

294. H. Wichelhaus: Ueber die Synthese des Indigoblaus.

(Mittheilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einigen Jahren veröffentlichten die HH. Engler und Emmerling¹⁾ ihre Arbeit über die synthetische Herstellung des Indigoblaus und versprachen, auch die analytischen Belege für die Uebereinstimmung ihres Produktes mit dem Indigoblau des Handels zu liefern. Da jedoch seit dieser Zeit weder eine Bestätigung, noch ein Widerruf der für Technik und Wissenschaft in gleichem Maasse interessanten Angaben erfolgt ist, so habe ich die Arbeit wiederholt und theile die Beobachtungen mit, indem ich der mir dabei von Hrn. Zierold geleisteten Hülfe dankend erwähne.

Um zunächst das Methylphenylaceton, welches als Ausgangspunkt bei der Arbeit diente, zu erhalten, wurden²⁾ 100 Theile benzoösaurer Kalk mit 56 Theilen essigsaurem Kalk destillirt und aus 600 Gr. des Gemenges 255 Gr. des bei 198⁰ siedenden, bei 14⁰ erstarrenden Ketons erhalten. Um dann hieraus das flüssige Nitroprodukt zu erhalten, wurde, nachdem einige abweichende Versuche nicht zum Ziele geführt hatten, genau nach der Vorschrift, welche die HH. Engler und Emmerling angegeben, verfahren und ein Produkt erhalten, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure folgende Zahlen lieferte:

Theorie für $C_8 H_7 NO_3$.	Versuch.
58,18 pCt. C.	58,14 pCt. C.
4,24 pCt. H.	4,73 pCt. H.

Die Reduction dieses Nitrokörpers wurde ebenfalls nach der in der Abhandlung angegebenen Vorschrift ausgeführt und in den einzelnen Sublimationsröhren ein dunkles Sublimat mit bläulichem Schein erhalten. Ein grosser Theil der Sublimate wurde mit Chloroform, worin Indigo in der Wärme leicht löslich ist, ausgezogen, ohne irgend Etwas zu liefern. Dann wurden 150 Röhren genau nach Vorschrift fertig gemacht und schliesslich zur Küpe angesetzt, doch liess sich auch nicht die geringste Färbung beobachten. Um dann einen Abschluss über die Natur des Sublimats zu erhalten, wurde dasselbe aus 20 Röhren mit Salzsäure herausgebracht. Darin löste sich Alles voll-

¹⁾ Diese Berichte III, 885.

²⁾ Es mag hier der rechte Ort sein, um eine bequeme Methode zur Herstellung von Ketonen anzuführen. Vor kurzer Zeit veröffentlichte Hr. R. Gnehm (diese Berichte IX, 885) die Beschreibung einer von Hrn. E. ter Meer konstruirten Retorte aus Kupfer für diese Zwecke. Seit Jahren werden in dem hiesigen technologischen Institut Ketone durch Destilliren der betreffenden Salzmenge in eisernen Röhren von $\frac{1}{2}$ Meter Länge und 4 Centim. lichter Weite, welche an dem einen Ende verschlossen, an dem andern mit Kork und Abflussrohr versehen sind, mit den besten Resultaten dargestellt.

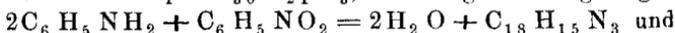
ständig unter Wasserstoffentwicklung auf. In der Lösung waren enthalten Cadmium, als stete Verunreinigung des Zinks, und Zink selbst.

Hiernach bleibt als einzige Abweichung dieser Arbeit von der ursprünglichen die bestehen, dass die HH. Engler und Emmerling angeben, 300 Röhren hergestellt zu haben, während mir die Sache bei 150 erfolglos erschienen ist. Ich würde mit dem grössten Interesse auch die höhere Zahl in Angriff nehmen, wenn die Herren von Neuem beweisen, dass man dann den Zweck erreicht; sonst aber halte ich die Mittheilung, dass man Indigo künstlich herstellen könne, hierdurch für widerlegt.

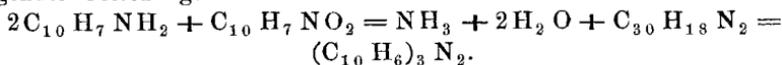
295. M. Salzman und H. Wichelhaus: Ueber Trinaphtyldiamin.

(Mittheilung aus dem Technologischen Institut der Univ. Berlin, vorgetr. in d. Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vor einiger Zeit¹⁾ wurde von Hrn. v. Dechend und dem Einen von uns mitgetheilt, dass durch gemässigte Einwirkung von Anilin auf Nitrobenzol eine Base von der Zusammensetzung $C_{18}H_{15}N_3$, identisch mit Hofmann's Azodiphenylblau erhältlich sei und dass dann weiter unter Ammoniakaustritt Triphenyldiamin entstehe. Es war nun von Interesse zu versuchen, ob diese Reaction in der Naphtalinreihe ebenso verlief, man musste alsdann zunächst zu dem entsprechenden Körper $C_{30}H_{21}N_3$, dem Magdalaroth gelangen:



In der That aber gelingt es hier nicht, soviel auch die Versuchsbedingungen geändert wurden, den gleichzeitigen Austritt von Ammoniak zu verhindern; vielmehr verläuft die Reaction im Sinne folgender Gleichung:



Am besten verfährt man um den Körper $C_{30}H_{18}N_2$, das Trinaphtyldiamin, zu gewinnen, wenn man je 1 Mol. Naphtylamin, salzsaures Naphtylamin und Nitronaphtalin im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden auf 190—220° erhitzt. Der Salmiakaustritt erfolgt unter diesen Bedingungen fast quantitativ (verlangt 10,68 pCt; gef. 9,7 und 9,6 pCt NH_4Cl) und man erhält wenig Nebenprodukte. Im Rohr findet sich ein fester, mit Salmiakkrystallen durchsetzter, violett schwarzer Lack und etwas Wasser.

Der zerkleinerte Lack wurde mit heissem Wasser behandelt, um den Salmiak auszuziehen und nach Zusatz von Kalilauge überhitzten

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1613.