

hiesigen Laboratorium schon längere Zeit gearbeitet ist und noch gearbeitet werden wird.

Greifswald, den 4. Juli.

### 190. V. Wartha. Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Mit Untersuchungen über die Vorgänge bei der Türkischrothfärberei beschäftigt, konnte ich bis jetzt Folgendes constatiren:

Das eigenthümliche Feuer, welches die Türkischroth gefärbten Krapp-Artikel auszeichnet, rührt von einer eigenthümlichen Fettsäure-Alizarinverbindung her, welche der Faser nicht stark anhaftet und derselben mit Ligroin und Aether entzogen werden kann. Verdunstet man diese Lösung, so erhält man ein prächtig feurig scharlachrothes Fett, das nur mit starker Kalilauge behandelt oder mit Kali geschmolzen zersetzt wird, und alsdann die charakteristische Alizarinreaction zeigt. Der extrahirte Stoff hat alles Feuer verloren, der Ton zieht mehr ins Kirschrothe und ähnelt ganz den bloß mit Zinnbeizen erzeugten Krappfarben. Mit dem Studium dieser Verbindung bin ich beschäftigt und behalte mir weitere Mittheilungen darüber vor.

Zu meiner letzthin angegebenen\*) Methode der Darstellung von Pflanzenalizarin kann ich noch hinzufügen, dass die vorher mit Ligroin behandelten Stoffe mit Alkohol-Salzsäure ausgezogen und das Pflanzenalizarin aus dieser Lösung schon durch blosses Verdünnen mit viel Wasser in Form orangegelber Flocken und fast chemisch rein gefällt werden können; dadurch wird das Verfahren noch viel einfacher. Ebenso kann ich mittheilen, dass nach sorgfältiger Vergleichung das Pflanzenalizarin schon zwischen 130—140°, das synthetische aber erst zwischen 280—300° vollständig sublimirt.

Ofen, den 25. Juni 1870.

Technisches Laboratorium.

### 191. M. Ballo: Ueber die Darstellung des Naphtylamins.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Die vorzüglichsten bis jetzt zu diesem Zwecke empfohlenen Methoden sind mehr oder weniger mit Umständen verbunden, welche sie zur Anwendung im Grossen nichts weniger als sehr geeignet machen. So überraschend sich auch unter diesen Methoden beispielsweise jene von Roussin\*\*) auf dem Papiere ausnimmt, praktisch ausgeführt bietet sie das Naphtylamin in der unangenehmen Form eines Zinndoppelsalzes, aus welchem das Zinn zunächst mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelnatrium, dann die Base selbst mit Ammoniak ausgefällt werden muss.

\*) Diese Ber. 1870. p. 545.

\*\*) Wagner's Jahresberichte für 1861. S. 545.

Noch umständlicher, und in Bezug auf Anwendung im Grossen gar nicht in Betracht kommend, sind die Methoden von Zinin \*) und Piria\*\*). Am leichtesten wurde — vor Jahren schon — in Hrn. Prof. Bolley's Laboratorium, bei Gelegenheit einer vergleichenden Untersuchung der genannten Methoden, das Naphtylamin reichlich und rein nach dem Bechamp'schen Verfahren, welches bekanntlich auf der Reduktion des Nitronaphtalins mit Eisen und Essigsäure beruht, erhalten. Aber auch diese Methode hat ihre Nachtheile, welche vorzüglich in dem hohen Siedepunkt der Base zu suchen sind; man beobachtet bei der Destillation beinahe stets eine Umsetzung des Naphtylamins in Ammoniak und Naphtalin, wenn mit, und stets die Bildung fremder Körper (z. B. Carey Lea's Jonnaphtin, Schützenberger's Phtalamin, mit welchem letzterem die von Clavel\*\*\*) erhaltene Base identisch zu sein scheint), wenn ohne Kalkzusatz erhitzt wurde.

Wie ich schon in meiner ersten Mittheilung (diese Berichte III. 288) erwähnte, kann man aber das Naphtylamin aus der mit Eisen und Essigsäure reducirten Masse sehr leicht mit Wasserdämpfen, ganz so wie dies gegenwärtig allgemein mit dem Anilin geschieht, überdestilliren. Zu diesem Zwecke übersättigt man die erkaltete Reduktionsmasse mit Kali- oder Natronlauge, unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses der Basen, da sonst die Masse zu stark schäumt, und leitet einen kräftigen Dampfstrom hindurch.

Das Destillat ist eine milchig trübe Flüssigkeit, ganz ähnlich jener, welche resultirt, wenn man aus der wässrigen Lösung eines Naphtylaminsalzes die Base mit Ammoniak ausscheidet, und es formt sich auch hier das suspendirte Naphtylamin nach kurzer Zeit, zu farblosen, verfilzten Krystallnadeln, die durch Leinwand abfiltrirt werden und sich an der Luft ziemlich gut halten.

Richtig ausgeführt eignet sich demnach diese Methode zur Darstellung des Naphtylamins im Grossen besser, wie die analoge Darstellungsweise des Anilins, weil aus dem milchigen Destillat das Naphtylamin sich in fester Form ausscheidet, daher leichter von der Flüssigkeit zu trennen ist, wie das flüssige Anilin. Die richtige Ausführung der Operation jedoch bietet einige Schwierigkeiten, die im Interesse des Verfahrens um so weniger verschwiegen werden dürfen, als dasselbe schon Eingang in die Praxis gefunden zu haben scheint, wie dies ein Brief der bekannten Firma F. Gerhartz in Cöln vermuthen läßt. So geschieht es oft, dass

- 1) die Base sich aus dem Destillat in Oeltropfen abscheidet, die erst nach längerer Zeit erstarren; vorzüglich aber

\*) Ann. Chem. Pharm. XLIV. 283.

\*\*\*) Ibid. LXXVIII. 62.

\*\*\*) Dingler's polyt. Journ. CXC. 428.

- 2) dass das Naphtylamin manchmal mit den Wasserdämpfen nur sehr schwierig und unvollständig überdestillirt.

Der erste Fall findet seine Erklärung einfach in der Leichtschmelzbarkeit des Naphtylamins ( $50^{\circ}$  C.). Das Abscheiden der Base in fester Form wird daher um so schwieriger erfolgen, je mehr sich die Temperatur des Destillates  $50^{\circ}$  nähert, und um so leichter, je vollständiger die im Kühlrohr condensirte Flüssigkeit abgekühlt wurde. Im letzteren Falle ist die Erscheinung überraschend und das Produkt allen Anforderungen entsprechend, — im ersteren hingegen schwierig und unansehnlich, obwohl ebenfalls mit den Eigenschaften der reinen Base begabt.

Der zweite merkwürdige Fall bleibt — da ich mich in Vermuthungen nicht auszulassen gedenke — von mir aus unerklärt. Nur das sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, dass das Ueberdestilliren der Base mit Wasserdämpfen um so mehr erschwert wurde, je höher die Temperatur bei der Reduktion des Nitronaphtalins gestiegen ist, oder wenn die reducirte Masse vor dem Destilliren mit Wasserdämpfen, einer theilweisen Destillation über freiem Feuer unterworfen war. Allzuhohe Temperatur bei der Reduktion kann verhindert werden, indem man, statt von Aussen zu kühlen, mässig verdünnte Essigsäure verwendet.

Hieraus resultirt, dass dieses Verfahren vortheilhaft angewendet werden kann nur dann, wenn

- 1) die im Kühlrohr condensirten Dämpfe stark abgekühlt (im Winter am besten mit Eiswasser) in das Krystallisationsgefäss gelangen, und
- 2) bei der Reduktion jene Höhe der Temperatur, welche das Verdampfen eines Theiles der Reduktionsmasse zur Folge hätte, vermieden und die Destillation sogleich nach dem Sättigen der Masse mit einem Alkali vorgenommen wird.

Beide Bedingungen können ohne allen Zweifel bei dem regelmässigen Gange einer Fabrik erfüllt werden, und es ist mir bislang kein dritter Umstand vorgekommen, welcher das Misslingen der Operationen nach sich gezogen hätte. Die Methode eignet sich ferner um so besser zur Anwendung im Grossen, als das Reduktionsgefäss zugleich zum Destillationsgefässe, und, da das Naphtylamin auch nicht ganz unlöslich in Wasser ist, selbstverständlich das condensirte Wasser — ebenso wie dies in den Anilinfabriken geschieht — zur Speisung des Dampfkessels verwendet werden kann. Um ungefähr ein Maass zur Beurtheilung der Nothwendigkeit der letzteren Massregel zu erhalten, habe ich die Löslichkeit des Naphtylamins in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur approximativ bestimmt. Der Versuch ergab 0.167 Grm. Naphtylamin in 100 CC. Wasser von gew. Temperatur. Die Bestimmung der gelösten Base geschah derart, dass man

ein bestimmtes Volum der überdestillirten und vom Naphtylamin abfiltrirten Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigte und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure und Kalkhydrat verdampfen liess. Mit derartigen Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen — die ich auch auf das Anilin auszudehnen beabsichtige — bin ich gegenwärtig beschäftigt.

Pest, im Juni 1870.

**192. M. Ballo: Ueber die aus Rosanilinsalzen und Bromnaphtalin oder Naphtylamin derivirenden Farbstoffe.**

(Eingegangen am 29. Juni.

Im Begriffe meine Versuche bezüglich des bei dieser Reaction gebildeten blauen Farbstoffes wieder aufzunehmen (vergl. diese Berichte III. 289) machte ich die Erfahrung, dass es nicht gleichgültig sei, welches Rasanilinsalz man zu diesem Zwecke verwendet. Auf salzsaures Rosanilin, selbst wenn dies in fein gepulvertem Zustande angewendet wurde, wirkt Bromnaphtalin unter jenen Umständen, unter denen es mit essigsauerm Rosanilin das Violett mit grösster Leichtigkeit lieferte, nämlich in offenen Gefässen erhitzt, nicht ein. Es destillirt hierbei das Bromnaphtalin vollständig ab und das salzsaure Rosanilin bleibt unverändert zurück; unter Zusatz von etwas Alkohol abgedampft, bleibt zwar ein Rückstand, welcher in dünnen Lagen violett erscheint, in Alkohol löst er sich jedoch mit rother Farbe auf, in welcher Lösung Salzsäure die Reactionen des Violets nur verschwommen zeigte, so dass im günstigsten Falle nur Spuren desselben entstanden sein mögen. Aehnliche Resultate lieferte auch das Naphtylamin.

Mit Bromnaphtalin und etwas Alkohol (entsprechend der Darstellung des Hofmann'schen Violets) in zugeschmolzenen Röhren bis über 300° erhitzt, verwandelte sich die Farbe der Lösung, ohne dass ein Uebergang durch Violet oder Blau hätte beobachtet werden können, in Braun. Der Inhalt dieser Röhren erstarrte nach dem Abdestilliren des Alkohols zu braunen, harzähnlichen Massen, die sich in Alkohol mit gelbbrauner Farbe lösen. Aus dieser Lösung kann die neue Base auf Zusatz eines Alkalis und Verdünnen mit Wasser ausgeschieden werden.

Diesen Thatsachen gegenüber war es nothwendig, meine Zweifel in die früher angegebenen Reactionen dadurch zu bewältigen, dass ich das bei obigen Versuchen angewandte salzsaure Rosanilin in essigsaueres umwandelte und auf das letztere Bromnaphtalin und Naphtylamin einwirken liess. Hierbei entstand ein Violet, welches in alkoholischer Lösung dieselben Reactionen mit Alkalien und Säuren gab,