

ändern hat; der Inhalt der beiden Schenkel ist so, dass das Zurücksteigen unmöglich ist.

Bonn, März 1870.

86. M. Ballo: Zur Geschichte des Naphtylamins.

(Eingelesen am 23. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus).

Seit der Entdeckung des Binitronaphtols durch Martius*) und den Untersuchungen Hofmann's über das Naphtalinroth**) hat das Naphtylamin sich eine bedeutende Wichtigkeit in der Industrie erworben und ich erlaube mir daher, der Gesellschaft einige, im Verlaufe dieses Schuljahres von mir gemachten Erfahrungen übersichtlich mitzutheilen.

Darstellung. Unter den zur Darstellung des Naphtylamins angewandten Methoden (Piria, Zinin, Roussin, Béchamp) wurde von mir stets mit Vorliebe die von Béchamp (Reduction des Nitronaphtalins mit Essigsäure und Eisen) angewandt, mit dem Unterschiede jedoch, dass das Naphtylamin aus der reducirten Masse, nach dem Sättigen derselben mit Natronlauge, mit Wasserdämpfen überdestillirt wurde. Diese Art der Darstellung des Naphtylamins entspricht derjenigen des Anilins im Grossen und ist ebenso leicht wie diese auszuführen.

Sehr schön krystal'sirtes Naphtylamin erhielt ich aus dessen Lösung in Anilin, worin es sich in bedeutender Menge löst. Sättigt man Anilin in der Wärme mit Naphtylamin, so scheiden sich beim Erkalten prachtvolle Säulen des Letzteren aus, welche von der anhängenden Mutterlauge braun gefärbt sind; nach längerem Liegen am Fliesspapier werden die Säulen vollkommen farblos und bleiben selbst nach monatelangem Liegen an der Luft unverändert.

Binitronaphtol aus Naphtylamin.*)** Dieser ausgezeichnete gelbe Farbstoff entsteht bekanntlich nach Martius aus einem Naphtylaminsalz und salpetersaurem Kali und Aufkochen der chlorwasserstoffsäures Diazonaphtol enthaltenden Flüssigkeit unter Zusatz von Salpetersäure: es scheidet sich dann unter Stickgasentwicklung das Binitronaphtol aus. Eine zweite Methode zur Darstellung des Farbstoffes ist im verfloffenen Jahre von Wichelhaus und L. Darmstädter†) angegeben und in England patentirt worden. Dieselbe beruht darauf, dass man α -Naphtol in Schwefelsäure löst und die entstandene Sulfoverbindung mit verdünnter Salpetersäure zersetzt.

Einfacher als diese Methoden scheint die von mir angegebene zu

*) Vgl. Dingler, Polyt. Journ. CLXXXVII. 165.

**) Berichte 1869. 375 und 412.

***) Vergl. Dingler, Polyt. Journ. CXCIV. 404. — Zeitschr. f. Chemie 1870. 51.

†) Dingler, Polyt. Journ. CLXII. 294.

sein. Diese entspricht der Pikrinsäurebildung aus dem Anilin; 1 Th. Naphtylamin mit 4—6 Th. concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1,35) zusammengebracht, erhitzen sich von selbst, es entweichen oft auch rothe Dämpfe, das Endproduct ist eine braune, leichte Substanz, die auf der, gewöhnlich braun gefärbten Säure schwimmen bleibt. Verdünnt man nun mit Wasser und erhitzt bis zum Kochen, so scheiden sich unter Stickgasentwicklung weitere Portionen des Farbstoffes aus. Dieses Product besitzt ganz die von Martius angegebenen Eigenschaften.

Die Gasentwicklung lässt das Entstehen von Azoderivaten als Mittelproducte vermuthen und es ist möglich, dass Scheurer-Kestner's*) Naphtalinroth (erhalten aus Naphtylamin mit Salpetersäure) mit dem von Hofmann untersuchten identisch ist. Die Wahrscheinlichkeit einer Amidoazonaphtolbildung (welches dann mit noch nicht zersetztem Naphtylamin Scheurer-Kestner's Roth bilden würde) bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtylamin ist übrigens, wie es scheint, schon beobachtet worden. Im Handw. V. 450 findet man nämlich folgende Stelle: „Nicht zu sehr verdünnte Salpetersäure, oder solche, die salpetrige Säure enthält, verwandelt die Naphtylbase in ein braunes Pulver, das sich in Weingeist mit rother Farbe löst; ein Theil des Pulvers bleibt in der Säure gelöst und scheidet sich erst beim Verdampfen derselben ab, zuweilen gemengt mit grünlänzenden, dem Murexid ähnlichen Schuppen.“

Das Abscheiden eines Körpers aus der sauren Flüssigkeit habe ich bei meinen Versuchen zwar fast immer beobachtet, aber stets unter Gasentwicklung und der abgeschiedene Körper war stets reines Binitronaphtol. Wie schwierig übrigens bei diesem Prozesse der rothe Farbstoff zu gewinnen sei, hat Scheurer-Kestner selbst genügend hervorgehoben.

Einwirkung des Monobromnaphtalins und Naphtylamins auf Fuchsin. Im Band CXC V S. 82 des Dingler'schen polyt. Journal's habe ich angegeben, dass beim Erhitzen des Fuchsin's mit Bronnaphtalin oder Naphtylamin ein violetter Farbstoff entsteht, welcher weder im festen Zustande, noch in der alkoholischen Lösung, noch auf Wolle und Seide fixirt, dem Hofmann'schen Violett nachsteht. Die gesättigte alkoholische Lösung dieses Farbstoffes ist undurchsichtig, tief violett, beinahe schwarz gefärbt; im festen Zustand besitzt er Metallglanz und cantharidengrüne Farbe, wenn mit Bromnaphtalin, Metallglanz und kupferrothe Farbe aber, wenn mit Naphtylamin dargestellt. Die alkoholische Lösung beider zeigt jedoch gegen Säuren und Alkalien ein gleiches Verhalten. Durch Zusatz von wenig Salzsäure nämlich ändert sich die Farbe zunächst in Blau, beim wei-

*) Dingler, Polyt. Journal. CLXII. 294.

teren Zusatz in dunkles Grün; durch vorsichtigen Zusatz einer Kalilösung, ja selbst von Alkohol zu der grünen Lösung schlägt deren Farbe wieder in Blau, dann in Violett um. Durch überschüssige Kalilauge wird die violette Lösung gebräunt, und aus der prächtig braunen Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser die Base, in weissen Flocken gefällt, die abfiltrirt an der Luft alsbald kupferrothe Farbe und Metallglanz annehmen.

Eine Analyse dieses Farbstoffes ist noch nicht ausgeführt (und bin ich auch gezwungen, eine solche geschickteren und über mehr Zeit verfügenden Kräften zu überlassen), aber die Thatsache, dass 1 Mol. Fuchsin mit 1, 2 und selbst 3 Mol. Bromnaphtalin oder Naphtylamin bis zum Siedepunkte der letzteren Verbindungen erhitzt, stets violette Farbstoffe von obigen Eigenschaften lieferten, lässt die Bildung von Mononaphtyrosanilinsalzen fast mit voller Sicherheit vermuthen. Die Bildung blauer, oder überhaupt anders gefärbter Producte wurde unter diesen Verhältnissen nur in sofern beobachtet, als das überschüssige Bromnaphtalin sich stets blau gefärbt zeigte.

Ich versuchte noch die Ursache der kupferrothen Farbe des mit Naphtylamin und die cantharidengrüne des mit Bromnaphtalin erhaltenen Farbstoffes zu ergründen, und glaube die Erklärung dieser Erscheinung im Folgenden suchen zu dürfen.

Behandelt man den cantharidengrünen Farbstoff mit einer concentrirten Säure (Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure), so entstehen dunkelbraune Lösungen, an deren Oberfläche alsbald sich eine kupferglänzende Haut abscheidet, während die grösste Menge des Farbstoffes noch gelöst bleibt. Um auch diesen abzuscheiden, muss mit Wasser verdünnt werden, jedoch vorsichtig, da die Farbe sehr leicht wieder in Cantharidengrün umschlägt. Filtrirt man nun ab, so resultiren Lösungen, die noch immer Farbstoff aufgelöst enthalten und deswegen dunkel gefärbt sind. Laugt man nun das auf dem Filtrum Befindliche mit kaltem Alkohol aus, so resultiren zunächst violette Lösungen, schliesslich bleibt eine geringe Menge eines kupferrothen Farbstoffes auf dem Filtrum, welcher sich in Alkohol schwierig, aber mit sehr schöner blauer Farbe löst und Seide ohne Beize ebenso färbt. Die Menge dieses blauen Farbstoffes ist sehr gering und es scheint demnach, dass er sich aus Fuchsin und Naphtylamin reichlicher bildet. Ich behalte es mir vor, die näheren Bedingungen, nothwendig zur Bildung dieses, ohne Zweifel höher naphtylirten Rosanilins, zu erforschen.

Zum Schluss sei es mir erlaubt, darauf hinzuweisen, dass das oben beschriebene Violett mit dem Hofmann'schen Violett auch in seinem Verhalten gegen Ammoniak übereinstimmt und dass sich hiermit der Industrie eine gute Gelegenheit bietet, die Derivate des Naphtalins — welche bisher ausser zur Darstellung des Binitronaphtols,

der Benzoësäure, Chloroxynaphtalinsäure und dem von Hofmann untersuchten Roth kaum anderweitig in grösserer Menge angewendet wurden — zu verwerthen.

87. William H. Doer: Einwirkung von Zinkstaub auf Nitronaphtalin.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 23. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

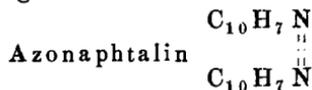
Trocknes gepulvertes Nitronaphtalin wurde mit seinem 20 bis 25fachen Gewichte Zinkstaub innig gemischt und in einer tiefen eisernen Schale, mit einer genau schliessenden gläsernen Schale bedeckt, einer nach und nach gesteigerten Temperatur ausgesetzt.

Zuerst (bis 150°) ging unverändertes Nitronaphtalin über, welches aus dem nach der Abkühlung strahlig krystallinisch erstarrenden Sublimate durch Weingeist in langen, blassgelben, seideglänzenden Nadeln erhalten wurde. Der Schmelzpunkt dieses durch Elementaranalyse und gasförmige Stickstoffbestimmung constatirten Nitronaphtalins wurde zu 51° gefunden, sein Erstarrungspunkt zu 35°.

Beim weitem Erhitzen gesellt sich dem noch unveränderten Nitronaphtalin zuerst in geringer Menge ein rother, harziger, noch nicht näher untersuchter Körper zu. Seine granatrothe alkoholische Lösung fluorescirt violett.

Ueber 300° sublimiren lange feine Nadeln von hell citronengelber Farbe und starkem Glanze, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerlöslich in Chloroform, etwas löslicher in Schwefelkohlenstoff, woraus beim Verdunsten wieder Nadelchen krystallisiren. Verdünnte Säuren greifen den Körper nicht an, von concentrirter Salzsäure wird er vorübergehend roth gefärbt, ohne sich zu lösen. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen ihn mit tiefrother Farbe, auf Wasserzusatz scheiden sich gelbe Flocken ab. Schmelzpunkt des Körpers 280°, Erstarrungspunkt 274° beobachtet; in höherer Temperatur sublimirt er unzersetzt, schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinblech und brennt darauf mit Hinterlassung von ziemlich viel Kohle ruhig ab.

Die Analyse ergab die Constitution dieses Körpers als



- I. 0,1692 Grm. Substanz gaben mit PbCrO_4 verbrannt
0,5168 Grm. CO_2 und 0,0748 Grm. H_2O .
- II. 0,36,75 Grm. Substanz gaben mit CuO verbrannt
1,1358 Grm. CO_2 und 0,1710 Grm. H_2O .
- III. 0,1778 Grm. Substanz gaben
0,2784 Grm. $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ und 0,1190 Grm. Pt.