

ε -Tetrachlornaphtalin bildet weisse, lange Nadeln, die den Schmelzpunkt 180° zeigen. In Alkohol ist es schwer löslich. Die Analyse desselben ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	45.23	45.11
Wasserstoff	1.87	1.50
Chlor . .	53.40	53.39.

Durch die Synthese der oben beschriebenen Verbindungen haben wir also den Beweis geliefert, dass die von uns angewandten Methoden für den Aufbau tiefer substituierter Chlornaphtaline anwendbar sind. Sehr wahrscheinlich werden sich die meisten höheren Chlornaphtaline durch geeignete Combinationen der beiden Methoden darstellen lassen.

Für die Bestimmung der relativen Stellung der in den verschiedenen Chlornaphtalinen enthaltenen Chloratome haben wir gute Anhaltspunkte bekommen.

Wenn z. B. ein Pentachlornaphtalin bei der Oxydation eine Trichlorphtalsäure liefert, so geht daraus hervor, dass sich darin drei Chloratome in dem einen und zwei in dem anderen Benzolkern befinden.

Andere Verbindungen aber geben bei ähnlicher Behandlung anstatt Phtalsäuren nitrirte Phtalsäuren. Monochlornaphtalin giebt so Nitromonochlorphtalsäure; γ -Dichlornaphtalin dieselbe Nitrosäure; α -Trichlornaphtalin giebt eine Nitrotrichlorphtalsäure. Dagegen liefert β -Dichlornaphtalin eine nicht nitrirte Dichlorphtalsäure; δ -Trichlornaphtalin und α -Tetrachlornaphtalin verhalten sich ebenso, β -Pentachlornaphtalin giebt Trichlorphtalsäure. Wenn man die Constitution der beiden ersten Nitrosäuren gebenden Verbindungen und diejenige der zwei ersten, stickstofffreie Säuren liefernden vergleicht — die Constitution der übrigen ist nicht *a priori* bekannt — so findet man, dass die beiden letztgenannten zwei Chloratome in der α -Stellung und in demselben Benzolkern enthalten, die erstgenannten aber nur eines in dieser Stellung. Die Nitrogruppe scheint darum nur dann einzutreten, wenn eine α -Stellung noch nicht substituirt worden ist, die andere aber in demselben Benzolkern durch Chlor besetzt ist. Wenn dieses allgemeine Gültigkeit besässe, könnten wir also durch die Phtalsäure-Darstellung auch von der Stellung der Chloratome innerhalb der Benzolkerne Schlüsse ziehen.

463. Heinrich Brunner und Rudolf Brandenburg: Ueber Methylviolett und Diphenylaminblau.

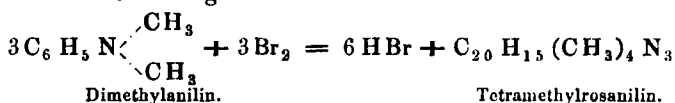
(Eingegangen am 25. October; verl. in der Sitzung v. Hrn. C. Liebermann.)

Bei den verhältnissmässig billigen Preisen des Broms im vergangenen Jahre, warf sich uns die Frage auf, ob dasselbe nicht vielleicht vorthellhaft in der Anilinfarbenindustrie zu verwenden sei,

ein Gedanke, der schon vor 8 Jahren von A. W. Hofmann ¹⁾ ausgesprochen ward, und gestützt auf des letzteren bahnbrechende Arbeiten über die Bildung der Anilinfarbstoffe, begannen wir unsere Untersuchung zunächst mit dem Violett; die in quantitativer Beziehung günstigen Resultate, zu denen wir gelangten, veranlassten uns alsdann die Untersuchung weiter auf andere Farben auszudehnen. Leider wurden wir durch Industrielle, welche von unserer Arbeit Kenntniss hatten, veranlasst Untersuchungen anzustellen, die nicht nur kostbare Zeit, sondern auch Material zum grossen Theil verlieren liessen. Um jedoch mit der Veröffentlichung unserer Arbeit nicht zu sehr in Rückstand zu gerathen, theilen wir dieselbe, trotz mancher Lücke, schon jetzt mit. So streng wie möglich nur den Thatsachen Rechnung tragend, reserviren wir uns ein eingehenderes Studium.

Methylviolett.

Von Gräbe und Caro's ²⁾ Ansicht ausgehend, dass dem Methylviolett wahrscheinlich das Tetramethylrosanilin zu Grunde liegt, liessen wir nach der Gleichung



auf 3 Mol. Dimethylanilin 3 Mol. Brom einwirken, und hat sich im Verlaufe der Arbeit gezeigt, dass dieses in der That das einzig günstige Verhältniss ist. Das verwendete Dimethylanilin war chemisch rein; es wurde aus reinem käuflichen Material durch Ausfrierenlassen und nochmaliges Fractioniren erhalten und siedete genau bei 192°. Wir verwandten zu einer Operation in der Regel 10—12 Gr. desselben und liessen das Brom in ganz schwachem Strahle unter fortwährendem Umrühren in der Weise aus einem Scheidetrichter zufließen, dass derselbe stets in die Flüssigkeit tauchte; stellt man gleichzeitig das Gefäss in kaltes Wasser, so gelingt es ohne grosse Mühe, eine heftige Reaction zu vermeiden. Es entweicht stets eine gewisse Menge Bromwasserstoff, dessen Entwicklung jedoch nach beendigtem Eintragen des Broms aufhört und erst wieder beim Erhitzen der Masse über 120° eintritt. Das Einwirkungsprodukt bietet eine zähe, schmutzig grüne Masse dar, die auf verschiedene Weise in das Violett verwandelt werden kann. Man kann dieselbe, nach Zusatz von etwas Essigsäure, mit Quarzsand vermengt in dünne Kuchen formen und alsdann im Luftbade erhitzen; oder aber, man erhitzt auf dem Oel- oder Sandbade unter fortwährendem Umrühren so lange auf 120°, bis eine herausgenommene Probe erstarrt und auf Zusatz von Wasser mit Kupfer-

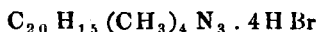
¹⁾ Diese Berichte II, 441.

²⁾ Liebig's Annalen 179, 189.

glanz sich abscheidet. Das Produkt wird sodann mit Benzol gewaschen, in siedendem, essigsäurehaltigen Wasser gelöst, der Farbstoff mit Kochsalz abgeschieden, abfiltrirt, in wenig Alkohol wiederum gelöst, nochmals filtrirt und nun auf dem Wasserbade verdampft. Hat man die Erhitzung nicht über 120° gesteigert, so hinterbleibt eine dunkelblaue, kupferglänzende, an der Luft jedoch leicht zerfliessliche Masse, die sich in Wasser und Alkohol mit prachtvoll blauvioletter Farbe löst; Seide und Wolle etwa mit derselben Intensität wie die Handelswaare 4 B färbt. Es genügen 0.1 Gr. Substanz, um 1 Gr. Seide vollkommen gesättigt zu färben.

Die Analyse dieses Blauvioletts, welches wohl noch nicht vollkommen rein war, ergab auffallender, aber unzweifelhafter Weise 4 Mol. Bromwasserstoff auf 1 Mol. Tetramethylrosanilin.

Die Formel



verlangt:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{24}	288	42.29	41.60
H_{31}	31	4.54	4.75
N_3	42	6.16	—
Br_4	320	46.98	46.42
	<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>		
	681.		

Erhitzt man dieses Tetrabromhydrat über 120° , so entweicht Bromwasserstoff und steigt die Temperatur nicht über 160° , so erhält man je nach den angewandten Wärmegrad Farbstoffe, die mit Zunahme der Temperatur und Verlust an Bromwasserstoff an rother Nüance gewöhnen. Bis 140° bildet sich ein Rothviolett, welches wohl dem 2 B, bis 160° ein solches, das ungefähr dem B des Handels entspricht. Wir haben dieses Rothviolett in derselben Weise, wie oben beim Blauviolett angegeben, abgeschieden: dieselben bilden jedoch keine zerfliessliche Masse mehr, sondern stellen nach dem Zerreiben ein cantharidengrünes, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver dar. Die Brombestimmung eines Rothvioletts ergab Zahlen, welche annähernd dem Dibromhydrat entsprechen, nämlich 35.45 pCt. Br. Wird die Temperatur auf 170 — 180° gesteigert, so löst sich die Masse auf, nimmt eine dunkelbraune Färbung an, löst sich in Alkohol völlig mit rother Farbe auf und färbt Seide schön rothbraun.

Wie schon erwähnt, sind wir mit vorliegender Arbeit über ein Jahr beschäftigt und hatten im Wesentlichen bereits die angeführten Thatsachen erkannt, als uns die Arbeit Weber's ¹⁾ über die Derivate des Dimethylanilins zur Kenntniss gelangte. Weber, die Reaction des Broms auf Dimethylanilin zu heftig findend, arbeitete in mit Eis-

¹⁾ Diese Berichte X, 760.

essig verdünnten Lösungen und erhielt so das Monobromdimethylanilin, ohne eine Farbstoffbildung beobachten zu können, jedoch gelang es ihm durch Erwärmen des Monojoddimethylanilins ein Violett zu erhalten, das zweifellos in derselben Weise sich bildet wie das unsrige. Wir haben ebenfalls zu wiederholten Malen das Brom auf verdünntes Dimethylanilin einwirken lassen und zwar verwendeten wir als Verdünnungsmittel ebenfalls Eisessig und auch absoluten Alkohol an; in beiden Fällen aber erhielten wir nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels auf dem Sandbade sofort unser Blauviolett. Mehrfach versuchten wir, behufs Feststellung der Ausbente, den Farbstoff vor der Wägung und vor dem Aussalzen zu reinigen; wir wuschen ihn mit Benzol und Aether, konnten aber stets nur geringe Mengen unzer setzt gebliebenen Dimethylanilins und einige Krystalle von Monobromdimethylanilin ausziehen.

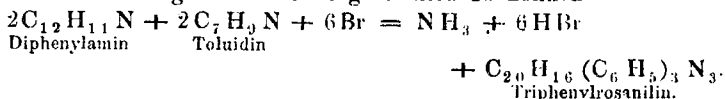
Da die schönsten blauvioletten Nüancen des Handels durch Einführen von Benzyl in das Methylviolett erhalten werden, so versuchten wir diese Farben darzustellen und geben auch darüber vorläufig eine kurze Notiz.

Wir erhitzen 3 Mol. Dimethylanilin, 3 Mol. Benzylchlorür und 2 Mol. Brom am Rückflusskühler bis auf 120° vier Stunden lang. Es resultirte eine dickflüssige Masse, die an Wasser einen meergrünen Farbstoff abgab, der Seide schön blaugrün anfärbt; es hinterblieb eine geringe Menge eines in Wasser unlöslichen, in Alkohol mit blauer Farbe löslichen Körpers.

Wendet man statt dreier Moleküle Benzylchlorür zwei und ein Mol. desselben auf 3 Mol. Dimethylanilin an, so erhält man nach dem Ausziehen mit Wasser und Aussalzen im ersteren Falle einen hellblauen, im letzteren Falle einen schön dunkelblauen Farbstoff. Alle drei benzylirten Violette sind fest und haben Kupferglanz.

Diphenylaminblau.

Eine der Bereitungsweise des Diphenylaminblaus war bekanntlich die Oxydation eines Gemenges von Diphenylamin und Phenyltoluidin mit anderthalb Chlorkohlenstoff, der sich, zwei Atome Chlor verlierend, in Perchloräthylen verwandelt und die Amine in Triphenylrosanilin, die dem Diphenylaminblau zu Grunde liegende Base verwandelte. Nach unseren angeführten Resultaten lag es nahe, das Triphenylrosanilin durch Einwirkung von Brom auf Diphenylamin und Toluidin nach folgender Gleichung erhalten zu können:



Zur Ausführung des Versuches lösten wir 2 Mol. Diphenylamin, 2 Mol. Orthotoluidin in Eisessig und liessen allmählig 6 Mol. Brom zu-

fließen; die Masse wurde alsdann in eine tubulirte Retorte mit eingesenktem Thermometer gegeben, der Eisessig zunächst abdestillirt, alsdann einige Stunden auf 150° und schliesslich so lange auf 180° erhitzt, bis die Masse fest wurde und Kupferglanz zeigte.

Wir konnten die Bildung von Bromammonium und Bromwasserstoff nachweisen und wenschon analytische Belege uns noch nicht vorliegen, so lassen die Eigenschaften des Produktes kaum daran zweifeln, dass wir ein Triphenylrosanilin vor uns haben.

Zur Reinigung wurde die Schmelze in Anilin gelöst, die Lösung alsdann in Salzsäure gegossen, der abgeschiedene Farbstoff absetzen gelassen, dann auf ein Filter gebracht und ausgewaschen. Nach dem Trocknen betrug die so erhaltene, in Alkohol mit blauer Farbe lösliche Masse 60 pCt. des angewendeten Materials. Zur weiteren Reinigung wurde der Farbstoff abermals in 40 Theilen Alkohol gelöst und dazu zwei Theile einer 20 procentigen alkoholischen Aetznatronlösung gegeben, alsdann filtrirt. Auf dem Filter blieb ein Theil der Base von brauner Farbe zurück, dieselbe löst sich in salzsäurehaltigem Alkohol mit blauer Farbe auf, jedoch ist die Nuance nicht gerade schön. Die filtrirte, alkoholische Lösung wurde alsdann in Salzsäure gegossen und einige Zeit bei Seite gestellt, das Abgesetzte auf ein Filter gebracht und gewaschen. Die Substanz ist in Wasser kaum löslich, löst sich jedoch leicht in Alkohol mit prachtvoll blauer Farbe und färbt Seide ungefähr wie die Handelswaare 3B an.

Um weiter die Eigenschaften dieses blauen Farbstoffes zu studiren, versuchten wir denselben auf folgende Weise in die in Wasser lösliche Form überzuführen. Wir stellten zunächst durch Erhitzen eines Theiles des Blau mit 10 Theilen conc. Schwefelsäure die Sulfosäure dar; die Flüssigkeit wurde in die 30fache Menge Wassers gegossen, absetzen gelassen, der entstandene Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und mit Aetznatron gesättigt. Nach dem Verdampfen erhielten wir ein dunkelblaues, in Wasser völlig lösliches Pulver, welches Seide und Wolle blau anfärbt.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass wir unsere Versuche auch auf die Gewinnung von Rosanilin ausdehnten. Wir erhitzen sowohl reines Anilin oder auch festes und flüssiges Toluidin mit Anilin und der entsprechenden Menge Brom. In allen drei Fällen erhielten wir Fuchsin und einen in Wasser unlöslichen, blauvioletten Farbstoff, jedoch nur geringe Mengen desselben.

Lausanne, im October 1877.