachlorchrysen (s. o.) verwandelt.

Die Bildung dieses rothen Chinons ist so charakteristisch für Chrysen, daß sie als Erkennungsmittel für diesen Kohlenwasserstoff dienen kann.

**Chrysohydrochinon** entsteht aus dem Chinon durch Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge. Es löst sich mit gelber Farbe in der alkalischen Flüssigkeit und wird durch Säuren bei Luftabschluß in fast farblosen Flocken gefällt. Durch Oxydation geht es leicht wieder in Chrysochinon über. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbgrüner Farbe. Wird die Lösung mit Luft geschüttelt, so tritt allmählig die für das Chinon charakteristische blaue Farbe hervor.

**Dichlorchrysochinon**,  $C_{18}H_8Cl_2O_2$  entsteht durch Erhitzen von 1 Mol. Chrysochinon mit 2 Mol.  $PCl_5$  und einem Ueberschuß von  $PCl_3O$ , in welchem sich das Chinon löst, auf  $200^\circ$  während kurzer Zeit. Es ist eine nicht krystallisirende, in Alkohol, Aether, Benzol fast unlösliche, in Schwefel-

Kohlenstoff und Phosphororychlorid lösliche grüne Substanz. — Wendet man einen Ueberschuß von  $\text{PCl}_5$  an, so entsteht Decachlorchrysen (s. d.).

Dibromchrysochinon,  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$ , durch Bromirung des Chinons erhalten. Krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in kleinen rothen Blättchen. In Alkohol und Benzol löslich, weniger in Aether, ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff. Der Schmelzpunkt wird zu 160 bis 165° angegeben <sup>1)</sup>.

Dinitrochrysochinon,  $\text{C}_{18}\text{H}_8(\text{NO}_2)_2\text{O}_2$  erhielt Adler (l. c.) durch Auflösen von Chrysochinon in Salpetersäure, spec. Gew. 1,4. Rothe Nadeln, in kochendem Alkohol und Eisessig mäßig löslich, schwerer in Benzol und Aether. Schmelzpunkt 230°.

Tetranitrochrysochinon,  $\text{C}_{18}\text{H}_8(\text{NO}_2)_4\text{O}_2$  entsteht durch Behandeln von Chrysochinon mit rauchender Salpetersäure in der Kälte. Es wird aus der salpetersauren Lösung durch Wasser orange-gelb gefällt. Es ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich; beim Erhitzen verpufft es schwach.

Chrysochinondisulfosäure wurde von Adler (l. c.) dargestellt, der aber nur das Bariumsalz,  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_2(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$  näher untersuchte. Dasselbe bildet reguläre Octaëder, ist aber sehr unbeständig, indem es aus der Luft Wasser anzieht und sich unter Rothfärbung zersetzt.

Dinaphtyle,  $\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$ . Die Theorie läßt die Existenz von drei Kohlen-

wasserstoffen dieser Constitution zu, welche sich durch die Stelle unterscheiden, an welcher die Verkettung zwischen den beiden Naphthalinresten stattfindet. Dieselben können als Naphthalin betrachtet werden, in welchem ein Wasserstoffatom durch das Radical Naphthyl ersetzt ist. Demnach hätten wir zunächst ein  $\alpha$ - und ein  $\beta$ -Naphthyl-naphthalin zu unterscheiden. Da nun das substituierende Naphthyl selbst wieder in zwei Modificationen auftreten kann, so lassen sich die folgenden vier Combinationen denken:



Man sieht aber leicht, daß zwei dieser Formeln unter einander identisch sind, so daß nur drei übrig bleiben. Diese drei Kohlenwasserstoffe sind denn auch nach den vorliegenden Angaben als bekannt zu betrachten, und zwar bilden sich alle drei neben einander, wenn man Naphthalindämpfe gemengt mit dem Dampf von Antimontrichlorid oder Zinntetrachlorid durch ein glühendes Rohr leitet <sup>2)</sup>. Zwei von ihnen sind außerdem noch auf anderem Wege erhalten worden.

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1879, 1889. — <sup>2)</sup> Watson Smith, ibid. 1877, 1272, 1603. Jahresber. d. Chem. 1870, 568; 1876, 416; 1877, 391. Die Angaben von Smith lassen an Präcision zu wünschen. Er spricht auch von einem polymeren Dinaphtyl, welches sich bei derselben Reaction zu bilden scheint.

1.  $\alpha\alpha$ -Dinaphthyl wurde zuerst von Lossen<sup>1)</sup> erhalten und zwar durch Oxydation des Naphthalins mittelst Braunstein und verdünnter Schwefelsäure; daneben bildet sich noch Phthalsäure, ferner eine Säure  $C_{20}H_{14}O_4$  und viel Kohlensäure. Lossen führte auch die Synthese des Kohlenwasserstoffs aus und zwar durch Einwirkung von Natrium auf in Benzol gelöstes Bromnaphthalin (analog der Synthese des Diphenyls). — Seine Bildung neben den Isomeren ist bereits angegeben. — Dasselbe Dinaphthyl wurde durch Reduction von  $\beta$ -Dinaphthol mit Zinkstaub erhalten<sup>2)</sup>.

Das  $\alpha\alpha$ -Dinaphthyl krystallisirt aus Alkohol und Ligroin in rhombischen Tafeln oder in regulär erscheinenden Octaëdern, welche in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich sind, leichter in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt  $154^\circ$ ; destillirt unzersezt oberhalb  $360^\circ$ . — Wird es in warmer Benzollösung mit Pikrinsäure vermischt, so scheidet sich die Verbindung  $C_{20}H_{14} \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$  aus. Sie krystallisirt aus Benzol in rothbraunen, bei  $145^\circ$  schmelzenden Nadelchen, welche sich an der Luft zersetzen<sup>2)</sup>.

Hexachlordinaphthyl,  $C_{20}H_8Cl_6$  erhielt Lossen durch anhaltendes Durchleiten von Chlor durch eine Lösung von Dinaphthyl in Schwefelkohlenstoff. Es ist ein gelbes harziges Pulver, welches von Natriumamalgam und Wasser wieder in Dinaphthyl verwandelt wird.

Dibromdinaphthyl,  $C_{20}H_{12}Br_2$ , erhalten durch Einwirkung von Bromdämpfen auf den Kohlenwasserstoff. Krystallisirt aus siedendem Benzol in dünnen, langen, farblosen, stark lichtbrechenden Prismen, welche in Alkohol kaum, in Aether etwas mehr, auch in kaltem Benzol sehr wenig löslich sind. Schmelzpunkt  $215^\circ$ ; verflüchtigt sich unzersezt.

Hexabromdinaphthyl,  $C_{20}H_8Br_6$  entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf den Kohlenwasserstoff unter heftiger Reaction. Es ist eine gelbe harzige Masse, welche sich leicht in Aether, wenig in Alkohol löst. — Auch diese Verbindung wird durch Natriumamalgam und Wasser leicht wieder in Dinaphthyl übergeführt.

Tetranitrodinaphthyl,  $C_{20}H_{10}(NO_2)_4$  wird durch Einwirkung starker Salpetersäure auf Dinaphthyl erhalten. Es ist ein orangerothes, in Alkohol lösliches Pulver.

2.  $\alpha\beta$ -Dinaphthyl. Das Product der Einwirkung von Zinnchlorid auf Naphthalin bei Rothgluth (s. o.) wird mit kaltem Ligroin behandelt und die beiden in Lösung gegangenen Isomeren durch fractionirte Krystallisationen getrennt. Es bildet kleine sechsseitige Tafeln, welche in Alkohol, Aether und Benzol ziemlich leicht löslich sind; besonders leicht in Ligroin. Schmelzpunkt  $75^\circ$ ; es siedet oberhalb  $300^\circ$ .

3.  $\beta\beta$ -Dinaphthyl, Isodinaphthyl. Seine Bildung neben den Isomeren s. o. Auch beim Durchleiten von Naphthalindämpfen für sich allein durch

<sup>1)</sup> Siebig's Annalen 144, 77, 88. — <sup>2)</sup> Walder, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 2170.

ein glühendes Rohr wurde es erhalten; ferner durch Eintropfen einer Lösung von Naphthalin in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff in eine glühende Röhre und beim Ueberleiten einer Mischung von Naphthalin und Bromnaphthalin über glühenden Natronkalk. Es krystallisiert aus Benzol in rhombischen Tafeln, welche in Alkohol und Aether schwer löslich sind, leichter in kochendem Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen fluoresciren blau, so lange der Körper noch nicht vollkommen rein ist. — Den Schmelzpunkt giebt W. Smith einmal zu 187°, das andere Mal zu 200 bis 204° an. Der Körper läßt sich sublimiren.

Tetrachlordinaphthyl,  $C_{20}H_{10}Cl_4$  <sup>1)</sup>, erhalten durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Isodinaphthyl in Schwefelkohlenstoff. Weiß, amorph, leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol, unlöslich in Wasser.

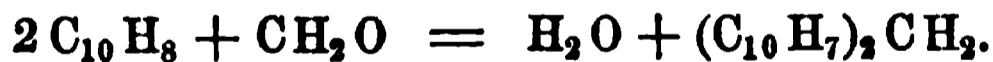
Septabromdinaphthyl,  $C_{20}H_7Br_7$  <sup>1)</sup>, durch Behandlung von Isodinaphthyl mit Brom erhalten. Gleicht dem vorigen.

Isodinaphthylsulfosäuren. Erhitzt man Isodinaphthyl mit einem großen Ueberschuß concentrirter Schwefelsäure 3 bis 4 Stunden auf 140 bis 150°, so bilden sich nach W. Smith <sup>2)</sup> zwei isomere Sulfosäuren, welche durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Bariumsalze getrennt werden können. Die Säure des leichter löslichen Salzes wurde als  $\alpha$ -, die des schwerer löslichen als  $\beta$ -Isodinaphthylsulfosäure bezeichnet. Um die  $\beta$ -Säure in größerer Menge zu erhalten, erhitzt man zweckmäßig 4 Thle. Isodinaphthyl mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 180 bis 190°. — Die aus den Bariumsalzen abgetrennten Säuren unterscheiden sich in ihrer Löslichkeit ähnlich wie die Bariumsalze. Die in kleinen, gelblichen Schuppen krystallisirende  $\alpha$ -Säure ist leicht in Wasser, wenig in Alkohol, ziemlich leicht in Aether löslich. Aus der ätherischen Lösung wird sie durch Alkohol ausgefällt. — Die  $\beta$ -Säure ist der Isomeren sehr ähnlich, wird aber von Lösungsmitteln weniger aufgenommen.

Dinaphthylmethane,  $\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} CH_2$ . Wie beim Dinaphthyl sind auch

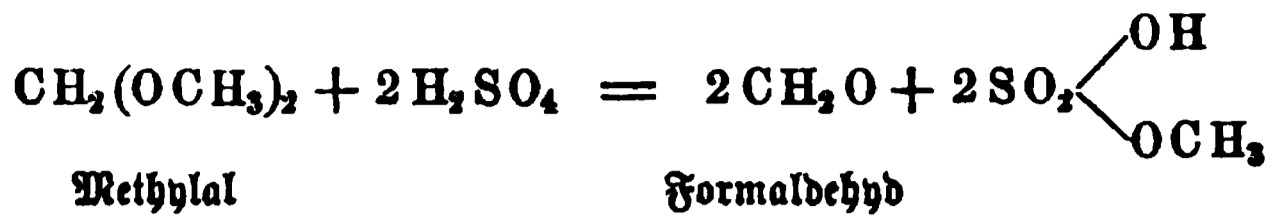
hier drei Isomeren möglich; bis jetzt sind zwei davon bekannt:

1. Synthetisch erhalten von J. Grabowski <sup>3)</sup> durch Condensation von Naphthalin und Formaldehyd in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure:



Statt des Formaldehyds kann Methylal,  $CH_2(OCH_3)_2$ , angewendet werden, welches durch die bei der Reaction mitwirkende Schwefelsäure wahrscheinlich im Sinne der folgenden Gleichung gespalten wird <sup>4)</sup>:

<sup>1)</sup> W. Smith und Boynting, Jahresber. d. Chem. 1874, 446. — <sup>2)</sup> Ibid. 1877, 391. — <sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1874, 1605. — <sup>4)</sup> Baeyer, ibid. 1873, 220.

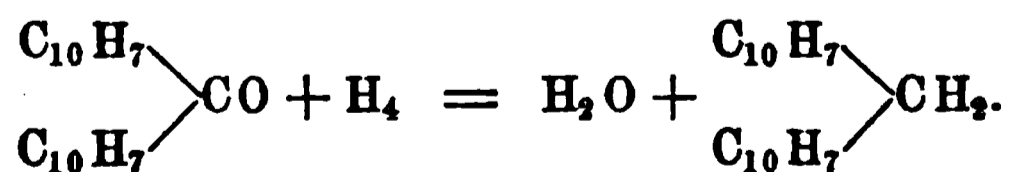


Zur Darstellung gießt man in eine kalt gehaltene Lösung von 5 Thln. Naphthalin und 1 Thl. Methylal in 20 Thln. Chloroform unter starkem Schütteln 10 Thle. concentrirte Schwefelsäure in kleinen Quantitäten. Man läßt noch unter öfterem Schlütteln bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden stehen, setzt dann 30 Thle. Wasser zu und destillirt das Chloroform ab. Den Rückstand filtrirt man durch ein Tuch, wäscht mit Wasser, kocht mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt. Das oberhalb 300° Uebergehende fängt man für sich auf und krystallisirt es aus Alkohol um. Man erhält so den Kohlenwasserstoff in kurzen Prismen vom Schmelzpunkt 109°. Er siedet unzersezt oberhalb 360°. In Aether, Chloroform und Benzol ist er sehr leicht löslich; weniger in Alkohol (in 15 Thln. siedendem und 20 Thln. kaltem). Kaliumdichromat und Schwefelsäure greift ihn kaum an. Mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade digerirt bildet er eine Sulfosäure. — Mit Pikrinsäure bildet er eine Verbindung  $\text{C}_{21}\text{H}_{16} \cdot (\text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH})_2$ , welche beim Vermischen der heißen Lösungen beider Körper in Chloroform in rothgelben Prismen anschießt. Schmelzpunkt 142 bis 143°.

Dibromdinaphthylmethan,  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_2$  wird durch Versetzen der ätherischen Lösung des Kohlenwasserstoffs mit Brom erhalten. Krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Benzol in kurzen Nadeln. Schmelzpunkt 193°; bei der Destillation tritt partielle Zersetzung ein. In Alkohol ist es ziemlich schwer, in Aether, Benzol, Chloroform viel leichter löslich. Alkoholische Kalilauge greift es nicht an.

Tetranitrodinaphthylmethan,  $\text{C}_{21}\text{H}_{12}(\text{NO}_2)_4$ , durch Auflösen von 1 Thl. Dinaphthylmethan in 10 Thln. rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Nach 12 bis 14 Stunden setzt es sich in kleinen, rhombischen Krystallen ab, welche von der Flüssigkeit getrennt, mit Eisessig und dann mit Alkohol ausgekocht und dadurch rein erhalten werden. Die Nitrirung erfolgt sehr leicht. — Das Tetranitrodinaphthylmethan ist farblos, färbt sich aber am Lichte goldgelb, bei 260 bis 270° zersezt es sich ohne zu schmelzen; stärker erhitzt verpufft es. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig ist es fast unlöslich; ziemlich leicht löslich in Anilin.

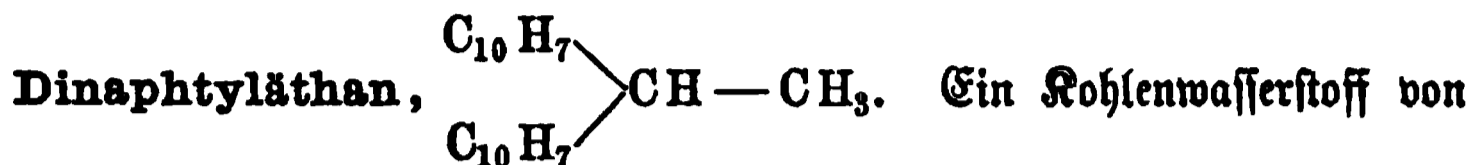
2. Die zweite Modification des Dinaphthylmethans wurde von Richter <sup>1)</sup> durch Reduction des  $\beta$ -Dinaphthylketons erhalten:



Das Keton der  $\beta$ - (Iso-) Naphthoesäure wurde mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor auf 180° erhitzt. Der auf diese Weise erhaltene Kohlen-

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, 1728.

wasserstoff löst sich leicht in Alkohol und Benzol und krystallisirt in feinen, weißen Nadelchen. Schmelzpunkt 92°. Er bildet mit Pikrinsäure eine Verbindung, die aber nicht rein erhalten werden konnte. Er bildet ein Dibromdinaphthylmethan,  $C_{21}H_{14}Br_2$ , vom Schmelzpunkt 164°, und ein Tetranitroderivat,  $C_{21}H_{12}(NO_2)_4$ , welches zwischen 150 und 160° schmilzt.



dieser Formel ist selbst noch nicht bekannt; dagegen wurden die folgenden beiden isomeren Chlorderivate dargestellt:

Dinaphthyltrichloräthan,  $(C_{10}H_7)_2CH \cdot CCl_3$  <sup>1)</sup>. Beide Modificationen bilden sich gleichzeitig durch Condensation von Naphthalin mit Chloral unter Abspaltung von Wasser:



Die Isomerie kann, wie leicht ersichtlich, nur darauf beruhen, daß die Stellung der aus dem Naphthalin austretenden Wasserstoffatome eine verschiedene ist, resp. daß der Chloralrest in verschiedener Weise in die Naphthalinkerne eingreift. Es sind hier ebenso wie beim Dinaphthyl und Dinaphthylmethan drei Modificationen möglich. — Zur Darstellung mischt man 3 Thle. Chloral mit 6 Thln. Chloroform, 8 Thln. Naphthalin und 6 Thln. Schwefelsäure unter fortwährendem Umrühren und Abkühlen; später werden noch weitere 6 Thle. rauchender Schwefelsäure hinzugefügt. Das Gemisch färbt sich anfangs roth, später violett und allmählig verschwinden die Naphthalinkrystalle. Sobald die Farbe blauviolett erscheint, wird das Product faserig und die Reaction ist beendet. Man gießt nun in 15 bis 20 Thle. Wasser, destillirt das Chloroform ab, wäscht den Rückstand erst mit kaltem Wasser und kocht ihn dann noch mit 10 bis 15 Thln. Wasser aus. Endlich löst man das Product in dem gleichen Gewichte siedenden Benzols und filtrirt, worauf sich beim Erkalten die eine der isomeren Verbindungen —  $\beta$ -Dinaphthyltrichloräthan — ausscheidet. Das  $\alpha$ -Dinaphthyltrichloräthan, welches in Alkohol weit löslicher ist als die  $\beta$ -Verbindung, konnte nicht ganz frei von der Isomeren erhalten werden. Bei der Destillation zerfällt es in  $\alpha$ -Dinaphthylbichloräthylen (s. u.) und Salzsäure.

Das  $\beta$ -Dinaphthyltrichloräthan bildet biklinometrische Krystalle, welche in kaltem Alkohol unlöslich, in siedendem Alkohol und Aether nur wenig, sehr leicht dagegen in Benzol, Chloroform und Anilin löslich sind. Schmelzpunkt 156°. Durch Destillation zerfällt es analog der  $\alpha$ -Verbindung unter Bildung von  $\beta$ -Dinaphthylbichloräthylen; derselbe Körper bildet sich durch die Einwirkung von alkoholischem Kali. Durch Kochen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. Mit Zinkstaub erhitzt

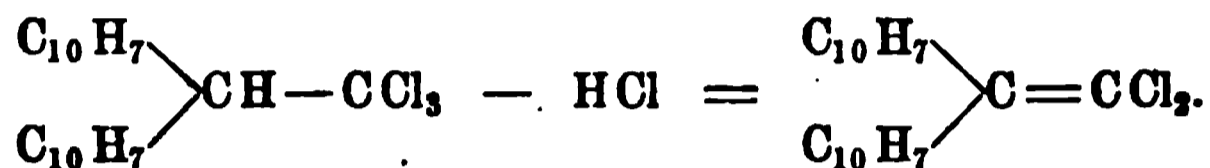
<sup>1)</sup> Grabowski, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1878, 298.

liefert es  $\beta$ -Dinaphthylbichloräthylen, Naphthalin, Dinaphthylacetylen und Dinaphthylanthrylen (s. u.).

Tetranitrodinaphthyltrichloräthan,  $C_{22}H_{11}(NO_2)_4Cl_3$  wird durch Behandlung von  $\beta$ -Dinaphthyltrichloräthan mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure erhalten. Es ist ein schwach gelbes, krystallinisches Pulver, in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol unlöslich. Schmelzpunkt  $258^\circ$ .

Dinaphthyläthylen,  $\begin{array}{c} C_{10}H_7 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ C_{10}H_7 \end{array} = CH_2$  <sup>1)</sup>. Auch von diesem Kohlen-

wasserstoff sind bisher nur zwei isomere Chlorderivate bekannt, welche durch Abspaltung von Salzsäure aus den beiden Dinaphthyltrichloräthanen entstehen:



$\alpha$ -Dinaphthylbichloräthylen wurde aus einem unreinen  $\alpha$ -Dinaphthyltrichloräthan, welches noch erhebliche Mengen der  $\beta$ -Verbindung enthielt, durch Destillation mit Kalk bereitet. Das Product ist in Folge seiner Darstellung mit  $\beta$ -Dinaphthylbichloräthylen vermischt; es wird in möglichst wenig heißem Benzol gelöst, aus dem sich nach 10 bis 15 Stunden die  $\beta$ -Verbindung fast vollständig abscheidet, und nach dem Abdestilliren des Benzols durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. Es wird so in langen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, löst sich schwer in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol und Chloroform. Schmelzpunkt  $149$  bis  $150^\circ$ . — Es bildet ein bei  $213$  bis  $214^\circ$  schmelzendes Tetranitroderivat,  $C_{22}H_{10}(NO_2)_4Cl_2$ .

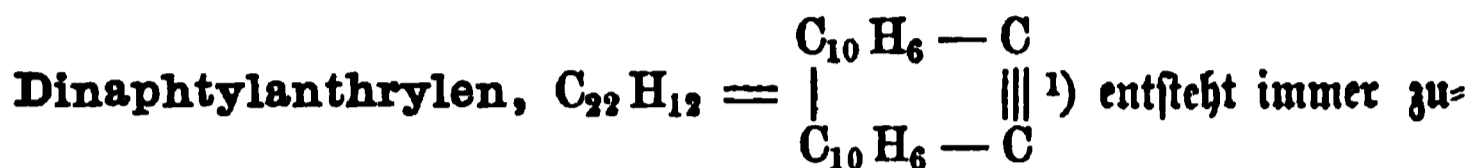
$\beta$ -Dinaphthylbichloräthylen wird am bequemsten durch Destillation des mit Alkohol ausgekochten rohen Dinaphthyltrichloräthans erhalten. Zur Reinigung braucht es nur einige Male aus heißem Benzol umkrystallisirt zu werden. Es wird so in kurzen, prismatischen Säulen erhalten. In Alkohol ist es schwer löslich, leichter in Aether und Chloroform, sehr leicht in Benzol und heißem Naphthalin. Es schmilzt bei  $219^\circ$  und siedet ohne Zersetzung oberhalb  $360^\circ$ . — Mit rauchender Salpetersäure giebt es ein Tetranitro- $\beta$ -Dinaphthylbichloräthylen,  $C_{22}H_{10}(NO_2)_4Cl_2$ , welches bei  $292$  bis  $293^\circ$  schmilzt.

Dinaphthylacetylen,  $C_{10}H_7 - C \equiv C - C_{10}H_7$  <sup>2)</sup>, entsteht beim Erhitzen des  $\beta$ -Dinaphthyltrichloräthans (s. o.) mit Zinkstaub, Bleioryd, Zinkoryd oder Natronkalk. Am meisten Dinaphthylacetylen erhält man bei Anwendung von Natronkalk neben  $\beta$ -Dinaphthylbichloräthylen, Naphthalin und Dinaphthylanthrylen. Man erhitzt die Mischung in einer Verbrennungsröhre

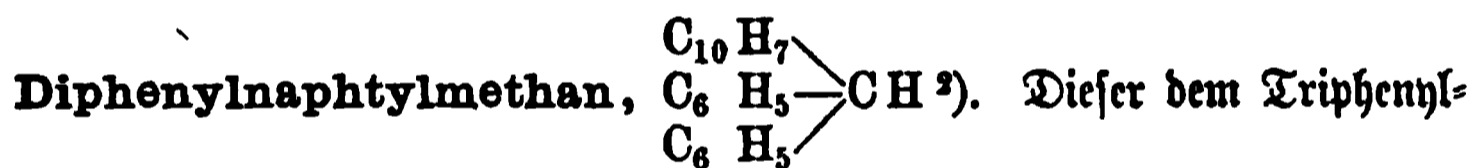
<sup>1)</sup> Grabowski l. c. — <sup>2)</sup> Grabowski, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1878, 301.



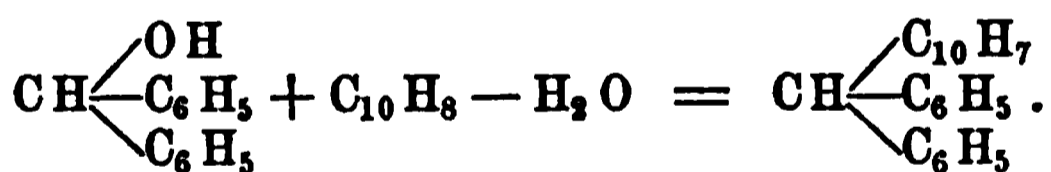
und legt eine lange Schicht Natronkalk vor. Das harzige Destillat wird nach mehrfachem Rectificiren mit Aether ausgezogen. Aus der Lösung erhält man das Dinaphtylacetylen in kleinen Nadeln, welche aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden können und dann lange, seideglänzende Nadeln bilden. Es schmilzt bei 225° und destillirt oberhalb 360°, anscheinend unter Zersetzung. Mit rauchender Salpetersäure giebt es eine, bei 360° noch nicht schmelzende Nitroverbindung.



gleich mit dem vorigen, am besten durch Erhitzen von 1 Thl.  $\beta$ -Dinaphtyltrichloräthan mit 15 Thln. Zinkoxyd zur dunklen Rothgluth. Das Destillat wird mit Aether ausgekocht und filtrirt; der Rückstand enthält das Dinaphtylanthrylen. Es kann durch Umkrystallisiren aus Benzol und Sublimiren zwischen 280 und 300° theilweise gereinigt werden. Zur völligen Reindarstellung dient die Pikrinsäureverbindung  $C_{22}H_{12} \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ , welche aus Chloroform krystallinisch erhalten wird, deren Darstellung aber Schwierigkeiten bietet. Der durch Sublimation gereinigte Kohlenwasserstoff schmilzt bei 270° und bildet violett gefärbte Blätter. Aus der Pikrinsäureverbindung scheint er sich farblos abzuscheiden. Mit Salpetersäure giebt er eine bei 360° noch nicht schmelzende, bei höherer Temperatur schwach verpuffende Nitroverbindung. — Die Constitution entspricht wahrscheinlich der obigen Formel.



methan analoge Kohlenwasserstoff wurde nach einem Verfahren bereitet, welches einer der Bildungsweisen des Triphenylmethans entspricht, nämlich durch Condensation von Benzhydrol und Naphthalin:



Die Darstellung geschieht durch 4- bis 5 stündiges Erhitzen von 10 Thln. Benzhydrol mit 15 Thln. Naphthalin und 15 Thln. Phosphorpentoxyd auf 140 bis 145°. Die braungefärbte Reaktionsmasse erstarrt nach kurzer Zeit; sie wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und in Aether gelöst. Man trocknet mit Chlorcalcium, destillirt den Aether ab und fractionirt über freiem Feuer. Ueber der Thermometergrenze geht ein hellgelbes Del über, welches zum Theil sofort erstarrt und sich durch Behandeln mit Ligroïn oder Eisessig in eine weiße Krystallmasse umwandelt. — Der Kohlenwasserstoff löst sich in absolutem Alkohol und Ligroïn sehr schwer, in Aether und Eisessig leichter, sehr leicht in

<sup>1)</sup> Grabowski, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1878, 302. — <sup>2)</sup> Lehne, ibid. 1880, 358.

**Benzol.** Je nach Beschaffenheit und Menge des Lösungsmittels schmilzt er bei 134° oder 149°. Es gelingt leicht, durch Umkrystallisiren oder Schmelzen die erste Modification in die zweite überzuführen. Der Körper sublimirt unzerlegt. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wurde eine sehr kleine Menge einer bei 205 bis 206° schmelzenden, nicht näher untersuchten Säure erhalten.

Die Anwendung der Naphthalinderivate zur Herstellung von Farbstoffen ist seit einigen Jahren in stetem Wachsen. In den vorstehenden Abschnitten wurden einige Nitroderivate des Naphthols erwähnt, von denen jedoch nur das Martiusgelb sich zum Gegenstande eines regelmäßigen Industriezweiges emporgeschwungen hat. Weit wichtiger sind die zahlreichen Azofarbstoffe, welche zum Theil schon in diesem Werke (S. 888 ff.) besprochen worden sind. Seit Abfassung jenes Kapitels hat sich dieses Gebiet nicht unerheblich erweitert, so daß es zweckmäßig erscheint, hier diejenigen neuen Vertreter der Classe, welche sich vom Naphthalin ableiten, anzuschließen. — Eine andere Reihe von Farbstoffen, welche mit dem Namen Indophenole bezeichnet worden sind, kann ebenfalls in diesem Capitel wenigstens theilweise behandelt werden, da gerade auch hier die technisch wichtigsten Vertreter Naphthalinderivate sind. Bevor wir uns aber zur Besprechung dieser Körper wenden, ist noch ein Gegenstand zu berühren, welcher alle angeht. Bei weitem die meisten der in Rede stehenden Farbstoffe werden mit Hülfe von Phenolen resp. Naphtholen erzeugt. Die allgemeinen Darstellungsmethoden dieser Körper sind bekannt. Einige, wie Phenol und Kresol, bilden sich bei der trocknen Destillation der Steinkohlen u. a.; andere müssen aus den aromatischen Sulfosäuren durch Schmelzen mit Alkalien oder aus Amidverbindungen durch Einwirkung der salpetrigen Säure bereitet werden. Eine Bereicherung der Phenolbildungen besteht darin, daß es gelungen ist, durch eine einfache Reaction die Phenole in ihre höheren Homologen überzuführen. Die betreffende Reaction ist von Ad. Liebmann<sup>1)</sup> entdeckt worden; sie ist außerdem Gegenstand eines der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin ertheilten Patentes<sup>2)</sup>. Sie beruht auf der Einwirkung von Methylalkohol und seinen Homologen, sowie von Benzylalkohol auf die betreffenden Phenole in Gegenwart von wasserentziehenden Metallsalzen, z. B.:



Gleiche Molekulargewichte des Phenols und des Alkohols werden mit der 1½fachen Menge Zinkchlorid in einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäße so lange erhitzt, bis sich die Masse in zwei Schichten theilt. Das ausgeschiedene

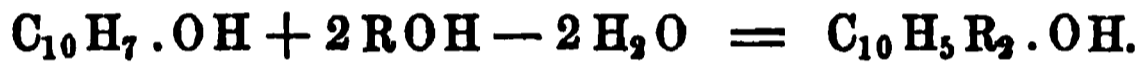
<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 1842; 1882, 150. — <sup>2)</sup> Deutsch. Pat. 17311, 10. Juli 1881.

Del wird rectificirt. Es läßt sich auf diese Weise eine große Anzahl von substituirten Phenolen und Diphenolen darstellen. Die Patentbeschreibung führt besonders an:

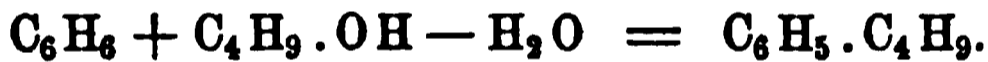
	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Isobutylphenol . . . .	92 bis 93°	236 bis 238°
Isoamylphenol . . . .	87°	248 „ 250°
Benzylphenol . . . .	flüssig	314 „ 316°
Benzylresorcin, fest . . .	—	—
Methylnaphthol, fest . . .	—	—

Diese substituirten Phenole können, ebenso wie die einfachen Phenole, zur Darstellung der verschiedensten Farbstoffe benutzt werden.

Nach Analogie ähnlicher synthetischer Vorgänge erscheint es wahrscheinlich, daß die genannten Phenole nicht die einzigen Producte der Reaction sind, sondern daß neben ihnen sich auch solche Homologe bilden, welche das betreffende Alkoholradical mehr als einmal enthalten; z. B. Di-, Triäthylnaphthol u. s. f. Vielleicht gelingt es auch, willkürlich durch Veränderung der Mengenverhältnisse und der sonstigen Versuchsbedingungen den Verlauf so zu gestalten, daß die höher alkylirten Phenole als Hauptproducte entstehen:



Von Interesse wird noch die Bemerkung sein, daß sehr bald nach der Veröffentlichung dieser Reaction eine ganz analoge Synthese der homologen Benzolkohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Zinkchlorid auf die Mischungen der betreffenden Kohlenwasserstoffe und Alkohole bekannt wurde<sup>1)</sup>, z. B.



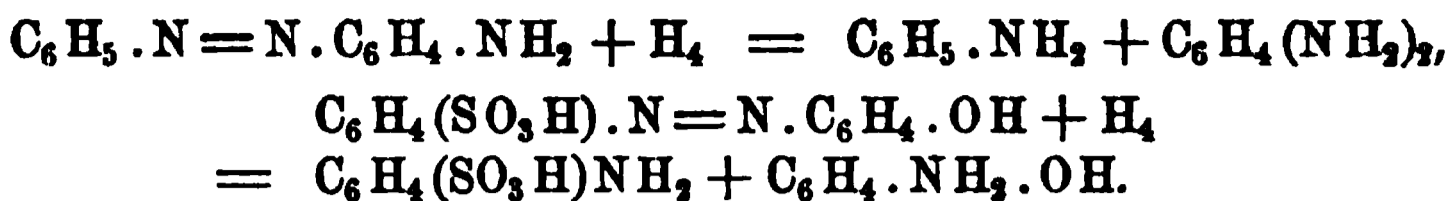
Diese Reaction stellt sich der von Friedel und Crafts (s. S. 550) an die Seite; sie könnte möglicherweise einmal technische Bedeutung gewinnen und wird höchst wahrscheinlich auch in der Naphthalinreihe anwendbar sein. — Auch die Bildung von Amidoamylbenzol,  $C_6H_4.C_5H_{11}.NH_2$ , durch Erhitzen von Chlorzinkanilin mit Amylalkohol<sup>2)</sup> ist eine analoge Einführung eines Alkylrestes in den aromatischen Kern.

### Neue Azonaphthalinfarbstoffe.

Von allgemeinem Interesse für die Azofarbstoffe im Allgemeinen und für die Naphthalinazofarbstoffe im Besonderen ist eine Beobachtung von Pet. Grief<sup>3)</sup>, welche deshalb hier zunächst Platz finden möge. Bekanntlich werden die Dyo- und Amidoazokörper durch energische Reductionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, gespalten, indem die verbindende Azogruppe in zwei Amidogruppen zerfällt, z. B.:

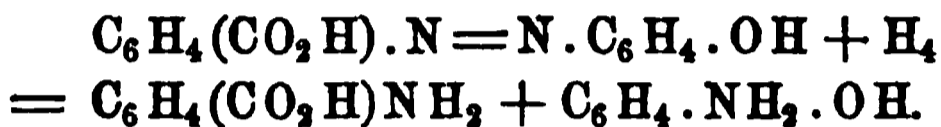
<sup>1)</sup> G. Goldschmidt, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 1066, 1425. —

<sup>2)</sup> Merz und Weith, ibid. 1881, 2346. — <sup>3)</sup> Ibid. 2032.

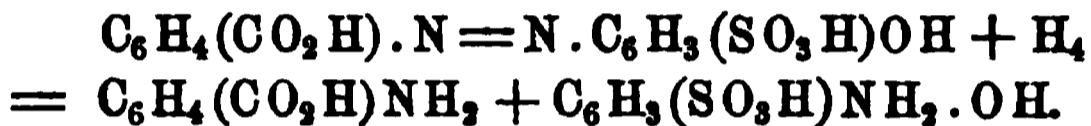


Wie wir früher sahen (S. 713), kann diese Reduktion dazu dienen, die Constitution der betreffenden Farbstoffe, beziehungsweise die Stellung der Azogruppe gegenüber den übrigen Substituenten zu ermitteln.

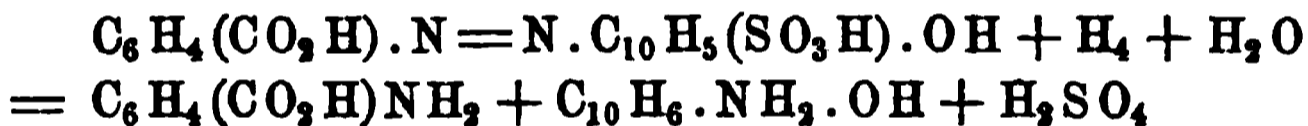
Grieff hat nun eine Anzahl von Verbindungen aus *m*-Diazobenzoesäure und verschiedenen Phenolen dargestellt und ihr Verhalten bei der Reduktion untersucht. Er fand, daß alle diejenigen, welche die Sulfogruppe nicht enthalten, durch die Einwirkung von Zinn und Salzsäure in normaler Weise gespalten werden, z. B.:



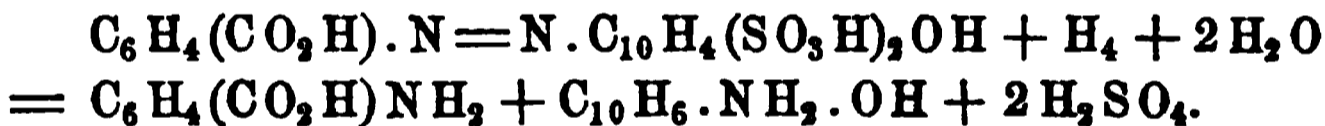
Auch die entsprechende Verbindung der *o*-Phenolsulfosäure verhält sich ganz analog:



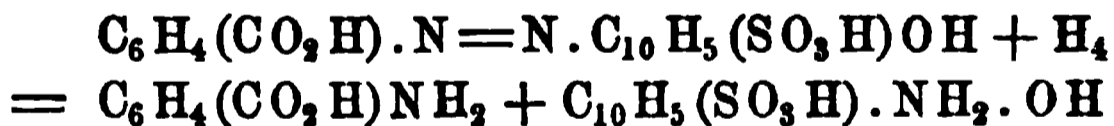
Die entsprechenden Verbindungen der Sulfosäuren des  $\beta$ -Naphthols dagegen erleiden durch Zinn und Salzsäure eine noch tiefer greifende Zersetzung, indem zugleich noch Schwefelsäure abgespalten wird:



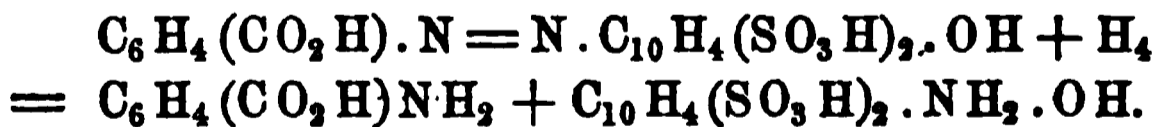
und



Man kann diese Abspaltung der Sulfogruppe verhindern, wenn man die Reduktion statt mit Zinn und Salzsäure durch wässriges Schwefelammonium bewirkt, welches die Umsetzung in normaler Weise herbeiführt:



und



Ob diese leichtere Beweglichkeit der Sulfogruppe gerade nur den  $\beta$ -Naphtholverbindungen eigen ist, oder ob sie sich auch auf die  $\alpha$ -Naphtholderivate oder überhaupt auf andere Phenolsulfosäuren erstreckt, ist bis jetzt noch nicht näher untersucht worden. Es ist aber ein Punkt, auf den man bei der Untersuchung sulfonirter Phenolazofarbstoffe Rücksicht zu nehmen haben wird.

Von allgemeinerem Interesse sind noch die folgenden beiden Beobachtungen. Grieff<sup>1)</sup> stellte die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4 (\overset{\cdot}{\text{S}}\text{O}_3\text{H}) \overset{\cdot}{\text{N}} = \text{N} \text{C}_6\text{H}_3 (\overset{\cdot}{\text{O}}\text{H}) (\overset{\cdot}{\text{C}}\text{OOH})$

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 2190.

durch directe Vereinigung der p-Diazobenzolsulfosäure mit p-Drybenzoesäure dar; und Nöbling und Witt<sup>1)</sup> fanden, daß es unter gewissen Bedingungen möglich ist, Diazoverbindungen mit p-Toluidin zu combiniren. Sie erhielten so den Körper  $C_7H_7 \cdot N=N \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3) \cdot (\overset{1}{N}H_2)$ . Damit ist erwiesen, daß die frühere Annahme, es seien die Para-, Dry- und Amidokörper der Addition mit Diazokörpern unfähig, nicht aufrecht erhalten werden kann (s. die bezüglichen Bemerkungen S. 888 und 894). Uebrigens entsteht doch das Derivat des p-Toluidins viel schwieriger als die des o- und m-Toluidins, und es unterscheidet sich auch sehr wesentlich in seinen Eigenschaften von den Isomeren.

### Einfache Dyazolkörper<sup>2)</sup>.

**Sulfonaphthalinazosulfonaphtol**,  $C_{10}H_6(SO_3H) \cdot N=N \cdot C_6H_3(SO_3H)OH$ , scheint Stebbins<sup>3)</sup> dargestellt zu haben durch Vereinigung von Diazonaphthalinsulfosäure mit Phenolsulfosäure in alkalischer Lösung. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet es sich als eine in Wasser lösliche gelbbraune PASTE ab. Nähere Angaben fehlen vollständig<sup>4)</sup>.

**Sulfonaphthalinazonitrophenol**,  $C_{10}H_6(SO_3H)N=N \cdot C_6H_3(NO_2)OH$ <sup>5)</sup>, aus Diazonaphthalinsulfosäure und o-Nitrophenol erhalten, bildet rothbraune Nadeln, leicht löslich in Wasser; spaltet sich bei der Reduction in Amidonaphthalinsulfosäure und Amidonitrophenol. (Es ist nicht angegeben, wie man zu verfahren hat, damit die Wirkung des Reductionsmittels auf die Spaltung der Azogruppe beschränkt bleibt, ohne die Nitrogruppe zu afficiren.)

**Naphthalinazoresorcin**,  $C_{10}H_7 \cdot N=N \cdot C_6H_3(OH)_2$ <sup>6)</sup>, aus Diazonaphthalin und Resorcin; es bildet sich auch leicht ein in Alkalien unlösliches Nebenproduct in reichlicher Menge. — Das Naphthalinazoresorcin krystallisirt aus Alkohol in scharlachrothen Nadeln, die gegen 200° schmelzen und in Natronlauge löslich sind.

**Sulfonaphthalinazoresorcin**,  $C_{10}H_6(SO_3H)N=N \cdot C_6H_3(OH)_2$ <sup>7)</sup>, aus Diazonaphthalinsulfosäure und Resorcin, ist mit rothbrauner Farbe in Wasser löslich.

1) Chem. Zeitung 1882, 1330. — 2) Bezüglich der Nomenclatur sind im Folgenden wesentlich die Vorschläge von Heumann (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, 2023; 1882, 813) berücksichtigt. Bei der Bezeichnung der sulfonirten Verbindungen habe ich eine, wie mir scheint zweckentsprechende Vereinfachung angebracht, welche sich an die von Griess benutzte Nomenclatur anlehnt. Ueber die Nomenclatur s. auch Wallach, ibid. 1882, 22, 2812. — 3) Chem. Industrie. 1881, 87. — 4) Ebenso wie bei den meisten der zahlreichen Farbstoffe, welche Herr Stebbins nach dem bekannten Schema von Griess in den letzten Jahren dargestellt hat. Sicherlich würde er der Wissenschaft einen ungleich größeren Dienst leisten, wenn er sich auf ein, für den gewöhnlichen Sterblichen übersehbares Gebiet beschränken, dieses aber statt in die Breite in die Tiefe durchforschen wollte. — 5) Stebbins, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, 1994. — 6) Wallach, ibid. 1882, 28. — 7) Stebbins, ibid. 1880, 1994.

**Naphtalinazosalicylsäure**,  $C_{10}H_7 \cdot N \equiv N \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot COOH$  <sup>1)</sup>. Das Natriumsalz dieses Farbstoffs,  $C_{10}H_7 \cdot N \equiv N \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot COONa$  bildet sich, wenn eine alkalische Lösung von Diazonaphtalin mit Salicylsäure erwärmt wird. Es löst sich erst in 1420 Thln. kaltem und 644 Thln. heißem Wasser. Die freie Säure läßt sich aus kochendem Benzol umkrystallisiren. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert sie Naphtylamin und „Paraamidosalicylsäure“ (darunter ist wahrscheinlich der Körper  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{2}{COOH} \cdot \overset{4}{NH_2}$  verstanden).

Wie bereits oben (S. 1124) angegeben, läßt sich aus den Azofarbstoffen des  $\beta$ -Naphtols  $\beta$ -Naphtochinon gewinnen, indem man sie durch Reduction spaltet und das so zu erhaltende Amidonaphtol oxydirt. Ganz in derselben Weise liefern die entsprechenden vom  $\alpha$ -Naphtol derivirenden Farbstoffe  $\alpha$ -Naphtochinon. Da aber die beiden isomeren Chinone sich in ihren Eigenschaften in charakteristischer Weise unterscheiden (s. S. 937, 941, 1124), so kann dieser Umstand benutzt werden, um zu ermitteln, ob ein vorliegender Farbstoff mittelst  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtol erzeugt ist. Man verfährt wie S. 1125 angegeben. Zur Erkennung des entstandenen Chinons dient am besten der charakteristische Geruch des  $\alpha$ -Chinons und dessen Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen <sup>2)</sup>.

**Metanitrobenzol-Azo- $\alpha$ -Naphtol**,  $C_6H_4(NO_2)N \equiv N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$  <sup>3)</sup>, erhält man in der gewöhnlichen Weise als einen braunrothen, in Wasser löslichen (?) Körper.

**Sulfoxylo-Azo- $\alpha$ -Naphtol**,  $C_6H_3(CH_3)_2(SO_3H) \cdot N \equiv N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$  ( $\alpha$ ) <sup>4)</sup>, wird in braunen, in Wasser löslichen Flocken erhalten, wenn man *p*-Diazoxylsulfosäure <sup>4)</sup> in alkalischer Lösung auf  $\alpha$ -Naphtol einwirken läßt und dann Salzsäure zusetzt.

**Sulfoxylo-Azo- $\beta$ -Naphtol**,  $C_6H_3(CH_3)_2(SO_3H)N \equiv N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$  ( $\beta$ ) <sup>5)</sup>, scheidet sich als scharlachrother Niederschlag aus beim Vermischen einer alkalischen Lösung von Diazosulfoxylo und  $\beta$ -Naphtol. Es wurde das Natrium- und Silber Salz dargestellt.

**Dibromsulfoxylo-Azo- $\beta$ -Naphtol**,  $C_6H_3Br_2(SO_3H)N \equiv N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$  ( $\beta$ ) <sup>5)</sup>, ist in heißem Wasser mit rothgelber Farbe löslich.

**m-Benzoësäure-Azo- $\beta$ -Naphtol**,  $C_6H_4(CO_2H) \cdot N \equiv N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$  <sup>6)</sup>, bildet sich durch Einwirkung von salpetersaurer Diazobenzoësäure auf eine alkalische Lösung von  $\beta$ -Naphtol. Nachdem man die ziegelroth

<sup>1)</sup> P. Frankland, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1881, 262. — <sup>2)</sup> Siebermann und Jacobson, Liebig's Annalen 211, 51, 59. — <sup>3)</sup> Stebbins, Chem. Industrie 1881, 87. — <sup>4)</sup> Der Zusatz „Para“ soll wahrscheinlich bedeuten, daß ein Derivat des Paraxylols gemeint ist. — <sup>5)</sup> Stebbins, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1880, 1994. — <sup>6)</sup> P. Grief, ibid. 1881, 2035.

gefärbte Flüssigkeit einige Zeit der Ruhe überlassen hat, wird sie mit sehr viel Wasser verdünnt und darauf mit Salzsäure übersättigt, wodurch eine sofortige vollständige Abscheidung bewirkt wird. Man trennt den Niederschlag von der Mutterlauge und reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol. Sie bildet rothgelbe, schwach rothglänzende Nadeln oder Blättchen, die von kochendem Alkohol ziemlich leicht aufgenommen werden, dagegen schwer löslich sind in kaltem Alkohol und Aether und ganz unlöslich selbst in kochendem Wasser. Bei 235° schmilzt die Säure zu einem gelbrothen Del, welches sich bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Sie schmeckt stark bitter. Von Schwefelsäure wird sie zu einer intensiv gelbrothen, in dünnen Schichten violettroth erscheinenden Flüssigkeit gelöst, aber durch Wasser wieder ausgefällt. Das Kaliumsalz,  $C_6H_4(COOK)N=N.C_{10}H_6.OH + 2H_2O$  bildet kleine, rothgelbe Nadeln oder Blättchen, welche namentlich in heißem Wasser sehr leicht löslich sind. — Das Bariumsalz,  $(C_{17}H_{11}N_2O_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$  erhält man beim Vermischen einer sehr verdünnten, heißen ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorbarium als einen feurigrothen, aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Niederschlag. Der Methyl ester,  $C_6H_4(COOC_2H_5)N=N.C_{10}H_6.OH$  fällt sofort krystallinisch aus, wenn man eine alkalische Lösung von  $\beta$ -Naphtol mit salpetersaurem  $m$ -Diazobenzoësäureäthylester,  $C_6H_4(COOC_2H_5)N=N.NO_2$  vermischt. Man reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus heißem Alkohol und erhält ihn in gelbrothen Nadeln oder langen, schmalen, sechseitigen Blättchen. Er ist in Aether leicht löslich, desgleichen in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 104°. — Das Amid,  $C_6H_4(CONH_2).N=N.C_{10}H_6.OH$  wird durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzamid,  $C_6H_4(CONH_2)N=N.NO_2$  auf eine alkalische Lösung von  $\beta$ -Naphtol erhalten. Es krystallisirt aus kochendem Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, in haarfeinen, tief orangegefärbten Nadeln. Es schmilzt unter Zersetzung. Von kochender Kalilauge wird es verseift.

**Anissäure - Azo -  $\beta$  - Naphtol**,  $C_6H_3(OCH_3)(COOH)N=N.C_{10}H_6.OH + 1\frac{1}{2}H_2O$  <sup>1)</sup>, erhalten aus salpetersaurer Diazoanissäure und  $\beta$ -Naphtol in alkalischer Lösung. Die freie Säure scheidet sich aus der sehr verdünnten, heißen wässerigen Lösung ihres Kaliumsalzes als amorphe, hochrothe Masse ab. Sie krystallisirt aus kochendem Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, in kleinen Nadelchen oder Blättchen. Auch Aether, Benzol, Chloroform lösen sie kaum. In Schwefelsäure löst sie sich mit tief blutrother Farbe. Das Bariumsalz,  $(C_{18}H_{13}N_2O_4)_2Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$ , ist ein rother, krystallinischer Niederschlag.

**Hippursäure-Azo- $\beta$ -Naphtol**,  $C_6H_4 \begin{cases} CO.NH.CH_2.CO_2H \\ N=N.C_{10}H_6.OH(\beta) \end{cases}$  <sup>1)</sup>,

krystallisirt aus heißem Alkohol, worin es schwer löslich ist, in rothgelben

1) Griess, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 2039.

Nadeln. In Wasser und Aether ist es nahezu ganz unlöslich. Es schmeckt schwach bitter. Zum Schmelzen erhitzt, zerfällt es sich.

**Benzol-Azo- $\beta$ -Sulfo- $\beta$ -Naphthol**,  $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_{10}H_6(SO_3H) \cdot OH$  ist ein ins Orange ziehender rother Farbstoff, welcher aus Diazobenzol und  $\beta$ -Naphthol- $\beta$ -Sulfosäure erhalten wird <sup>1)</sup>. Die Homologen des Diazobenzols geben mit derselben Sulfosäure ähnliche Farbstoffe.

**Anisol-Azo-Sulfo- $\beta$ -Naphthol**,  $C_6H_4(OCH_3) \cdot N = N \cdot (SO_3H) \cdot OH(\beta)$ . Die Erzeugung dieses Körpers, welcher den Namen Anisolroth erhalten hat, geschieht nach einem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen <sup>2)</sup> auf folgende Art. 10 kg Anisidin (Amidoanisol,  $C_6H_4(OCH_3)NH_2$ ) werden mit 30 kg concentrirter Salzsäure in 200 lit. Wasser gelöst und durch Zusatz von 5,61 kg Natriumnitrit in salzsaures Diazoanisol verwandelt. Bei dem Eintragen dieser Lösung in eine stets alkalisch gehaltene Lösung von 18,20 kg  $\beta$ -naphtholsulfosaurem Natrium scheidet sich der Farbstoff ab. — Das Patent erstreckt sich übrigens auch auf eine ganze Anzahl analoger Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Diazoanisolen auf  $\beta$ -Naphtholsulfosäure und von Diazoanisolsulfosäuren auf Naphthole und Naphtholsulfosäuren entstehen. Es streift dicht an das Patent der Höchster Fabrik, welches S. 916 erwähnt ist. Zur Darstellung der Amidoanisolsulfosäuren wird entweder Anisidin sulfurirt oder Anisolsulfosäure nitriert und amidirt. Sie geben nach der Umwandlung in Diazokörper mit  $\beta$ -Naphthol oder dessen Sulfosäuren rothe, cochenilleähnliche Farbstoffe. Die Aether der Amidonaphthole und Amidonaphtholsulfosäuren erzeugen violette, orseilleähnliche Farbstoffe.

**m-Benzoësäure-Azo-Sulfo- $\beta$ -Naphthol**,  $C_6H_4(CO_2H)N = N \cdot C_{10}H_6(SO_3H)OH$  <sup>3)</sup>. Salpetersaure Diazobenzoësäure wird in eine alkalische Lösung von  $\beta$ -Naphtholsulfosäure eingetragen und hernach die tief rothgelbe Flüssigkeit heiß mit viel starker Salzsäure vermischt, durch welche sie, namentlich beim Erkalten, nahezu vollständig ausgefällt wird. Man sammelt sie auf einem Filter, wäscht sie mehrmals mit verdünnter Salzsäure, löst darauf in möglichst wenig heißem Wasser und scheidet sie durch Salzsäure wieder aus. Sie krystallisirt in dunkelrothbraunen, schwach grün glänzenden Nadeln oder Blättchen. Obwohl dieselben in heißem Wasser ziemlich leicht und in kaltem ziemlich schwer löslich sind, so krystallisirt die Säure doch beim Erkalten der heiß gesättigten Lösungen nicht aus, sondern erst beim Verdunsten. In Aether ist die Säure unlöslich, auch in kochendem Alkohol nur sehr wenig löslich. Sie ist fast ganz geschmacklos. Beim Erhitzen verkohlt sie unter Entwicklung von schwefliger Säure. Wolle und Seide färbt sie schön rothgelb. —

<sup>1)</sup> Friedr. Bayer und Co., Deutsch. Pat. 18027, 18. März 1881. —

<sup>2)</sup> Deutsch. Pat. 12451, 3. Jan. 1879. — <sup>3)</sup> Griëß, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 2036.



Das saure Bariumsalz,  $[C_6H_4(COOH)N=N.C_{10}H_5.OH.SO_3]_2Ba + 4H_2O$ , entsteht als rothgelber, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag, wenn man die heiße, mit Essigsäure vermischte Lösung der Säure mit Chlorbarium versetzt. — Ueber das Verhalten der Säure bei der Reduction s. o. S. 1154.

**Anissäure-Azo- $\beta$ -Sulfonaphtol**,  $C_6H_3(OCH_3)(COOH)N=N.C_{10}H_5(SO_3H)OH$ <sup>1)</sup>, aus Diazoanisssäure und  $\beta$ -Naphtholsulfosäure. Die freie Säure wird durch Zusatz von starker Salzsäure zu ihrer concentrirten heißen wässerigen Lösung in dunkelrothen, sehr kleinen Nadelchen abgeschieden, wogegen sie aus heißer alkoholischer Lösung durch Salzsäure in Nadelchen von schwarzbrauner Farbe ausgefällt wird, welche namentlich beim Zerreiben einen schön grünen Metallglanz zeigen. Sie ist in salzsäurefreiem Wasser schon in der Kälte mit scharlachrother Farbe leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol, gar nicht in Aether. Sie schmeckt schwach sauer und zusammenziehend. Wolle und Seide färbt sie schön scharlachroth. — Das saure Bariumsalz,  $[C_6H_3(OCH_3)(CO_2H)N=N.C_{10}H_5.OH.SO_3]_2Ba + 8H_2O$  scheidet sich in dunkelrothen, sehr kleinen Nadelchen ab, wenn eine mit Essigsäure vermischte Lösung der Säure mit Chlorbarium versetzt wird. Bei 130° verliert es das Krystallwasser und färbt sich dunkelbraun.

**m-Nitrobenzol-Azo-Disulfo- $\beta$ -Naphthol**,  $C_6H_4(NO_2)N=N.C_{10}H_4(SO_3H)_2OH$  ( $\beta$ )<sup>2)</sup>, ist ein als Orange Nr. 3 bezeichneter, nicht näher beschriebener Farbstoff (nicht zu verwechseln mit Poirrier's Drangé III, S. 725).

**Sulfobenzol-Azo-Disulfo- $\beta$ -Naphthol**,  $C_6H_4(SO_3H)N=N.C_{10}H_4(SO_3H)_2OH$  ( $\beta$ ), erhielt Meldola<sup>3)</sup> aus p-Diazobenzolsulfosäure<sup>4)</sup> und  $\beta$ -naphtholdisulfosaurem Natrium. Nach der Neutralisation mit Ammoniak wird der gelbrothe Farbstoff ausgefärbt. — Denselben Körper stellte Stebbins<sup>5)</sup> dar; außerdem auch die isomere Verbindung  $C_6H_3(SO_3H)_2.N=N.C_{10}H_5(SO_3H)OH$ , sowie einen wahrscheinlich gleichfalls isomeren Körper durch Einwirkung von Schwefelsäure auf  $C_6H_5.N=N.C_{10}H_5(SO_3H)_2OH$ .

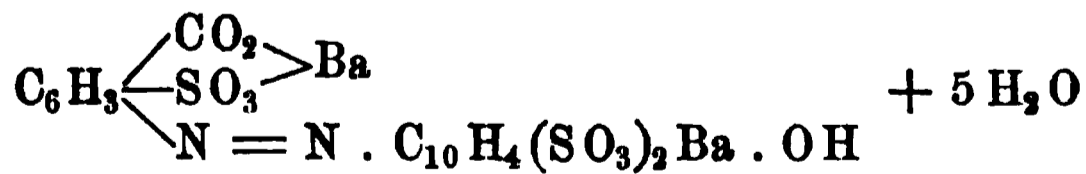
**m-Benzoësäure-Azo-Disulfo- $\beta$ -Naphthol**,  $C_6H_4(COOH)N=N.C_{10}H_4(SO_3H)_2.OH$ <sup>6)</sup>. Eine wässerige Lösung des Kalium- oder Natrium-

<sup>1)</sup> P. Griß, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 2039. — <sup>2)</sup> Stebbins, Chem. Industr. 1881, 87. — <sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 942. — <sup>4)</sup> Diese Säure kann leichter als auf dem S. 727 angegebenen Wege erhalten werden, indem man eine Lösung von sulfanilsaurem Natrium mit etwas mehr als der berechneten Menge salpetrigsaurem Natrium versetzt und das Gemisch in überschlüssige, kalt gehaltene, verdünnte Schwefelsäure einträgt. Die Diazosäure scheidet sich dann allmählig als weißes (zuweilen auch röthliches) Krystallpulver ab (Em. Fischer, Liebig's Annalen 190, 76). Die Ausbeute beträgt nach meinen Erfahrungen, falls man nicht in zu verdünnten Lösungen arbeitet, etwa 60 Proc. vom Gewichte des angewandten sulfanilsauren Natriums. — <sup>5)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, 1994. — <sup>6)</sup> Griß, ibid. 1881, 2037.

salzes der  $\beta$ -Naphthol- $\alpha$ -Disulfosäure wird mit etwas Ammoniak vermischt, darauf die nöthige Menge salpetersaurer Diazobenzoësäure zugesetzt, nach einiger Zeit die tief rothgelbe Flüssigkeit mit sehr viel Wasser verdünnt, mit Salzsäure stark angesäuert und dann kochend heiß Chlorbarium zugesetzt, wodurch das saure Bariumsalz des Farbstoffes als voluminöser rother Niederschlag gefällt wird. Es wird sofort auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und dann genau mit der zur Zersetzung erforderlichen Menge Schwefelsäure digerirt. Verdampft man dann die vom schwefelsauren Barium abfiltrirte Lösung, so hinterbleibt die Farbstoffsäure als gelbrothe, nur wenig krystallinische Masse. Dieselbe ist sowohl in kaltem Wasser, als in kaltem Alkohol sehr leicht löslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in Flocken ausgefällt. Versetzt man ihre heiße alkoholische Lösung mit hinreichend viel starker Salzsäure, so scheidet sie sich beim Erkalten in gelbrothen, mikroskopischen Nadeln aus, welche sich beim Trocknen im Luftbade braun färben. Sie schmeckt sauer und zusammenziehend. Wolle und Seide färbt sie schön orange-scharlach. — Das saure Bariumsalz,  $C_6H_4(CO_2H)N=N.C_{10}H_4.OH.(SO_3)_2Ba + 6H_2O$  bildet, wie oben erwähnt bereitet, einen rothen, amorphen, voluminösen Niederschlag, der beim Trocknen an der Luft körnig krystallinisch wird. — Das neutrale Bariumsalz,  $[C_6H_4(COO)N=N.C_{10}H_4(SO_3)_2Ba.OH]_2Ba + 12H_2O$  scheidet sich in kleinen rothen, aus mikroskopischen Nadeln zusammengesetzten Körnchen ab, wenn man eine sehr verdünnte, heiße ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbarium versetzt.

**m-Sulfobenzoësäure-Azo-Disulfo- $\beta$ -Naphthol,**

$C_6H_3(SO_3H)(COOH)N=N.C_{10}H_4(SO_3H)_2OH$ <sup>1)</sup>. Diese vierbasische Säure wird durch Einwirkung von Diazosulfobenzoësäure auf  $\beta$ -Naphthol- $\alpha$ -Disulfosäure dargestellt. Aus ihrer concentrirten, heißen wässerigen Lösung wird sie durch Salzsäure in stark glänzenden, gelbrothen Nadeln oder kleinen Prismen abgeschieden, welche in Wasser und Alkohol schon in der Kälte sehr leicht löslich, jedoch nicht zerfließlich, in Aether unlöslich sind. — Das saure Bariumsalz,  $[C_6H_3(SO_3H)(COO).N=N.C_{10}H_4(SO_3)_2.Ba.OH]_2Ba + 3H_2O$ <sup>2)</sup>, scheidet sich auf Zusatz von Chlorbarium zu einer mit Salzsäure versetzten, nicht allzu verdünnten wässerigen Lösung der Säure als schleimige Masse ab, welche sich jedoch, mit der Mutterlauge zum Kochen erhitzt, rasch in gelbe, in heißem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln verwandelt. — Das neutrale Bariumsalz,



<sup>1)</sup> Grieb, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 2038. — <sup>2)</sup> Ist wohl mit größerer Wahrscheinlichkeit  $[C_6H_3(SO_3)(COOH).N=N.C_{10}H_4(SO_3)_2Ba.OH]_2Ba + 3H_2O$  zu formuliren.

ist ein in Wasser nahezu ganz unlöslicher, körnig krystallinischer Niederschlag, welcher sich ausscheidet, wenn zu einer heißen, ammoniakalischen Lösung der Säure Chlorbarium gesetzt wird.

**p-Benzoësäureäthyl-Azo-Disulfo- $\beta$ -Naphthol**,  $C_6H_4(COOC_2H_5)N=N.C_{10}H_7(SO_3H)_2OH$ . Dieser rothe Farbstoff wird nach einem Patente der Farbwerke Meister, Lucius und Brüning in Höchst <sup>1)</sup> dargestellt, indem man 16,5 kg p-Amidobenzoësäureäthylester mit Hilfe von Natriumnitrit und Salzsäure diazotirt und das Diazochlorid des Esters mit einer alkalischen Lösung von 35 kg  $\beta$ -naphtholdisulfosaurem Natrium (der in Spiritus unlöslichen Modification, s. S. 899) behandelt. Der Farbstoff scheidet sich als gelbrothes Pulver aus, welches durch Lösen und Ausfällen gereinigt wird. — Ähnliche Körper können in analoger Weise erhalten werden. Die Methyl- und Äthylester von p-Diazozimmtsäure liefern rothe, von Diazo- $\alpha$ -Naphthoësäure bläulich bordeauxrothe, von Diazo- $\beta$ -Naphthoësäure bordeauxrothe Farbstoffe.

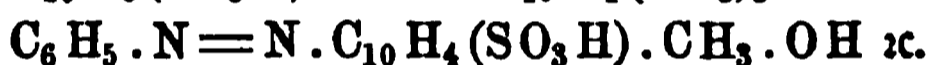
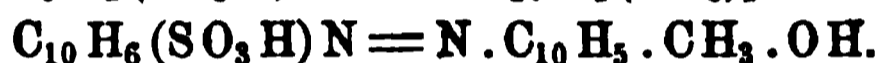
**Anissäure - Azo -  $\beta$  - Disulfonaphthol**,  $C_6H_3(OCH_3)(COOH)N=N.C_{10}H_7(SO_3H)_2OH + 3H_2O$  <sup>2)</sup>. Dieser scharlachrothe Farbstoff entsteht durch Einwirkung der Diazoanissäure auf die  $\alpha$ -Disulfosäure des  $\beta$ -Naphthols in alkalischer Lösung. Er ist der oben beschriebenen Monosulfosäure sehr ähnlich und krystallisirt wie diese in sehr kleinen Nadelchen, welche entweder braunroth, oder fast ganz schwarz gefärbt sind, beim Zerreiben metallisch grün werden und durch Befeuchten mit Wasser eine blutrothe Farbe annehmen. Von der Monosulfosäure unterscheidet er sich durch seine größere Löslichkeit in Wasser und Alkohol, sowie durch die rötheren, etwas bläulichen Töne, welche er beim Färben giebt. In Aether ist er ebenfalls ganz unlöslich. Er schmeckt ähnlich der Monosulfosäure, aber stärker sauer. — Ueber Schwefelsäure getrocknet, enthält er 3 Mol. Krystallwasser. — Das saure Kaliumsalz,  $C_6H_3(OCH_3)(COOK)N=N.C_{10}H_7(SO_3K)_2OH + 6H_2O$  wird durch Auflösen der Säure in kohlensaurem Kalium und Zusatz von Essigsäure dargestellt. Es bildet dunkelrothe, körnige Krystalle, leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

**$\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalin-Azo- $\beta$ -Sulfo- $\beta$ -Naphthol**,  $C_{10}H_7.N=N.C_{10}H_7(SO_3H)OH$  werden nach einem Patent von Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld <sup>3)</sup> erhalten durch Vereinigung von  $\alpha$ -, resp.  $\beta$ -Diazonaphthalin mit  $\beta$ -Naphthol- $\beta$ -Sulfosäure. Das erstere ist ein blaurother, letzteres ein mehr ziegelrother Farbstoff.

<sup>1)</sup> Deutsch. Pat. 15250, 22. Jan. 1881. — <sup>2)</sup> P. Griess, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 2040. — <sup>3)</sup> Deutsch. Pat. 18027, 18. März 1881.

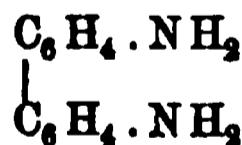
## Derivate der Methylnaphthaline.

Nach einem Patente der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin <sup>1)</sup> wird aus dem zwischen 225 und 250° siedenden Theil des Steinkohlentheers, welcher viel Methyl- und Dimethylnaphthalin enthält, durch Nitriren, Sulfuriren und Reduction Amidomethyl-, resp. Amido-dimethylnaphthalinsulfosäure dargestellt. Diese werden in die entsprechenden Diazoverbindungen übergeführt, welche mit  $\beta$ -Naphthol oder dessen Sulfosäuren Farbstoffe liefern. — Oder die Mischung von Methyl- und Dimethylnaphthalin wird in die Sulfosäure und weiter durch Schmelzen mit Kali in Methyl-, beziehungsweise Dimethylnaphthol umgewandelt. Diese Naphthole geben mit  $p$ -Diazobenzolsulfosäure, oder Diazonaphthalinsulfosäure, oder mit Amidoazobenzoldisulfosäure gelbrothe Farbstoffe; die Sulfosäuren der Methylnaphthole geben mit Diazoverbindungen rothe Farbstoffe. Die hier besprochenen Körper müssen beispielsweise folgende Formeln haben:

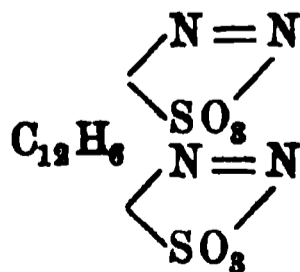
Farbstoffe, welche mehrere Azogruppen enthalten <sup>2)</sup>.

Wie schon auf S. 908 ff. dargelegt, gelingt es, complicirtere Dyazoverbindungen darzustellen, welche in ihrem Molekül zwei Azogruppen ent-

<sup>1)</sup> Deutsch. Pat. 15649, 18. Febr. 1881. — <sup>2)</sup> Außer den im Folgenden zu besprechenden Körpern gehört hierher auch eine Classe violett- bis rothbrauner Farbstoffe, welche Grieß (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 301) mittelst Benzidin,

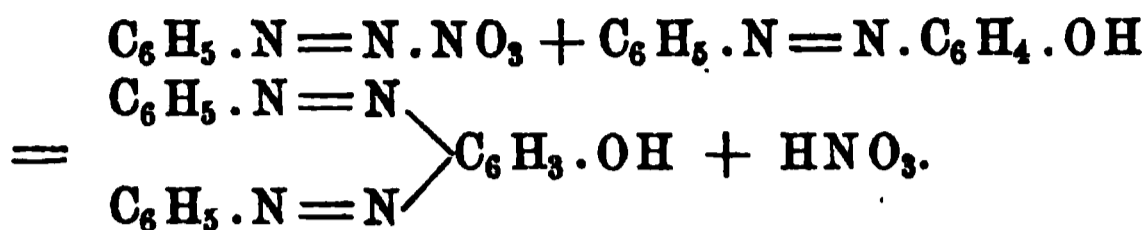


darstellte, indem er dasselbe zunächst in eine Benzidindisulfosäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{SO}_3\text{H})_2(\text{NH}_2)_2$ , diese mittelst salpetriger Säure in Tetrazodiphenyldisulfosäure,

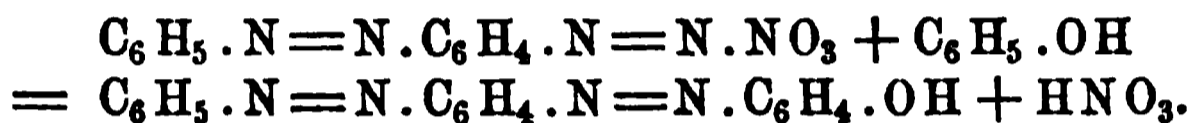


überführte und letztere mit den Sulfosäuren der Naphthole verband. Dieselben sind indessen noch nicht näher untersucht.

halten. Zwei allgemeine Wege bieten sich zur Erzeugung solcher Verbindungen: 1. Die Vereinkung von Diazokörpern mit Diazoverbindungen, also eine Wiederholung des Bildungsprocesses der ersteren. So verbindet sich salpetersaures Diazobenzol, ebenso wie mit Phenol, mit Diazobenzol, und es entsteht auf diese Weise der von Griefß als Phenolbidiazobenzol bezeichnete Körper:



2. Die Amidoazoverbindungen werden diazotirt und die so gebildete Diazoverbindung vereinigt sich nun gerade so wie ein einfacher Diazokörper mit einem Phenol; z. B. entsteht aus der Diazoverbindung des Amidoazobenzols und Phenol die oben als Azobenzol-Azobenzol-Phenol bezeichnete Verbindung:



Dieselbe ist mit dem Phenolbidiazobenzol isomer, und wie man leicht einsehen, unterscheiden sich beide darin, daß bei ersterem das Phenol das Bindeglied zwischen den beiden Diazobenzolresten bildet, während bei letzterem eine Phenylengruppe einerseits mit einem Diazobenzolreste, andererseits mit einem Diazophenolrest in Verbindung steht:

1.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$
2.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}.$

Nr. 1 hat eine symmetrische, Nr. 2 eine unsymmetrische Struktur. — Uebrigens sind sehr wohl auch solche Verbindungen denkbar, welche zwei Phenolreste und einen Kohlenwasserstoffrest enthalten, wie



und



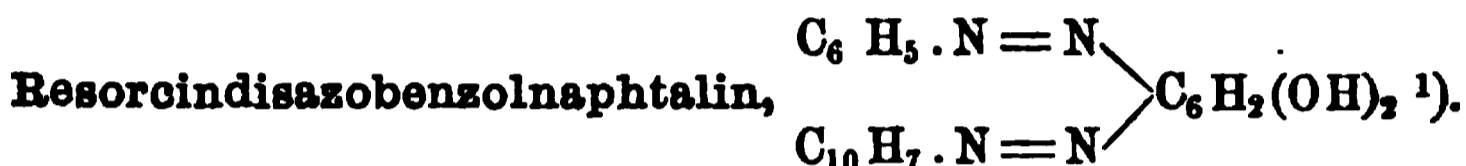
u. s. f.

Nach dem Vorschlage von Heumann<sup>1)</sup> können solche Verbindungen, welche durch die Anwesenheit zweier Azogruppen in ihrem Moleküle ausgezeichnet sind, passend als Disazokörper bezeichnet werden. Der Körper 1 (Phenolbidiazobenzol) würde dann den Namen Phenoldisazobenzol erhalten; 2 (Azobenzol-Azobenzol-Phenol) würde heißen Benzoldisazobenzolphenol. Der S. 909 angeführte Körper  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ : Phenoldisazobenzoltoluol, und die S. 911 erwähnte Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$ : Benzoldisazobenzolnaphtol.

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 813.

Das Gebiet dieser Verbindungen ist durch eine Anzahl in jüngster Zeit ausgeführter Untersuchungen nicht unwesentlich erweitert worden. Einige derselben haben eine mehr oder weniger erhebliche technische Bedeutung erlangt. Insbesondere ist zu nennen der schon S. 911 erwähnte Viebricher Scharlach; und ferner gewisse Resorcinverbindungen der II. Classe. Hier sind selbstverständlich nur die vom Naphthalin sich ableitenden Disazokörper zu besprechen.

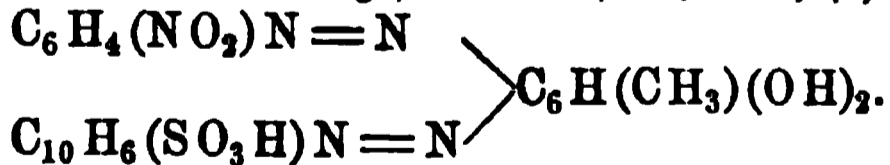
### 1. Disazokörper der I. Gruppe.



Dieser Körper ist bisher das einzige Naphthalinderivat dieser Gruppe, über welches nähere Angaben vorliegen. Zu seiner Darstellung wird eine alkalische Lösung von Naphthalinazoresorcine,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$  (s. o. S. 1155) mit einer Lösung von Diazobenzolchlorid versetzt, wobei sie sich dunkel färbt. Säure scheidet dann den Disazokörper als dunkel gefärbten Niederschlag ab, welcher von dem etwa beigemengten Ausgangsmaterial durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol gereinigt wird. Das so erhaltene Pulver nimmt nach dem Trocknen Cantharidenglanz an und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Der (schwer zu bestimmende) Schmelzpunkt ist  $156^\circ$ .

Eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung entsteht durch Umsetzung von Benzolazoresorcine,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$  mit Diazonaphthalin. Sie besitzt ähnliche Eigenschaften wie die vorige und schmilzt bei  $153$  bis  $155^\circ$ . Wahrscheinlich sind beide Körper identisch. Eine Verschiedenheit könnte nur darauf beruhen, daß die Azogruppen zu den Hydroxylgruppen des Resorcinrestes verschiedene Stellungen einnehmen.

Die Erzeugung von Disazoverbindungen des Resorcins *z.* ist Gegenstand eines der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin ertheilten Patentes <sup>2)</sup>. In der Beschreibung wird auch ein schön gelbbrauner Farbstoff erwähnt, welcher aus Nitranilin, Orcin und Naphthylaminsulfosäure dargestellt wird, also wahrscheinlich ein Körper von der Formel



<sup>1)</sup> Wallach, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882, 28. — <sup>2)</sup> Deutsch. Pat. 18861, 9. Aug. 1881.

## 2. Disazokörper der II. Gruppe.

Der schon S. 911 erwähnte „Biebricher Scharlach“, dessen Hauptbestandtheil eine Mischung von Sulfosäuren des Benzoldisazobenzol- $\beta$ -Naphthols ist, war in neuerer Zeit Gegenstand verschiedener Mittheilungen <sup>1)</sup>.

Bignan und Boasson <sup>2)</sup> nahmen die Priorität der Entdeckung für sich in Anspruch, indem sie darauf hinwiesen, daß die Firma Henriot, Romann und Bignan in Lyon schon am 22. August 1878 die Beschreibung derartiger Farbstoffe beim Conseil des Prud'hommes deponirt habe. Insbesondere fabricirt die genannte Firma unter dem Namen Ponceau RR einen Körper, welcher durch die Einwirkung von Diazoazobenzol auf  $\beta$ -Naphtholsulfosäure gewonnen wird, und der auf Wolle eine schönere und solidere Farbe giebt als Cochenille. Dieser Körper kann übrigens mit den aus der Diazoverbindung der Amidoazobenzolsulfosäure darstellbaren nicht identisch sein; sondern er kann mit ihnen isomer sein, oder auch sich von ihnen in der Anzahl der Sulfogruppen unterscheiden.

Ferner erhielt K. Krügener <sup>3)</sup> ein Patent auf die Darstellung gelber, rother und violetter Farbstoffe durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Amidoazobenzols und der Homologen, sowie der Sulfosäuren dieser Körper auf Phenole, Naphthole und Dioxynaphthalin, sowie auf deren Sulfosäuren, zum Theil unter Anwendung der nach dem sub Deutsch. Pat. 4186 <sup>4)</sup> patentirten Verfahren dargestellten Sulfosäuren. Um einen rothen Farbstoff darzustellen, der in der Nuance der reinen Cochenille fast gleichkommt und der mit Ponceau 3 R bezeichnet wird, verfährt man nach der Patentbeschreibung in folgender Art: 50 kg schwefelsaures Amidoazobenzol oder 47 kg salzsaures Salz werden in 230 kg rauchende Schwefelsäure von 14 Proc. Anhydridgehalt unter Abkühlen des Gefäßes langsam eingetragen und darauf im Wasserbade auf 60 bis 70° (im Innern) allmählig erwärmt, bis eine Probe sich klar in Wasser löst; es hat sich alsdann die Disulfosäure des Amidoazobenzols gebildet. Aus dem Natriumsalz wird mittelst Natriumnitrit in salzsaurer Lösung die Diazoazobenzoldisulfosäure dargestellt. — Andererseits löst man 29 kg  $\beta$ -Naphthol mit 16 kg Natriumcarbonat in so viel Wasser, daß beim Erkalten Alles gelöst bleibt, kühlt darauf auf 3 bis 5° C. ab und läßt nun die Diazoazobenzolsulfosäure langsam unter Umrühren zufließen. Der Farbstoff

<sup>1)</sup> Nähere Mittheilungen über die Darstellung der zur Fabrication des Biebricher Scharlachs erforderlichen Sulfosäuren des Amidoazobenzols sind theils früher gegeben (S. 720), theils finden sich solche in den im Folgenden auszüglich mitgetheilten Patentbeschreibungen. — <sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, 1060. — <sup>3)</sup> Deutsch. Pat. 16482, 14. Novbr. 1879. — <sup>4)</sup> Gräßler, Darstellung der Amidoazobenzolsulfosäure S. 720.

bildet sich sofort; er wird ausgesalzen, filtrirt, gepreßt und durch Umlösen gereinigt. — Die Homologen des Amidoazobenzols geben ebenfalls schöne, gelbrothe und rothe Farbstoffe. Das  $\beta$ -Naphthol kann hierbei auch durch  $\alpha$ -Naphthol, Phenol oder Dioxynaphthalin ersetzt werden<sup>1)</sup>. Auch das Amidoazonaphthalin giebt mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, mit Phenol und Dioxynaphthalin schön rothe Farbstoffe. Die Phenole können durch deren Mono- und Disulfosäuren ersetzt werden. — Ferner kann man gemischte Amidoazoverbindungen verwenden, z. B. Benzolazoamidoxylol,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2NH_2$ .

Die Darstellung der Sulfosäuren der gemischten Amidoazoverbindungen geschieht analog derjenigen der Amidoazobenzoldisulfosäure, mittelst rauchender Schwefelsäure von 14 Proc. Anhydrid. Die Menge der anzuwendenden Säure hängt davon ab, ob Mono- oder Disulfosäure dargestellt werden soll. Sie muß so bemessen werden, daß das zur Wirkung kommende Anhydrid im einen Falle 1 Mol., im anderen Falle 2 Mol. auf 1 Mol. der Amidoazoverbindung entspricht. Die Mono- und Disulfosäuren der gemischten Amidoazoverbindungen geben, mit salpetrigsaurem Natrium und Salzsäure diazotirt, Diazoazoverbindungen, welche sich mit Naphtholen, Dioxynaphthalinen und Phenolen zu gelben, rothen, violetten und blauvioletten Farbstoffen verbinden. — Die Diazoazoverbindungen der gemischten Azokörper geben mit den Mono- und Disulfosäuren der Naphthole, Dioxynaphthaline und des Phenols ebenfalls Farbstoffe, welche in der Nuance röther oder bläulicher sind, als die genannten. Aus der von Gräßler dargestellten Amidoazobenzolmonosulfosäure (man nimmt dazu das im Handel als „Echtgelb“ vorkommende Natriumsalz) und der Homologen erhält man durch Diazotiren und Einwirkung auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, Phenol und Dioxynaphthalin rothe und violette Farbstoffe; der mit  $\beta$ -Naphthol erzeugte Farbstoff ist der schönste.

Gräßler<sup>2)</sup> hat auch die Darstellung derjenigen Farbstoffe patentirt, welche durch die Einwirkung von salzsaurem Diazoazobenzol,  $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot Cl$ , auf die Naphthole und Dioxynaphthaline, Orcin, Resorcin, sowie auf deren Sulfosäuren entstehen. Der mittelst  $\beta$ -Naphtholsulfosäure erhaltene Farbstoff wäre identisch mit dem Ponceau RR von Henriet, Romann und Bignan (s. o.).

Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld<sup>3)</sup> benutzen die von ihnen aufgefundene isomere  $\beta$ -Naphtholsulfosäure (s. o. S. 1117; für dieselbe ist das spritlösliche Natriumsalz charakteristisch) zur Erzeugung rother und gelber Farbstoffe, insbesondere des „Croceinscharlach“. Dieser Farbstoff wird auf folgende Art bereitet: 50 kg Amidoazobenzolmonosulfosäure werden in 500 lit. Wasser unter Zusatz der nöthigen Menge Ammoniak gelöst, auf ca. 5° abgekühlt, hierauf mit 80 kg Salzsäure und 13 kg salpetrigsaurem Natrium von 100 Proc. versetzt. Nach mehrstündigem Stehen läßt man die gebildete Diazoazobenzolmonosulfosäure langsam in eine Lösung von 75 kg

<sup>1)</sup> Doch sind wohl ohne Zweifel die  $\beta$ -Naphtholderivate technisch am wichtigsten. —  
<sup>2)</sup> Deutsch. Pat. 16483, 3. Decbr. 1879. — <sup>3)</sup> Deutsch. Pat. 18027, 18. März 1881.



krystallisirter Monosulfosäure des  $\beta$ -Naphthols in 500 lit. Wasser und 140 kg 10 procentigem Ammoniak einfließen. Der Farbstoff bildet sich direct nach der Gleichung:

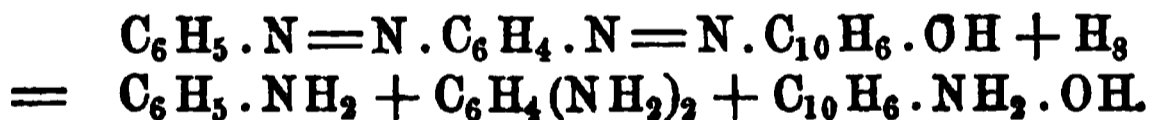


Er wird nun ausgesalzen und durch Umlösen gereinigt. Der Croceïn-scharlach färbt gleich gut auf Wolle und Baumwolle.

Amidoazobenzol anstatt der Sulfosäure angewendet, giebt einen Farbstoff von etwas gelberer Nuance. Die Homologen des Amidoazobenzols und deren Monosulfosäuren geben mehr bläuliche Farbtöne.

Auch Stebbins<sup>1)</sup> hat eine Reihe ähnlicher Farbstoffe dargestellt, ohne aber einen näher zu beschreiben. Dagegen ist eine eingehendere Untersuchung des Viebricher Scharlachs von Niezki<sup>2)</sup> publicirt worden. Derselbe stellte zunächst das

Benzoldisazobenzol- $\beta$ -Naphthol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$ , dar. Der Körper entsteht leicht, wenn man eine aus Amidoazobenzol, Salzsäure und Natriumnitrit bereitete Lösung von Diazoazobenzol mit einer alkalischen  $\beta$ -Naphthollösung zusammenbringt. Er bildet ein lebhaft ziegelrothes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkalilauge, wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt er in hübschen braunen Blättchen von grünem Metallschimmer. Schmelzpunkt  $195^\circ$ . — Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit dunkelgrüner Farbe, Wasser scheidet ihn unverändert wieder ab. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Sulfosäure, welche sich durch concentrirte Schwefelsäure blau färbt. — Energische Reductionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, spalten ihn in Amidonaphthol,  $p$ -Phenylendiamin und Anilin:



Wendet man zur Darstellung des Farbstoffes statt des Amidoazobenzols dessen Sulfosäuren an, so entstehen die Sulfosäuren der obigen Disazoverbindung. Die Monosulfosäure, aus Amidoazobenzolmonosulfosäure dargestellt, bildet mit Alkalien Salze, welche sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser lösen und sich daraus beim Erkalten als brauner, flockiger Niederschlag abscheiden. Das Natriumsalz,  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}(\text{SO}_3\text{Na})$  krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hübschen, rothen Nadeln, welche beim Trocknen Krystallwasser verlieren. Bei  $130^\circ$  getrocknet, besitzen sie die angegebene Zusammensetzung.

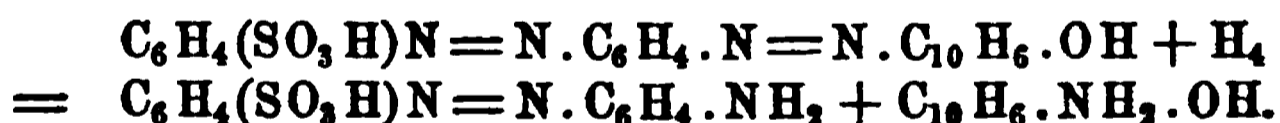
Die Disulfosäure, aus der Amidoazobenzoldisulfosäure dargestellt, unterscheidet sich von der vorigen durch viel größere Wasserlöslichkeit. In wenig heißem Wasser zerfließt ihr Natriumsalz zu einem zähen Syrup,

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, 2419. — 2) Ibid. 1880, 1838.

welcher erst nach langem Stehen krystallinisch wird. Versetzt man eine verdünnte, heiße Lösung vorsichtig mit Kochsalz, so scheidet sich das Salz beim Erkalten in Gestalt einer aus langen, verfilzten Nadeln bestehenden Gallerte aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in haarfeinen, hochrothen Nadeln, welche beim Trocknen unter Wasserverlust braun werden. Das wasserfreie Salz besitzt die Formel  $C_{22}H_{14}N_4O(SO_3Na)_2$ . — Die Mono- und Disulfosäure des Benzoldiazobenzol- $\beta$ -Naphthols bilden äußerst beständige Salze, welche durch verdünnte Säuren nicht zerlegt werden. Starke Salzsäure scheidet bei genügender Concentration der Lösungen daraus die Säuren ab, welche in Löslichkeit und Ansehen den Alkalisalzen sehr ähnlich sind. Die Calcium- und Bariumsalze sind fast völlig unlöslich. — Starke Alkalilauge färbt die rothen Salze schmutzig violett, concentrirte Schwefelsäure schön dunkelgrün.

Die Natriumsalze der Mono- und Disulfosäure bilden die Bestandtheile des Viebricher Scharlachs. Beide sind ausgezeichnete Farbstoffe, sie färben Wolle und Seide in Gegenwart von sauren Beizen in schön cochenerothen Nuance und übertreffen alle bisher bekannten rothen Azofarbstoffe an Farbkraft. — Höhere Sulfosäuren sind in dem Handelsproducte nicht enthalten. Die Trisulfosäure des Amidoazobenzols kann unter den bei der Fabrication eingehaltenen Bedingungen höchstens spurenweise entstehen. Der daraus zu erhaltende rothe Farbstoff würde aber, da er durch Kochsalz nur sehr schwierig abschreibbar ist, bei weiteren Reinigungsprocessen in der Mutterlauge bleiben. Man sucht schon aus diesem Grunde die Bildung von solchen höheren Sulfosäuren zu vermeiden.

Sehr interessant ist das Verhalten dieser Körper gegen gelinde Reductionsmittel. Während durch Zinn und Salzsäure, wie oben angegeben, beide Azogruppen gesprengt werden, spaltet sich bei der Einwirkung von Zinkstaub oder Natriumamalgam in alkalischer Lösung nur Amidonaphthol ab, während die Amidoazobenzolsulfosäure zurückgebildet wird, z. B.:



Auch diese Reaction kann dazu dienen, die Körper ihrer Herkunft nach zu erkennen. — Läßt man die Sulfosäuren des Naphthols auf Diazoazobenzol und dessen Sulfosäuren einwirken, so kann man noch eine erhebliche Anzahl ähnlicher Farbstoffe erhalten, welche ja auch theilweise in den vorstehend mitgetheilten Patenten erwähnt sind. Wie schon auf S. 911 angegeben, zeigen diese Körper mit concentrirter Schwefelsäure interessante Farbreactionen, welche von der Stellung der Sulfogruppen abhängen und daher dazu dienen können, in einfachster Weise die Constitution der betreffenden Farbstoffe zu ermitteln. Nach den neuesten Mittheilungen von Niekki färben sich die Körper, welche nur im Benzolkern sulfonirt sind, ebenso wie der schwefelfreie Diazokörper, durch concentrirte Schwefelsäure schön dunkelgrün. Körper, welche die Sulfogruppe nur im Naphtholrest enthalten,

werden dadurch violett, und solche, die sie im Benzol- und gleichzeitig im Naphtholrest enthalten, rein blau gefärbt.

Behandelt man das Benzoldisazobenzol- $\beta$ -Naphthol bei 60 bis 100° mit rauchender, oder bei höherer Temperatur mit gewöhnlicher Schwefelsäure, so scheinen die Sulfogruppen in beide Reste einzutreten. Im ersteren Falle entsteht direct eine blaue Lösung, bei Anwendung von englischer Schwefelsäure dagegen löst sich der Azokörper unverändert mit grüner Farbe, welche erst bei längerem Erhitzen auf 100 bis 120° unter Bildung der Sulfosäure in reines Blau umschlägt.

## Die Indophenole.

Unter dem Namen „Indophenol“ ist seit einiger Zeit ein blauer Farbstoff im Handel, welcher, wie es scheint, eine hervorragende technische Bedeutung besitzt, indem er ähnlicher Anwendungen fähig ist wie der Indigo, und dabei zu mäßigen Preisen hergestellt werden kann. Dieser Körper ist der Repräsentant einer ganzen Classe analoger Farbstoffe, welche durch die gleichzeitige Oxydation von Paradiaminen und Phenolen, oder durch Einwirkung von Nitrosoaminen auf Phenole erhalten werden können. Da das „Indophenol“, welches sich zunächst Eingang in die Praxis verschafft hat, ein Derivat des  $\alpha$ -Naphthols ist, so wird hier der Ort sein, über diese Körper zu berichten.

Schon Caro war bei seinen Arbeiten über die Induline und die damit zusammenhängenden Farbstoffe auf die Indophenole gestoßen<sup>1)</sup>. Unabhängig von ihm sind sie dann von Witt in Gemeinschaft mit H. Röchlin entdeckt worden, welche sofort ihre Bedeutung erkannten und sie zum Gegenstande eingehender Studien, besonders mit Rücksicht auf ihre technische Erzeugung und Anwendung gemacht haben. Die praktische Ausarbeitung des Verfahrens für die Fabrikation, welche sehr bedeutende Schwierigkeiten darbot, ist hauptsächlich durch Dr. L. Gans in Frankfurt a. M. und die Baseler Firma Durand und Huguenin herbeigeführt worden.

Witt wurde auf die Indophenole geführt im Verfolg von Arbeiten, welche sich an seine Untersuchungen über das Safranin und das Toluylblau (S. 735 und 754) angeschlossen<sup>2)</sup>. Wie bei der Besprechung des letzteren

<sup>1)</sup> S. Fehling's „Neues Handwörterbuch der Chemie“, Bd. III, S. 791. The Journal of the Society of chemical Industry 1882, 258. — <sup>2)</sup> Eine Geschichte des Indophenols hat Witt im Journ. of the Society of chemical Industry 1882, 255, gegeben, welcher die folgenden Angaben entnommen sind.

Farbstoffs dargelegt, wird derselbe durch Oxydation einer Mischung von Dimethylparaphenyldiamin und *m*-Toluyldiamin erhalten; der Proceß kann aber zweckmäßig so abgeändert werden, daß das Oxydationsmittel gewissermaßen intramolekular angewendet wird, und dieses geschieht, wenn man statt des Dimethylphenyldiamins Nitrosodimethylanilin anwendet und dieses direct auf das Toluyldiamin einwirken läßt. Die Nitroso-Gruppe liefert hier den zur Oxydation erforderlichen Sauerstoff. Am Schlusse des Abschnitts über das Toluylenblau (S. 758) ist auch schon erwähnt worden, daß die Reaction auf andere Amine und Nitrosokörper ausdehnbar ist, besonders auf Monamine und Phenole. — Fast gleichzeitig mit Witt hat R. Meldola sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt und entdeckte die Einwirkung von Nitrosoverbindungen auf Phenole (s. unten die mitgetheilten Patente). Aber die Auffindung des Indophenols selbst wurde durch einen Zufall herbeigeführt. Durch die Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf  $\alpha$ -Naphthol entsteht ein violetter Farbstoff, welcher unmittelbar auf der Faser erzeugt werden kann, wenn man eine essigsaurer Lösung der beiden Körper aufdrückt und dämpft. Mit Versuchen über dieses Verfahren beschäftigt, machte H. Röchlin die Beobachtung, daß statt einer violetten eine blaue Farbe erscheint, wenn eine alkalische Mischung der genannten Körper auf das Gewebe gebracht und gedämpft wird. Die Reaction ist fast auf alle Phenole anwendbar und in den meisten Fällen veranlaßt sie die Bildung von intensiv blauen Farbstoffen.

Die Indophenole bezeichnet Witt als die sauren Analoga des Toluylenblaus; wobei jedoch nicht zu vergessen ist, daß die Constitution des letzteren Farbstoffs noch fraglich und daß von den Indophenolen noch nicht einmal die Zusammensetzung ermittelt ist.

Wie schon erwähnt, entstehen aus der Einwirkung von Nitrosokörpern auf Phenole in essigsaurer Lösung violette Farbstoffe, welche dem Toluylenroth ähnlicher sind als dem Toluylenblau. Die blauen Farbstoffe dagegen bilden sich leicht, wenn die Oxydation in alkalischer oder auch vollkommen neutraler Lösung erfolgt. Die meisten der so bereiteten Verbindungen gleichen in ihrem Farbenton so sehr dem Indigo, daß sie vielfach an seiner Stelle verwendet werden können. Ihre Darstellung ist patentirt und das Patentrecht auf die Firmen Leopold Casella in Frankfurt a. M. und Durand und Huguenin in Basel und Lyon übergegangen.

Beide Wege der Bereitung können befolgt werden. Die erste Methode besteht darin, eine alkalische Lösung des Phenols mit Nitrosodimethylanilin oder einem anderen Nitrosoamin zu erwärmen. In einigen Fällen erfolgt die Reaction sogar schon in der Kälte oder bei längerer Einwirkung. Nach der zweiten Methode oxydirt man eine alkalische oder genau neutrale Mischung des Kalium- oder Natriumphenolates mit einem *p*-Diamin. Durch Anwendung verschiedener Phenole oder Diamine kann eine große Zahl derartiger Farbstoffe erzeugt werden. Die wichtigsten sind die aus Dimethylparaphenyldiamin einerseits und gewöhnlichem Phenol oder  $\alpha$ -Naphthol

andererseits. Das Indophenol des  $\beta$ -Naphthols ist von rother Nuance und von geringer praktischer Bedeutung <sup>1)</sup>).

Um das Indophenol in kleinem Maßstabe zu bereiten, löst man am besten 1 Mol.  $\alpha$ -Naphthol und 3 Mol. Natrium in einer großen Menge Wasser und fügt dazu eine Lösung von 1 Mol. salzsaurem Dimethylparaphenyldiamin und so viel Alkali, als erforderlich ist, um einen etwa entstandenen Niederschlag wieder zu lösen. Die Flüssigkeit ist zuerst farblos, sehr bald aber beginnt sie sich blau zu färben durch den Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffs. Nach einiger Zeit setzt sich das Indophenol in Krystallen ab. Besser indessen ist es, die Reaction durch Zusatz eines Oxydationsmittels zu unterstützen. Sehr gut wirkt Ferrichlorid; sein Preis aber verbietet seine Anwendung im Großen. Hier wird es vortheilhaft durch chromsaures Kalium ersetzt. Wird eine Auflösung des neutralen Chromates zu der alkalischen Reaktionsflüssigkeit gegeben, so findet keine Einwirkung statt; wenn aber durch allmäligen Zusatz sehr verdünnter Essigsäure das Alkali abgestumpft und das neutrale Chromat in Dichromat verwandelt wird, so entsteht das Indophenol sofort und die Flüssigkeit wird blau, undurchsichtig und kupferglänzend. Der entstandene Niederschlag ist äußerst fein vertheilt; er ist nicht reines Indophenol, sondern eine Verbindung desselben mit Chromoxyd. Das Handelsproduct ist der chromfreie Farbstoff. Derselbe wird entweder als Paste oder als Pulver verkauft; der gegenwärtige Marktpreis ist 4 Shilling pro Kilogramm 25 procentiger Paste oder 16 Shilling pro Kilogramm Pulver, also erheblich niedriger als der des Indigos. Als einzige Verunreinigung des Handelsproductes bezeichnet Witt eine Spur des oben genannten violetten Farbstoffs (der sich als Hauptproduct in essigsaurer Lösung bildet); derselbe wird durch die Weizen wie Indophenol fixirt, beeinträchtigt aber durchaus nicht die Schönheit der Färbung. Um ganz reines Indophenol zu bereiten, wird das Handelsproduct mit kalter einprocentiger Schwefelsäure gewaschen, bis die Waschwässer farblos ablaufen. — Reines Indophenol löst sich mit gelber Farbe in verdünnter Salzsäure. Es entsteht ein Salz, welches so unbeständig ist, daß beim Schütteln der Lösung mit Aether dieser sich schön blau färbt, indem er freies Indophenol aufnimmt. In Wasser ist der Farbstoff ganz unlöslich; löslich dagegen in den sonstigen üblichen Lösungsmitteln, besonders in Alkohol mit tiefblauer Farbe. Starke Säuren zerstören ihn. Die Zersetzungproducte sind denen analog, welche das Toluylblau durch anhaltendes Erhitzen giebt: es entsteht eine Mischung von Mel-dola's  $\alpha$ -Naphtholviolett (entsprechend dem Toluylroth) und Leukoindophenol (entsprechend dem Leukotoluylblau). Der letztere Körper kann auch durch Reduction des Indophenols erhalten werden. Behandelt man dieses mit einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure, so verwandelt es sich in ein graues Pulver, das Zinnsalz des Leukoindophenols. Wird es filtrirt und gewaschen, so bildet es eine gleichmäßig röthlichgraue Paste, welche unter

<sup>1)</sup> Der Umstand, daß gerade das  $\alpha$ -Naphthol den wichtigeren Farbstoff liefert, ist beachtenswerth, da unter den Azofarbstoffen gerade die Derivate des  $\beta$ -Naphthols die größere Bedeutung haben.

dem Namen Indophenolweiß in den Handel gebracht worden ist. Diese Leuoverbindung löst sich in 40 Thln. Wasser; sie ist in Gegenwart von Säuren gegenüber dem oxydirenden Einfluß der Luft vollkommen indifferent. Die geringste Spur einer Säure genügt, um diese Indifferenz zu erhalten. Sobald aber ein Alkali zugegen ist, so absorbiert das Leukoindophenol mit der größten Begierde Sauerstoff aus der Luft und der blaue Farbstoff wird regenerirt. Diese Eigenthümlichkeit ist wichtig für die Färberei und Druckerei. Sie ermöglicht die Verwendung des Leukoindophenols und erlaubt es, Färbebäder und Druckfarben damit anzusetzen, welche sich beliebig lange halten, wenn sie mit Essigsäure angesäuert sind. Ist dann der Leukokörper durch Färben oder Drucken auf der Faser befestigt, so braucht nur die Säure durch Waschen oder Dämpfen entfernt zu werden, worauf die Farbe entweder durch Aussetzen an die Luft oder durch Anwendung eines oxydirenden Bades entwickelt werden kann. Die Anziehungskraft des Leukoindophenols für den Sauerstoff ist in alkalischer Lösung so groß, daß eine Lösung von salpetrigsaurem Natrium durch dieselbe augenblicklich reducirt wird unter Bildung von Ammoniak. Daher könnte salpetrigsaures Natrium als Oxydationsmittel dienen, doch ist Kaliumchromat für die Praxis vorzuziehen. — Für die Druckerei ist es vortheilhaft, statt des fertigen Leukoindophenols den blauen Farbstoff zu verwenden und diesen erst in der Druckfarbe zu reduciren, indem man der Indophenolblaupaste essigsäures Zinn zusetzt und auf 50 bis 60° erwärmt. Zum Färben ist das Leukoindophenol des Handels bequemer. Es wird in schwach mit Essigsäure angesäuertem Wasser gelöst. Seide und Wolle nehmen die Leuoverbindung ohne weiteres aus dem Bade auf. Baumwolle muß vorher mit Türkischrothöl gebeizt werden. Nach dem Färben, welches in der Kälte vorgenommen wird, wäscht man und nimmt dann durch ein auf etwa 50° erwärmtes einprocentiges Bad von Kaliumdichromat <sup>1)</sup>.

Das Indophenol des gewöhnlichen Phenols verhält sich ähnlich dem des  $\alpha$ -Naphthols. Sein Farbenton ist grüner und glänzender. Es löst sich leichter in Alkohol und krystallisirt daraus in glänzenden grünen Nadeln.

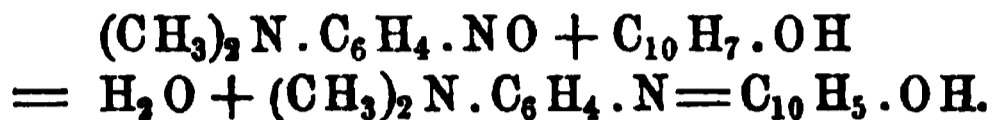
Das Indophenol ist sehr widerstandsfähig gegen die Wirkung der Seife und des Sonnenlichtes.

Ueber die von Meldola dargestellten Farbstoffe ist kurz Folgendes mitzutheilen <sup>2)</sup>. Sie entstehen durch die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenole, die keine Methylgruppe enthalten. Löst man z. B. 1 Mol.  $\beta$ -Naphthol in dem gleichen Gewicht heißen Eisessigs und trägt nach und nach 1 Mol. salzsaures Nitrosodimethylanilin ein, so nimmt das Gemenge bald eine schön blaue Farbe und Bronze glanz an. Nach beendeter Reaction wäscht man die Schmelze mit Wasser, löst sie in heißem Alkohol und setzt Salzsäure zu. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat des Farbstoffs in starken Nadeln vom Aussehen des Kaliumpermanganates ab. Die wässerige Lösung ist intensiv

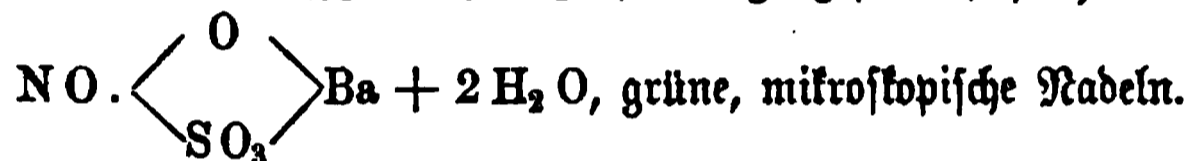
<sup>1)</sup> Speciellere Angaben s. Musterzeitung f. Färberei u. 1882, Nr. 31 u. 32. —

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1879, 2065; 1881, 532. — Chem. Industr. 1880, 276, 359.

violett; durch einen Ueberschuß von starker Schwefelsäure wird sie tiefblau. — Das Sulfat und Nitrat bilden kleine broncegrüne Nadeln; die freie Base ist ein dunkles, nicht krystallinisches Pulver, das sich in Benzol mit rother Farbe löst. Durch Reductionsmittel wird eine Leukobase gebildet, die sich aber wegen ihrer Unbeständigkeit nicht isoliren läßt. — Das Acetat der Farbbase färbt Seide dunkelviolet; Wolle tief indigblau. — Phenol, Resorcin,  $\alpha$ -Naphthol geben analoge Farbstoffe. Nach Meldola's Ansicht verläuft die Reaction zwischen Nitrosodimethylanilin und  $\beta$ -Naphthol im Sinne der folgenden Gleichung:



Nitroso- $\beta$ -Naphtholsulfosäure liefert mit Phenolen, Mono- und Diaminen Farbstoffe, welche sich von den vorigen durch die Anwesenheit der Sulfogruppe unterscheiden, sie aber an Werth nicht übertreffen. Die genannte Nitrososulfosäure<sup>1)</sup>,  $\text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{NO} \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  wird erhalten, wenn eine Lösung eines  $\beta$ -naphtholsulfosauren Salzes mit der Lösung der äquivalenten Menge salpetrigsauren Natriums gemischt und mit Salzsäure angesäuert wird. Fügt man darauf Ammoniak und Chlorbarium hinzu, so fällt das Bariumsalz der Nitroso- $\beta$ -Naphtholsulfosäure nieder. Sie bildet zwei Reihen Salze:  $(\text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{NO} \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ , orange gefärbte, flache Nadeln, und  $\text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot$



Stebbins<sup>2)</sup> hat die von Meldola aufgefundenene Reaction sogleich nach ihrer Bekanntmachung auf analoge Fälle ausgedehnt. Er ließ zu 1 Mol.  $\beta$ -naphtholsulfosaurem Natrium, gelöst in der gleichen Menge Eisessig, bei 110° nach und nach 1 Mol. salzsaures Nitrosodimethylanilin treten. Die Masse wird zuerst braun, darauf tritt Gasentwicklung ein, die sich aber bald wieder mäßigt und zuletzt ganz aufhört. Man erhitzt noch einige Zeit, um den Eisessig fortzujagen, löst dann die dunkelgrün schillernde Schmelze in heißem Wasser und versetzt mit Kalilauge. Der braune, flockige Niederschlag wird abfiltrirt und bei gelinder Wärme mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, worin er sich mit prachtvoller, kornblumenblauer Farbe löst. Die Lösung wird filtrirt und zur Trockne verdampft. Der Farbstoff stellt nach dem Zerreiben ein broncefarbenes Pulver dar. Er ist in Wasser leicht löslich und färbt Wolle und Seide in saurem Bade schön blau. — Wird der durch Fällen mit Kalilauge erhaltene Körper mit starker Schwefelsäure behandelt, so löst er sich leicht mit dunkelgrüner Farbe, welche aber durch Zusatz von Wasser wieder in Blau übergeht. — Der Farbstoff scheint saure und basische Eigenschaften zu haben: er vereinigt sich mit Basen zu farblosen Körpern, mit Säuren zu schön blauen Farbstoffen.

Folgendes ist der wesentlichste Inhalt der auf die Indophenole bezüglichen Patente:

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, 1994. — <sup>2)</sup> Ibid. 2179.

Otto Nikolaus Witt in Mühlhausen. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitroskörpern oder Chlorchinonimiden auf aromatische Metadiamine<sup>1)</sup>.

Durch Einwirkung der Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine oder der Nitrosophenole auf Metadiamine, wie Phenyl- und Toluylendiamin, entstehen Farbstoffe, welche durch Oxydation neue Farbstoffe liefern. Durch Vermischen von 1 Mol. m-Phenylendiamin und 1 Mol. salzsaurem Nitrosodimethylanilin in wässriger Lösung entsteht beim Kochen ein violetter Farbstoff. Man setzt so viel Salzsäure zu, daß derselbe in Lösung bleibt. Luftzutritt oder Zusatz eines anderen Oxydationsmittels beschleunigt die Reaction. Der Farbstoff kann durch Ausfällen als Salz, oder durch Metallsalze als Doppelchlorid, oder durch ein Alkali als freie Base gefällt werden. Er färbt Seide tief braunroth. — m-Toluylendiamin liefert unter gleichen Umständen einen erst blauen, dann nach Wasserabspaltung rothen Farbstoff. — Analoge Farbstoffe entstehen aus Nitrosophenol und Metadaminen, ferner durch Oxydation eines Gemisches der Metadiamine mit p-Amidodimethylanilin oder p-Amidophenol. — Statt der Nitroskörper können auch die sogenannten Chinonchlorimide<sup>2)</sup> verwendet werden, welche entstehen, wenn Chlorkalklösung auf die Chlorhydrate der Amidophenole oder Paradiamine einwirkt.

Horace Köchlin in Lörrach und Dr. Otto N. Witt in Mühlhausen. Darstellung blauer und violetter Farbstoffe<sup>3)</sup>.

Die Farbstoffe können nach zwei verschiedenen Methoden erhalten werden. I. Die Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine oder Phenole, sowie die sogenannten Chlorchinonimide bilden, wenn man sie längere Zeit mit alkalischen oder ammoniakalischen Lösungen von Phenolen in Berührung läßt, bei gewöhnlicher Temperatur Farbstoffe. Die Bildung derselben erfolgt sofort, wenn man die Reaction durch Zusatz von Reductionsmitteln, wie Zinkstaub, Zinnorydul oder Traubenzucker einleitet. — II. Dieselben Farbstoffe entstehen, wenn schwach alkalische, neutrale oder schwach (am besten essig-) saure Mischungen von Phenolen mit Paraamidokörpern, primären, secundären und tertiären aromatischen Aminen oxydirt werden. Als Oxydationsmittel können dienen: der Sauerstoff der Luft; ferner Chromate, Ferrichanwasserstoffsäure, Permanganate, Hypochlorite u. s. f. Ein blauer Farbstoff wird z. B. folgendermaßen erhalten: 10 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin werden in 1000 lit. Wasser gelöst und durch 10 kg Zinkstaub unter Erwärmen auf 45 bis 50° zu p-Amidodimethylanilin reducirt. Die Flüssigkeit wird darauf mit einer Lösung von 12 kg  $\alpha$ -Naphthol, 12 kg Natronlauge 1,29 spec. Gew., 10 kg Kaliumdichromat, 200 lit. Wasser gemischt. Darauf fügt man Essigsäure hinzu. Der Farbstoff entsteht sofort und wird vollständig gefällt, sobald die Flüssigkeit schwach sauer geworden ist. Das

<sup>1)</sup> Deutsch. Pat. 15272, 6. Novbr. 1880. — <sup>2)</sup> Körper vom Typus  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N-Cl \\ | \\ \diagdown N-Cl \end{matrix}$

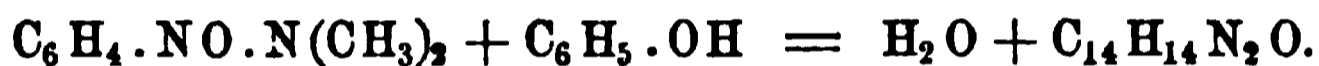
<sup>3)</sup> Deutsch. Pat. 15915, 19. März 1881.



mit  $\alpha$ -Naphthol erhaltene Product ist rein blau, während das aus Phenol entstehende etwas grünlichiger ist. Resorcin und  $\beta$ -Naphthol erzeugen violette und graublaue Töne.

Man kann die Farbstoffe auch auf der Faser selbst hervorrufen, was namentlich für den Rattendruck Vortheile bietet, und zwar nach folgenden Methoden: I. Der zu bedruckende Stoff wird mit einer Lösung von Naphtholnatrium imprägnirt und nach dem Trocknen mit einer verdickten Lösung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin bedruckt, welcher ein erst in Gegenwart von Alkalien wirkendes Reductionsmittel — Zinnorydul, Traubenzucker — zugesetzt ist. Die Farbe erscheint nach dem Dämpfen und ist licht- und seifenächt. — II. Der Stoff wird mit der Lösung eines Reductionsmittels (Traubenzucker) imprägnirt, mit einer verdickten Lösung von  $\alpha$ -Naphtholnatrium und salzsaurem Nitrosodimethylanilin bedruckt und gedämpft. — III. Man druckt ohne vorherige Präparation des Gewebes eine verdickte Lösung von Amidodimethylanilin und  $\alpha$ -Naphtholnatrium, dämpft, zieht durch eine Lösung von Kaliumdichromat und wäscht.

Die so erzeugten Farbstoffe zeigen schwach basischen Charakter. Sie lösen sich in schwachen Säuren, aber schon nach kurzer Zeit zersetzen sie sich unter Bildung bräunlicher Substanzen. — Folgende Gleichung wird als wahrscheinlicher Ausdruck für die Bildung des Phenolfarbstoffes gegeben:



Wilh. Majert in Heidelberg. Verfahren zur Herstellung violetter und blauer Farbstoffe durch Oxydation eines Gemisches der Sulfosäuren aromatischer Diamine mit Phenolen in neutraler Lösung<sup>1)</sup>.

Durch Oxydation eines Gemisches von Phenolen oder Para-, beziehungsweise Metadihydroxyderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Sulfosäuren von Paradiaminen entstehen violette oder blaue Farbstoffe; beispielsweise: 8,5 kg p-Nitrodimethylanilin werden mit 50 lit. Spiritus und 23,5 kg Ammoniumsulfid, gelöst in 60 lit. Wasser, in einem geschlossenen Gefäß 10 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Spiritus löst man die Masse in 500 lit. Wasser, giebt eine Lösung von 4,5 kg Phenol und 10 kg Natriatron in 100 lit. Wasser hinzu und oxydirt allmählig mit einer Lösung von 9,5 kg Kaliumdichromat in 200 lit. Wasser. Der entstehende Farbstoff wird nach den üblichen Methoden (wahrscheinlich Ausfällen) gereinigt.

Leopold Casella und Co. in Frankfurt a. M. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung blauer und violetter Farbstoffe<sup>2)</sup>.

Die nach dem Hauptpatent zu erhaltenden Farbstoffe (Indophenole) bilden sich auch durch directe Einwirkung von Nitrosokörpern oder von Chlorchinon-

<sup>1)</sup> Deutsch. Pat. 18628, 18. Juli 1881. — <sup>2)</sup> Deutsch. Pat. 18903, 7. Octbr. 1881. Zusatz zu Nr. 15915, 19. März 1881.

imiden auf Phenole oder phenolartige Körper, mit oder ohne Verdünnungsmittel, bei verschiedenen Temperaturen. In Gegenwart der entsprechenden Mengen Alkali erhält man direct wasserlösliche Verbindungen, sofern man mehr als 1 Mol. Phenol auf 1 Mol. Nitrosoderivat oder Chlorchinonimid anwendet (?).

Beispielsweise wird eine Lösung von 10 kg Nitrosodimethylanilin in 35 kg Alkohol mit 19 kg  $\alpha$ -Naphthol auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Nitrosodimethylanilin verschwunden ist und die Lösung eine rein blaue Farbe angenommen hat. Darauf giebt man 5,5 kg Natrium hinzu, destillirt den Alkohol ab und trocknet. Man kann auch vor dem Alkalizusatz den Farbstoff unlöslich abscheiden und nachträglich das Natriumsalz darstellen, oder auch das unlösliche Product durch Anwendung der halben Menge Naphthols erst darstellen und es durch Zusammenschmelzen mit Naphtholnatrium wasserlöslich machen. — In beiden Stadien des Processes kann man verschiedene Phenole anwenden und dadurch zu gemischten Derivaten kommen.

**Leopold Casella und Co. in Frankfurt a. M.** Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung blauer und violetter Farbstoffe<sup>1)</sup>.

Die Darstellung der Indophenole kann auch bewirkt werden, indem man Mischungen von Paraamidophenolen und Monaminen oxydirt. Z. B.: 15 kg salzsaures p-Amidophenol werden in 250 lit. Wasser gelöst und mit einer Lösung von 16 kg salzsaurem Dimethylanilin in 100 lit. Wasser versetzt; darauf langsam eine Lösung von 200 kg Kaliumdichromat hinzugefügt. Der entstandene, grünblaue Farbstoff ist in kaltem Wasser schwer, in verdünnten Säuren leicht löslich; er wird durch vorsichtiges Neutralisiren abgeschieden und als Paste oder getrocknet, oder auch im reducirten Zustande als Neuloverbindung in den Handel gebracht. — Durch Oxydation in sauren Lösungen gelangt man nach diesem, wie nach dem im Hauptpatent angegebenen Verfahren zu Salzen, die gegen Säureeinwirkung unempfindlich sind.

**Horace Köchlin in Vörrach.** Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Tannin, Gerbsäuren oder Gallussäuren<sup>2)</sup>.

Die nach diesem Patente darstellbaren Farbstoffe lösen sich in Alkalien mit roth- bis blavioletter Farbe, in verdünnten Mineralsäuren fuchsinroth. Mit Aluminium- oder Zinnbeizen auf Baumwolle gedruckt, liefern sie violette Farbtöne.

**Otto N. Witt in Mühlhausen.** Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrosokörpern oder Chlorchinonimiden auf aromatische Monamine<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Deutsch. Pat. 19231, 26. Octbr. 1881; II. Zusatz zu Nr. 15915 v. 19. März 1881. — <sup>2)</sup> Deutsch. Pat. 19580, 17. Decbr. 1881. — <sup>3)</sup> Deutsch. Pat. 19224, 18. Febr. 1882.

Bei der Einwirkung von Nitrosokörpern (Nitrosodimethylanilin, auch Nitrosophenole) oder Chlorchinonimiden auf primäre Monamine bilden sich nur geringe Mengen von Farbstoff. Farbstoffe von großer Intensität treten dagegen als Hauptproducte auf bei Anwendung secundärer und tertiärer Amine. Sie sind wasserlöslich und krystallisirbar. Die Einwirkung erfolgt zwischen gleichen Molekülen in essigsaurer Lösung. Nach Beendigung der auf dem Wasserbade erfolgenden Reaction wird der als Acetat in Lösung befindliche Farbstoff durch Zusatz von Salzsäure in das Chlorhydrat verwandelt, durch siedendes Wasser in Lösung erhalten und schließlich durch Zusatz von mehr Salzsäure oder Kochsalz krystallinisch niedergeschlagen.

Dimethylanilin, Diäthylanilin, Methylmethylanilin zc. geben violette, Diphenylamin, Methyl-diphenylamin zc. blaue und grüne, die Naphthylamine und deren Alkyl-derivate rothe und violette, die Naphthylphenylamine violette Farbstoffe.

---



# Inhaltsverzeichnis

zur

## fünften Lieferung.

Die neuere Entwicklung der Theerfarbenindustrie.  
(Fortsetzung.)

	Seite
Die Synthese des Indigblaus . . . . .	947
Ältere Untersuchungen über das Indigblau . . . . .	948
Reductionsproducte des Indigblaus . . . . .	950
Synthese des Indols aus Nitrozimmtsäure . . . . .	951
Rückführung des Isatins in Indigblau . . . . .	953
Angebliche Synthese des Indigblaus aus Nitroacetophenon . . . . .	954
Oxydation des Indols zu Indigblau . . . . .	954
Synthese des Indols aus aromatischen Aminen . . . . .	955
Constitution des Oxindols . . . . .	956
Synthese des Oxindols . . . . .	957
Synthesen des Isatins . . . . .	957
Synthese des Indigblaus von der Zimmtsäure aus . . . . .	962
Zwischenproducte der Indigblausynthese . . . . .	965
Ableitung des Indigblaus vom Diphenyldiacetylen . . . . .	969
Wahrscheinliche Constitution des Indigblaus . . . . .	971
Darstellung des Indigblaus mittelst o-Nitrobenzaldehyd . . . . .	974
Methylindigblau . . . . .	976
Indigblau aus o-Amidoacetophenon und o-Amidophenylacetylen . . . . .	976
Constitution des Isatins . . . . .	977
Lactame und Lactime . . . . .	983
Darstellung des Indols aus Cuminaldehyd . . . . .	983
Uebersicht der Indigogruppe . . . . .	985
Einzelbeschreibung der Körper der Indigogruppe . . . . .	987
Indol 987. — Isoindol 988. — Indolin 988. — Methylketol 989. — Statol 990. — Indoxyl 990. — Indoxylsäure 992. — Indo- ranthinsäureester 993. — Isatogensäureester 994. — Oxindol 994. — Di-oxindol 996. — Isatin 997. — Isatinsäure 1003. — Phenyl- acetylen 1004. — Diphenyldiacetylen 1007. — Diisatogen 1009. — Das synthetische Indigblau 1010. — Substitutionsproducte des Indigblaus 1013. — Indigpurpurin 1015. — Indoïn 1016. — Retinindol 1016. — Indophenin 1017. — Dimethylindigblau 1018.	

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Die Zimmtsäure und ihre wichtigsten Derivate . . . . .	1018
Zimmtsäure 1018. — Gechlorte und gebromte Zimmtsäuren 1024. — Nitrozimmtsäuren 1025. — Carbofthyl 1029. — Hydrozimmtsäure 1029. — Substitutionsproducte derselben 1031. — Phenylpropionsäure 1038. — Substitutionsproducte derselben 1040.	
o-Nitrobenzaldehyd . . . . .	1043
o-Amidobenzaldehyd . . . . .	1045
Nitroacetophenone . . . . .	1047
Amidoacetophenone . . . . .	1047
Acetocinnamon . . . . .	1049
Cinnamon . . . . .	1049
Cinnamylameisensäure . . . . .	1051
Fabrikation . . . . .	1051
Patente . . . . .	1056
Anwendung im Kattundruck . . . . .	1063
 Derivate des Naphthalins . . . . .	 1066
Reindarstellung des Naphthalins . . . . .	1068
Nitronaphthaline . . . . .	1069
Nitrosonaphthalin . . . . .	1071
α-Naphthylamin . . . . .	1072
Substitutionsproducte desselben . . . . .	1074
Secundäre und tertiäre Alkylderivate desselben . . . . .	1078
β-Naphthylamin . . . . .	1084
Substitutionsproducte desselben . . . . .	1089
Secundäre und tertiäre Alkylderivate desselben . . . . .	1090
Naphthylendiamine . . . . .	1093
Trinaphthylendiamin . . . . .	1099
Triamidonaphthalin . . . . .	1100
Hydroxylderivate des Naphthalins . . . . .	1101
Naphthole . . . . .	1101
Nitrosonaphthole . . . . .	1105
Nitronaphthole . . . . .	1107
Naphtholsulfosäuren . . . . .	1116
Dioxy-naphthaline . . . . .	1119
Homologe des Naphthalins . . . . .	1127
Methylnaphthalin 1127. — Aethylnaphthalin 1129. — Dimethylnaphthalin 1130. — Amylnaphthalin 1130.	
Anderere Kohlenwasserstoffderivate des Naphthalins . . . . .	1131
Acenaphthen 1131. — Acenaphthylen 1132. — Phenyl-naphthalin 1132. — Phenyl-naphthylcarbazol 1133. — Naphthylphenylmethan 1137. — Naphthylphenyläthan 1137. — Pyren 1137. — Chrysen 1140. — Dinaphthyle 1145. — Dinaphthylmethane 1147. — Dinaphthyläthan 1149. — Dinaphthyläthylen 1150. — Dinaphthylanthrylen 1151. — Diphenyl-naphthylmethan 1151.	
Anwendung der Naphthalinderivate in der Farbenindustrie . . . . .	1152
Neue Azonaphthalin-farbstoffe . . . . .	1153
Einfache Oxyazoförpser . . . . .	1155
Derivate der Methylnaphthaline . . . . .	1162
Farbstoffe, welche mehrere Azogruppen enthalten. Disazoförpser . . . . .	1162
Die Indophenole . . . . .	1169

*H. J. Meyer*  
**Bolley's Technologie. 31. (Bd. V. 4.)**

---

**H a n d b u c h** 34.154

der

# Chemischen Technologie.

In Verbindung

mit mehreren Gelehrten und Technikern bearbeitet, und herausgegeben von

**Dr. P. Bolley,**

meist. Professor der technischen Chemie am Schweizerischen Polytechnicum in Zürich.

Nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt

von

**Dr. R. Birnbaum,**

Hofrath und Professor der Chemie am Polytechnicum in Karlsruhe.

---

**Acht Bände, die meisten in mehre Gruppen zerfallend.**

Fünfter Band:

**Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern.**

Vierte Lieferung:

**Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe.**

Neuere Entwicklung der Theerfarbenindustrie.

Von **Dr. Richard Meyer.**

---

**Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holztichen.**

**Braunschweig,**

Druck und Verlag von **Friedrich Vieweg und Sohn.**

1880.

## A n k ü n d i g u n g.

---

Dieses Werk hat seit Jahren die Thätigkeit des Herrn Herausgebers, der Herren Mitarbeiter und des Verlegers lebhaft in Anspruch genommen. Es darf dem technischen Publikum nach Plan, Ausführung der Bearbeitung, Ausstattung und Preis empfohlen werden.

Es ist bei dem raschen Vorschreiten der chemischen Technologie ein entschiedenes Bedürfnis geworden, das zerstreute reichhaltige Material, welches die technische Literatur in den letzteren Jahren lieferte, zu sammeln, zu sichten und das Brauchbare übersichtlich zu ordnen. Nur der geringere Theil der Thatsachen, durch welche sich der Umschwung in den Gewerben kund giebt, findet sich ohne Entstellung in technischen Zeitschriften, und was verschwiegen, was zu viel gesagt ist, läßt sich nur durch eigene Beobachtung oder persönliche Beziehung zu kundigen Praktikern herausfinden.

Es stellt sich das vorliegende Werk folgende Aufgaben durch die angegebenen Mittel:

1. Klare und vollständige Darlegung des heutigen Zustandes sämtlicher auf Chemie gegründeten Gewerbe;
2. Nur durch Theilung des umfangreichen Stoffes unter verschiedene Bearbeiter kann mit Zuversicht der Aufgabe genügt werden, sich der Praxis so nahe als möglich anzuschließen. Sämtliche Mitarbeiter stehen der Materie der von ihnen übernommenen Abtheilungen des Werkes entweder durch Praxis oder specielle Beobachtung nahe;
3. Das Werk wird in acht Bänden, von denen die Mehrzahl in einzelne Gruppen zerfällt, erscheinen;
4. Diese Gruppen sollen, mindestens die größeren, für sich verkäuflich sein und so dem technischen Publikum das jede einzelne Industrie zunächst interessirende Material thunlichst leicht zugänglich gemacht werden;
5. Die rasche Erscheinung ist durch das Zusammenwirken vieler und ausgezeichnete Kräfte gesichert.

Friedrich Vieweg und Sohn.



Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

# Bolley-Birnbaum's Handbuch der chemischen Technologie.

Erschienen sind:

1. Siehe Neue Folge 3.
2. Ersten Bandes zweite Gruppe: Das Beleuchtungswesen. In zwei Abtheilungen. Von Prof. Dr. P. A. Bolley und Dr. G. Wiedemann, Professor an der Universität zu Leipzig. Mit Kupfertafeln und 281 in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Abtheilung. Preis 3 M.
3. — Zweite Abtheilung. Preis 3 M.
4. Zweiten Bandes erste Gruppe: Die Technologie der chemischen Producte, welche durch Grossbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden. Von Dr. Philipp Schwarzenberg. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Lieferung. Preis 3 M.
5. Siehe Neue Folge 1.
6. Siehe Neue Folge 2.
7. Vierten Bandes erste Gruppe: Die Bierbrauerei, Branntweimbrennerei und Liqueurfabrikation. Von Dr. Fr. Jul. Otto, Medicinalrath und Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig. Mit 185 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 10 M.
8. Vierten Bandes dritte Gruppe: Der Weinbau und die Weinbereitungskunde sowie die Bereitung des Obstweins und Krauts. Von Dr. Fr. Mohr, Königl. Preussischem Medicinalrathe und pharmaceutischem Mitgliede des Medicinal-Collegiums zu Coblenz etc. Mit 89 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 2 M. 50 Pf.
9. Siebenter Band: Die Metallurgie. Von Dr. C. Stölzel, Professor der chemischen Technologie und Metallurgie am Königl. Bayer. Polytechnicum in München. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Lieferung: Allgemeiner Theil. Preis 5 M.
10. — Zweite Lieferung: Specieller Theil der Metallgewinnung. Roheisen und Stabeisen. Preis 3 M.
11. Fünfter Band: Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern. Erste Lieferung: Die Spinnfasern und die im Pflanzen- und Thierkörper vorkommenden Farbstoffe. Von Prof. Dr. P. A. Bolley. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 3 M.
12. Vierten Bandes zweite Gruppe: Essig-, Zucker- und Stärke-Fabrikation, Fabrikation des Stärkegummis, Stärkesyrups und Stärkezuckers, sowie die Butter- und Käse-Bereitung. Von Dr. Fr. Jul. Otto, Medicinalrath und Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Lieferung. Preis 3 M.
13. Sechsten Bandes zweite Gruppe: Die Darstellung der Seifen, Parfümerien und Cosmetica. Von Dr. C. Deite. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 3 M.
14. Vierten Bandes zweite Gruppe: Essig-, Zucker- und Stärke-Fabrikation, Fabrikation des Stärkegummis, Stärkesyrups und Stärkezuckers, sowie die Butter- und Käse-Bereitung. Von Dr. Fr. Jul. Otto, Medicinalrath und Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Zweite Lieferung. Preis 3 M.
15. Siebenter Band: Die Metallurgie. Von Dr. C. Stölzel, Professor der chemischen Technologie und Metallurgie am Königl. Bayer. Polytechnicum in München. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Dritte Lieferung: Specieller Theil der Metallgewinnung. Stahl. Preis 2 M.
16. Vierten Bandes zweite Gruppe: Essig-, Zucker- und Stärke-Fabrikation, Fabrikation des Stärkegummis, Stärkesyrups und Stärkezuckers, sowie die Butter- und Käse-Bereitung. Von Dr. Fr. Jul. Otto, Medicinalrath und Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Dritte Lieferung (Schluss). Preis 3 M. 50 Pf.
17. Zweiten Bandes erste Gruppe: Die Technologie der chemischen Producte, welche durch Grossbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden. Von Dr. Philipp Schwarzenberg. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Zweite Lieferung. Preis 6 M.
18. Fünfter Band: Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern. Zweite Lieferung: Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe. Der Theer:

- die aus Phenol und Benzol hervorgehenden Farbsubstanzen. Von Prof. Dr. P. A. Bolley. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 3 M.
19. Sechsten Bandes dritte Gruppe: Das Schiesspulver, die Zündhütchen- und Zündwaaren-Fabrikation. Dritte Abtheilung: Die Zündwaaren-Fabrikation. Von Wladimir Jettel. Preis 2 M.
  20. Sechsten Bandes erste Gruppe: Die chemische Technologie der Baumaterialien und Wohnungseinrichtungen. Erste Abtheilung: Chemische Technologie des Holzes als Baumaterial. Von Dr. Adolf Mayer. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 3 M. 60 Pf.
  21. Fünfter Band: Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern. Dritte Lieferung: Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe. Der Theer: die aus Naphtalin und Anthracen hervorgehenden Farbsubstanzen. Ferner Cyanin, Murexyd, Aloëfarbstoffe, Rufigallussäure und Phenolfarbstoffe. Von Prof. Dr. E. Kopp. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 3 M. 60 Pf.
  22. Sechsten Bandes dritte Gruppe: Das Schiesspulver, die Zündhütchen- und Zündwaaren-Fabrikation. Erste Abtheilung: Das Schiesspulver, dessen Geschichte, Fabrikation, Eigenschaften und Proben. Bearbeitet von Dr. J. Upmann. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 4 M. 50 Pf.
  23. Sechsten Bandes dritte Gruppe: Das Schiesspulver, die Zündhütchen- und Zündwaaren-Fabrikation. Zweite Abtheilung: Die Explosivkörper und die Feuerwerkerei. Von Dr. E. von Meyer. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 3 M.
  24. Achter Band: Verarbeitung der Metalle. Zweite Abtheilung: Die Erzeugung der Eisen- und Stahlschienen. Eine hüttenmännische Studie von Alphons Petzholdt. Mit einer Karte. Preis 2 M.
  25. Siebenter Band: Die Metallurgie. Von Dr. C. Stölzel, Professor der chemischen Technologie und Metallurgie am Königl. Bayer. Polytechnicum in München. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Vierte Lieferung: Specieller Theil der Metallgewinnung. Kupfer. Preis 4 M.
  26. Siebenter Band: Die Metallurgie. Von Dr. C. Stölzel. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Fünfte Lieferung: Specieller Theil der Metallgewinnung. Zink, Cadmium, Zinn, Blei. Preis 4 M.
  27. Zweiten Bandes erste Gruppe: Die Technologie der chemischen Producte, welche durch Grossbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden. Von Dr. Philipp Schwarzenberg und Dr. Georg Lunge. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Dritte Lieferung. Preis 18 M.
  28. Zweiten Bandes erste Gruppe: Die Technologie der chemischen Producte, welche durch Grossbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden. Von Dr. Philipp Schwarzenberg und Dr. Georg Lunge. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Vierte Lieferung. Preis 18 M.
  29. Zweiten Bandes erste Gruppe: Die Technologie der chemischen Producte, welche durch Grossbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden. Von Dr. Philipp Schwarzenberg und Dr. Georg Lunge. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Fünfte Lieferung. Preis 10 M.
  30. Ersten Bandes dritte Gruppe: Die chemische Technologie der Brennstoffe. Von Dr. Ferdinand Fischer. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Lieferung. Preis 5 M.
  31. Fünfter Band: Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern. Vierte Lieferung: Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe. Neuere Entwicklung der Theerfarbenindustrie. Von Dr. Richard Meyer. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen.

### **Bolley-Birnbaum's Technologie. *Neue Folge.***

1. Die Fabrikation chemischer Producte aus thierischen Abfällen. Von Dr. Hugo Fleck. Zweite Auflage. Mit 45 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 3 M. 20 Pf.
2. Die Glasfabrikation. Von Dr. H. E. Benrath. Mit 201 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 10 M.
3. Die chemische Technologie des Wassers. Von Dr. Ferdinand Fischer. Mit 271 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 11 M. 60 Pf.

Jede Gruppe erscheint selbständig und ist für sich verkäuflich. Ein Erscheinen der Gruppen in bestimmter Reihenfolge ist nicht beabsichtigt.

1883, 100.  
Bolley's Technologie. 37. (Bd. V. 5.)

---

Handbuch 34.154

der

# Chemischen Technologie.

---

In Verbindung

mit

mehren Gelehrten und Technikern bearbeitet

und herausgegeben

von

**Dr. P. A. Bolley,**

weil. Professor der technischen Chemie am Schweizerischen Polytechnicum in Zürich.

Nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt

von

**Dr. R. Birnbaum,**

Hofrath und Professor der Chemie am Polytechnicum in Karlsruhe.

Acht Bände,

die meisten in mehre Gruppen zerfallend.

Fünfter Band:

**Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern.**

Fünfte Lieferung:

**Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe.**

Neuere Entwicklung der Theerfarbenindustrie. II.

Von Dr. Richard Meyer.

---

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1883.

## A n k ü n d i g u n g.

---

Dieses Werk hat seit Jahren die Thätigkeit des Herrn Herausgebers, der Herren Mitarbeiter und des Verlegers lebhaft in Anspruch genommen. Es darf dem technischen Publikum nach Plan, Ausführung der Bearbeitung, Ausstattung und Preis empfohlen werden.

Es ist bei dem raschen Vorschreiten der chemischen Technologie ein entschiedenes Bedürfnis geworden, das zerstreute reichhaltige Material, welches die technische Literatur in den letzteren Jahren lieferte, zu sammeln, zu sichten und das Brauchbare übersichtlich zu ordnen. Nur der geringere Theil der Thatfachen, durch welche sich der Umschwung in den Gewerben kund giebt, findet sich ohne Entstellung in technischen Zeitschriften, und was verschwiegen, was zu viel gesagt ist, läßt sich nur durch eigene Beobachtung oder persönliche Beziehung zu kundigen Praktikern herausfinden.

Es stellt sich das vorliegende Werk folgende Aufgaben durch die angegebenen Mittel:

1. Klare und vollständige Darlegung des heutigen Zustandes sämtlicher auf Chemie gegründeten Gewerbe;
2. Nur durch Theilung des umfangreichen Stoffes unter verschiedene Bearbeiter kann mit Zuversicht der Aufgabe genügt werden, sich der Praxis so nahe als möglich anzuschließen. Sämtliche Mitarbeiter stehen der Materie der von ihnen übernommenen Abtheilungen des Werkes entweder durch Praxis oder specielle Beobachtung nahe;
3. Das Werk wird in acht Bänden, von denen die Mehrzahl in einzelne Gruppen zerfällt, erscheinen;
4. Diese Gruppen sollen, mindestens die größeren, für sich verkäuflich sein und so dem technischen Publikum das jede einzelne Industrie zunächst interessirende Material thunlichst leicht zugänglich gemacht werden;
5. Die rasche Erscheinung ist durch das Zusammenwirken vieler und ausgezeichnete Kräfte gesichert.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

Professor Dr. P. Bolley's

# Handbuch der chemischen Technologie.

In Verbindung mit mehreren Gelehrten und Technikern bearbeitet.

Nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt von

**Dr. K. Birnbaum,**

Hofrath und Professor der Chemie am Polytechnicum in Karlsruhe.

Acht Bände, die meisten in mehrere Gruppen zerfallend.

Mit Kupfertafeln und zahlreichen Holzstichen. gr. 8. geh. 1862 — 1883.

## Band I.

- I. Gruppe: Die chemische Technologie des Wassers. Siehe Neue Folge. Heft 3.  
II. Gruppe: Das Beleuchtungswesen. Von Professor Dr. Bolley und Professor G. Wiedemann. Preis 6 *M.*  
III. Gruppe: Die chemische Technologie der Brennstoffe. I. Abthlg. Von Dr. Ferd. Fischer. Liefg. 1. Preis 5 *M.*  
III. Gruppe: — do. — II. Abthlg.: Die Industrie der Steinkohlentheer-Destillation und Ammoniakwasser-Verarbeitung. Von Dr. Georg Lunge. Preis 9 *M.*

## Band II.

- I. Gruppe: Die Technologie der chemischen Producte, welche durch Grossbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden. Von Dr. Philipp Schwarzenberg und Dr. Georg Lunge. Preis 55 *M.*  
II. Gruppe: Die Fabrikation chemischer Producte aus thierischen Abfällen. Siehe Neue Folge. Heft 1.

## Band III.

- I. Gruppe: Die Fabrikation des Glases. Siehe Neue Folge. Heft 2.

## Band IV.

- I. Gruppe: Die Bierbrauerei, Branntweinbrennerei und Liqueurfabrikation. Von Dr. Jul. Fr. Otto. Preis 10 *M.*  
II. Gruppe: Die Essig-, Zucker- und Stärkefabrikation, Fabrikation des Stärkegummis, Stärkesyrups und Stärkezuckers, sowie die Butter- und Käsebereitung. Von Dr. Jul. Fr. Otto. Preis 9 *M.* 50 *S.*  
III. Gruppe: Der Weinbau und die Weinbereitungskunde sowie die Bereitung des Obatweins und Krauts. Von Dr. Fr. Mohr. Preis 2 *M.* 50 *S.*

## Band V.

Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern. Die Spinnfasern und die im Pflanzen- und Thierkörper vorkommenden Farbstoffe. Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe. Von Prof. Dr. Bolley, Prof. Dr. E. Kopp, Dr. Rich. Meyer. Preis 19 *M.* 60 *S.*

## Band VI.

- I. Gruppe: Die chemische Technologie der Baumaterialien und Wohnungseinrichtungen. I. Abthlg.: Chemische Technologie des Holzes als Baumaterial. Von Dr. Adolf Mayer. Preis 3 *M.* 60 *S.*  
Die trocknenden Oele, ihre Eigenschaften, Zusammensetzung und Veränderungen etc. Von Louis Edgar Andés. Siehe Neue Folge. Heft 4.  
II. Gruppe: Die Darstellung der Seifen, Parfümerien und Cosmetica. Von Dr. C. Deite. Preis 3 *M.*  
III. Gruppe: Das Schiesspulver, die Zündhütchen- und Zündwaarenfabrikation. I. Abthlg.: Das Schiesspulver, dessen Geschichte, Fabrikation, Eigenschaften und Proben. Von Dr. J. Upmann. Preis 4 *M.* 50 *S.*  
II. Abthlg.: Explosivkörper und die Feuerwerkerei. Von Dr. E. Meyer. Preis 3 *M.*  
III. Abthlg.: Die Zündwaaren-Fabrikation. Von Wladimir Jettel. Preis 2 *M.*

# Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

- IV. Gruppe: I. Abthlg.: Grundzüge der Lederbereitung etc. Von Dr. Chr. Heinzerling. Preis 5 *M* 50  $\frac{3}{4}$   
II. Abthlg.: Die Fabrikation der Kautschuk- und Guttapercha-  
waaren, sowie des Celluloïds und der wasserdichten Ge-  
webe. Von Dr. Chr. Heinzerling. Preis 8 *M*.

## Band VII.

Die Metallurgie. Von Dr. C. Stölzel. Liefg. 1—6. Allgemeiner  
Theil. Specieller Theil der Metallgewinnung, Roheisen und  
Stabeisen. Stahl, Kupfer, Zink, Cadmium, Zinn, Blei und  
Silber. Preis 23 *M*.

## Band VIII.

- I. Abthlg.: Die Metallverarbeitung. Von Prof. A. Ledebur.  
Preis 7 *M*.  
II. Abthlg.: Die Verarbeitung der Metalle. Die Erzeugung der  
Eisen- und Stahlschienen. Von Alphons Petzholdt. Preis 2 *M*.

## Bolley-Birnbaum's Technologie. Neue Folge.

1. Die Fabrikation chemischer Producte aus thierischen Abfällen.  
Von Dr. Hugo Fleck. Zweite Auflage. Mit 45 Holzstichen. Preis 3 *M* 20  $\frac{3}{4}$
2. Die Glasfabrikation. Von Dr. H. E. Benrath. Mit 201 in den Text  
eingedruckten Holzstichen. Preis 10 *M*.
3. Die chemische Technologie des Wassers. Von Dr. Ferdinand  
Fischer. Mit 271 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 11 *M* 60  $\frac{3}{4}$
4. Die trocknenden Oele, ihre Eigenschaften, Zusammensetzung und  
Veränderungen etc. Von L. E. Andés. Mit 49 Holzstichen. Preis 5 *M* 20  $\frac{3}{4}$

## Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe.

Zugleich als siebente Auflage von Dr. Fr. Jul. Otto's Lehrbuch  
der landwirthschaftlichen Gewerbe.

Herausgegeben in Gemeinschaft mit E. Birnbaum, Bronner, Dahlen,  
Deite, Fleischmann, Lintner, Richard, Röhne, Stammer,  
v. Wágner, P. Wagner u. A. und redigirt von

**Dr. K. Birnbaum,**

Hofrath und Professor der Chemie am Polytechnicum in Karlsruhe.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh.

14 Bände. Preis 185 Mark.

- Band I. Die Bierbrauerei. Von Prof. Dr. C. Lintner. Preis 16 *M* 80  $\frac{3}{4}$   
" II. Die Branntweimbrennerei und deren Nebenzweige. Von  
Dr. K. Stammer. Preis 20 *M*.  
" III. Die Zuckerfabrikation. Von Dr. K. Stammer. Preis 27 *M*.  
" IV. Das Molkereiwesen. Von Dr. Wilhelm Fleischmann.  
Preis 25 *M*.  
" V. Die Stärke-, Dextrin- und Traubenzuckerfabrikation. Von  
Ladislaus von Wágner. Preis 17 *M* 60  $\frac{3}{4}$   
" VI. Die Weinbereitung. Von Heinr. Wilh. Dahlen. Preis 26 *M*.  
" VII. Die Essigfabrikation. Von Dr. Paul Bronner. Preis 4 *M* 80  $\frac{3}{4}$   
" VIII. Das Brotbacken. Von Dr. K. Birnbaum. Preis 8 *M* 40  $\frac{3}{4}$   
" IX. Die Gewinnung der Gespinnstfasern. Von Prof. H. Richard.  
Preis 5 *M* 60  $\frac{3}{4}$   
" X. Die Industrie der Fette. Von Dr. C. Deite. Preis 9 *M*.  
" XI. Die Torf-Industrie und die Moor-Cultur. Von Dr. E. Birn-  
baum und Dr. K. Birnbaum. Preis 6 *M* 80  $\frac{3}{4}$   
" XII. Die Düngerfabrikation. Von Dr. P. Wagner. Preis 5 *M* 20  $\frac{3}{4}$   
" XIII. Die Kalk-, Cement-, Gyps- und Ziegelfabrikation. Von  
J. F. Röhne. Preis 8 *M*.  
" XIV. Kurzes erläuterndes Wörterbuch. Von Dr. K. Birnbaum.  
Preis 4 *M* 80  $\frac{3}{4}$

