

Anilin- und sonstige Theerfarbstoffe ¹⁾.

Aus dem Steinkohlentheer, als Kohproduct, wird eine große Anzahl werthvoller chemischer Verbindungen gewonnen, welche größtentheils zur Bereitung von schönen Farbstoffen dienen, zum geringeren Theile selbst directe Anwendung finden (in der Technik, Pharmacie, dem täglichen Leben etc.). Diese Zwischenproducte sind einmal, und zwar vorwiegend, Kohlenwasserstoffe: Benzol und Homologe desselben, Naphthalin, Anthracen etc., sodann sauerstoffhaltige Verbindungen, insbesondere Phenol und Homologe desselben. Theils werden die genannten Körper durch eine Operation in Farbstoffe umgewandelt, z. B. das Phenol in Pikrinsäure und in Aurin, größtentheils müssen dieselben verschiedenen chemischen Processen unterworfen werden, derart, daß erst aus neuen Zwischenproducten die gefärbten Endproducte hervorgehen. Zur Bereitung von Fuchsin z. B. muß zunächst ein Gemenge von Benzol und Toluol nitrirt, sodann das Product (Nitrobenzol und Nitrotoluol) reducirt, endlich das resultirende Anilinöl (ein Gemisch von Anilin und zwei Toluidinen) durch passende Oxydation in den gesuchten Farbstoff übergeführt werden.

Zu den durch mehrere Operationen gewonnenen Zwischenproducten gesellen sich häufig noch andere; aus dem Anilin z. B. werden Abkömmlinge dargestellt, um zur Erzeugung von Farbstoffen zu dienen (Diphenylamin, Dimethylanilin u. s. f.). Auch das als Endproduct bezeichnete Fuchsin wird theilweise solchen Umwandlungen unterzogen, welche die Gewinnung anderer Farbstoffe bezwecken (z. B. der Behandlung mit Schwefelsäure, mit Anilin etc.).

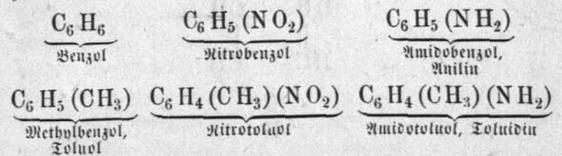
Bei der Bereitung des Alizarins sind — um ein anderes Beispiel vorzuführen — das Anthracen, An-

thracinon und deren Sulfonsäuren (resp. die Salze letzterer) die Zwischenproducte.

In diesem Artikel haben wir uns ebenso eingehend mit den Zwischenproducten, wie mit den eigentlichen Farbstoffen zu beschäftigen, während die Verarbeitung des Steinkohlentheeres im Artikel „Steinkohlentheerproducte“ beschrieben ist. Die eigentlichen Anilinfarbstoffe sind in der Gruppe der Rosaniline zusammengefaßt. An diese schließen sich die Phenolfarbstoffe. Eine andere Classe bilden einige Naphthalinfarbstoffe, welche zum Theil mit den Anilin- und Phenolfarbstoffen durch das weit ausgebehnte Gebiet der Azofarbstoffe verknüpft sind. Alizarin und Zugehöriges sind in einem weiteren Hauptabschnitte abgehandelt. In einem Anhang zu den Azofarbstoffen ist eine Reihe von Farbstoffen besprochen, deren chemische Constitution man noch wenig oder gar nicht ergründet hat, während die rationelle Zusammensetzung der meisten zuerst genannten Körper mit genügender Sicherheit feststeht.

Theoretisches über die Constitution des Benzols und seiner Derivate.

Die zur Bereitung der Anilinfarbstoffe dienenden Zwischenproducte sind das Benzol, Nitrobenzol, Anilin, sowie Homologe dieser Körper und andere Abkömmlinge des Anilins. Von dem Benzol, C₆H₆, leiten sich alle diese Verbindungen in einfacher Weise ab. Das Nitrobenzol enthält an Stelle eines Atoms Wasserstoff Nitryl, (NO₂), das Anilin in gleicher Weise Amid, (NH₂). Toluol ist Methylbenzol, Nitrotoluol methylylirtes Nitrobenzol u. s. f. Folgende Formeln veranschaulichen die Beziehungen der genannten Verbindungen zum Benzol:



Dem Benzol kommt demnach eine wichtige Stellung zu; mit Recht hat man dasselbe als die Stammverbin-

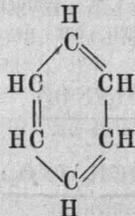
¹⁾ Von größeren Werken, welche bei Abfassung dieses Artikels benutzt wurden, seien die folgenden namhaft gemacht: G. Schulz, Chemie des Steinkohlentheers etc. (Braunschweig bei Fr. Vieweg u. Sohn, 1882), welchem Werke die hier verwandten Illustrationen entnommen sind (die zweite Auflage begann 1886 zu erscheinen); Volley's Handbuch d. chem. Technologie 5, Lieferung 2, 3, 4 und 5, bearbeitet von P. Volley, E. Köpp, M. Meyer (Braunschweig 1870, 1874, 1880, 1881); G. Auerbach, Das Anthracen und seine Derivate (Braunschweig 1880). Die chemischen und technologischen Zeitschriften, aus welchen zahlreiche Angaben geschöpft sind, finden sich unter dem Texte citirt.

ding zu betrachten, von welcher eine unabsehbare Zahl Körper, die sogenannten aromatischen Verbindungen, abgeleitet werden. Auch die complicirt zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe des Theers, z. B. Xylol, Cumol, Naphthalin, Anthracen u. s. w., stehen in naher Beziehung zum Benzol.

Nach seinem chemischen Verhalten ist das Benzol als Complex von sechs Methinradicalen anzusehen: $C_6H_6 = (CH)_6$. Jedes dieser Methine übt in der Verbindung die gleiche Function aus, daher auch die sechs Wasserstoffatome unter sich gleichwerthig sind. Durch Eintritt eines einwerthigen Elements oder Radicals an Stelle eines Atoms Wasserstoff entstehen die sogenannten Phenylverbindungen: C_6H_5R' (R' bedeutet ein einwerthiges Atom oder Radical). Von diesen haben manche hervorragend technisches Interesse, z. B. das Nitrobenzol, Amidobenzol (Anilin), das Toluol, Phenol u. a. Bislang kennen wir kein Isophenol, kein zweites Toluol, sowie kein Isoanilin. Die Summe von Thatfachen, wonach es nicht gelungen ist, eine zweite Reihe isomerer Phenylverbindungen zu gewinnen, findet ihre Erklärung durch die Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols.

Die 5 At. Wasserstoff des Phenyls, C_6H_5 , aber sind nicht mehr gleichwerthig. Tritt an Stelle eines derselben ein Substituent [z. B. Cl oder (CH_3) oder (NH_2)] ein, so ist es — wie die Erfahrung gelehrt hat — nicht gleichgültig, welches Wasserstoffatom ersetzt wird. Nach sorgfältigsten Beobachtungen können drei Reihen isomerer Körper von der allgemeinen Formel: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} R' \\ R' \end{Bmatrix}$, sogenannte Phenylverbindungen entstehen. Man kennt drei Dibrombenzole, $C_6H_4Br_2$, drei Dimethylbenzole (Xylole), $C_6H_4(CH_3)_2$, drei Toluidine, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ NH_2 \end{Bmatrix}$ u. s. f.

Die Ursache der Isomerie solcher Phenylverbindungen sucht man in der verschiedenen „relativen Stellung“ der Substituenten (sogenannte Stellungsisomerie). Die von den meisten Chemikern adoptirte Ansicht von der Constitution des Benzols ist die von Kekulé aufgestellte, wonach die sechs vierwerthigen Kohlenstoffatome eine geschlossene Kette bilden; jedes derselben hat man sich mit zwei „benachbarten“ Atomen Kohlenstoff direct verbunden zu denken, mit dem einen einfach, mit dem anderen doppelt, so daß eine Affinität jedes Kohlenstoffatoms für 1 At. Wasserstoff übrig bleibt. Diese Vorstellungsweise erhält ihren symbolischen Ausdruck durch das viel benutzte Sechseckschema:

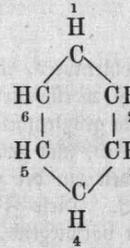


Nach einer anderen Auffassung ist jedes der sechs Kohlenstoffatome mit drei anderen verbunden, so daß

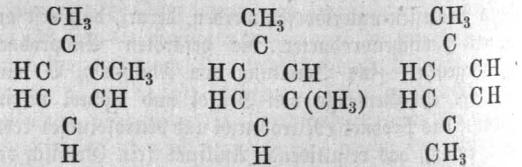
die Constitution des Benzols (nach Körner und Claus) durch folgendes Symbol ausgedrückt wird:



Bei unseren Betrachtungen kann von der Bindungsweise der Kohlenstoffatome abgesehen werden; an dem Sechseckschema:



läßt sich erläutern, warum durch Einführung zweier Substituenten an Stelle von 2 At. H drei isomere Verbindungen entstehen. Folgende drei isomere Dimethylbenzole, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{Bmatrix}$, sind denkbar:

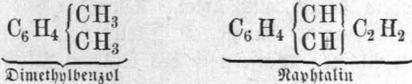


Die Stellung der beiden Substituenten 1. 2 (die beiden Methylene vertreten die Wasserstoffatome 1 und 2) wird als gleichwerthig mit der Stellung 1. 6 betrachtet, ferner 1. 3 mit 1. 5, während die Stellung 1. 4 einen besonderen Substitutionsfall repräsentirt. Man nimmt letztere Art der Substitution für die Paraverbindungen an, für die sogenannten Orthoverbindungen die Stellung 1. 2 (resp. 1. 6), für die Meta-derivate die Stellung 1. 3 (resp. 1. 5).

Werden drei Atome Wasserstoff des Benzols durch Substituenten gleicher Art ersetzt, so können nach den bisherigen Erfahrungen ebenfalls drei, nicht mehr Reihen isomerer Verbindungen entstehen. Die jetzt üblichen, oben dargelegten Vorstellungen geben auch hierfür eine Erklärung, welche acceptirt werden kann, bevor sie durch eine bessere ersetzt sein wird.

Das im Theer reichlich enthaltene Naphthalin, $C_{10}H_8$, steht zum Benzol in naher Beziehung, wie schon daraus hervorgeht, daß aus ersterem durch Drydation Phthalsäure, d. i. die Orthodicarbonsäure des Benzols, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} COOH \\ COOH \end{Bmatrix}$ entsteht. Nach dem Verhalten des Naphthalins ist die Annahme gerechtfertigt, daß Naph-

talın als Orthodimethylbenzol betrachtet wird, in dessen beiden Methylen je 2 At. Wasserstoff durch das vierwerthige Acetylen, C_2H_2 , ersetzt sind:



Anthracen, $C_{14}H_{10}$, der wichtigste Gemengtheil der Anthracenöle, gilt als Abkömmling des Aethans, CH_3 , und zwar wird von den meisten Chemikern angenommen, daß zweimal je 2 At. Wasserstoff der beiden Methyle durch Phenylen substituirt sind: eine Vorstellungsweise, welche in folgender Formel Ausdruck findet:



Um die Beziehungen des Anthracens zum Benzol schärfer hervortreten zu lassen, kann man ersteres aus 2 Mol. Benzol entstanden denken, von denen je 2 At. Wasserstoff durch vierwerthiges Acetylen, $\begin{pmatrix} CH \\ CH \end{pmatrix}^{IV}$, ersetzt sind. Nach seinen Bildungs- und Zersetzungsweisen ist das Anthracen, gleich dem Naphthalin, eine Orthophenylene Verbindung.

A. Farbstoffe der Rosanilingruppe.

I. Zwischenproducte. Auf die Bedeutung der Zwischenproducte ist oben (S. 925) hingewiesen worden. Auch einige Abkömmlinge derselben, welche zur Gewinnung anderer Farbstoffe dienen, sind im Folgenden berücksichtigt worden.

Benzol: C_6H_6 . Synon. Benzin, Phenylwasserstoff.

Geschichtliches. — Das Benzol wurde von Faraday¹⁾ in dem verdichteten Theile des Delgases aufgefunden und Bicarburet of Hydrogen genannt, Mitscherlich²⁾ lehrte seine Bildung durch Destillation von Benzoesäure mit Kalk kennen und gab ihm den Namen: Benzin, mit welchem heute das unreine Benzol, sowie auch die leichten Petroleumkohlenwasserstoffe bezeichnet zu werden pflegen. Das Vorkommen von Benzol und Homologen im Steinkohlentheer wurde mit der nöthigen Sicherheit erst von A. W. Hofmann³⁾ (im Jahre 1845) nachgewiesen, die Methode, dasselbe daraus zu gewinnen, von Mansfield⁴⁾ ausgearbeitet (im Jahre 1849). Von letzterem rührt das Verfahren der Trennung des Benzols von den es begleitenden Kohlenwasserstoffen durch Dephlegmation, sowie durch Erstarrenlassen und Abpressen des festen Theils her. — Erst durch Beobachtungen⁵⁾ der neuesten Zeit wurde in dem aus dem Theer stammenden Benzol die regelmäßige

Anwesenheit eines schwefelhaltigen Körpers, des Thiophens, nachgewiesen.

Eigenschaften. — Das reine Benzol ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch, welcher sich vortheilhaft von dem des Kohlenbenzols unterscheidet; es hat bei 15° das specifische Gewicht 0,884. Seine Siedetemperatur ist $80,4^\circ$ C. unter normalem Druck. Auf 0° und darunter abgekühlt, erstarrt das Benzol krystallinisch; die feste, aus orthorhombischen Prismen bestehende Masse schmilzt erst gegen 7° .

Von Wasser wird das Benzol kaum, von Alkohol, Holzgeist, Aether, Aceton, Chloroform reichlichst gelöst; selbst ist es ein treffliches Lösungsmittel für Harze, ätherische Oele, Fette, für Jod, Schwefel etc. — In Folge seiner Brennbarkeit und Flüssigkeit muß das Benzol vorsichtig gehandhabt werden.

Bildungsweisen des Benzols. — Seiner Entstehung durch Destillation der Steinkohlen ist schon gedacht worden. Zur Erklärung der dabei sich abspielenden chemischen Vorgänge hat man angenommen, daß das in erster Linie entstehende Acetylen, C_2H_2 , sich zu Benzol verdichte. In der That erfolgt diese Umwandlung nach Berthelot, wenn Acetylen auf hohe Temperatur erhitzt wird. Die Entstehung der dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe, Toluol, Xylole etc. führt D. Jacobsen¹⁾ auf die Mitwirkung des Methylacetylen (Methylens) bei dem Prozesse der Polymerisirung zurück. Das Toluol z. B. soll durch Verdichtung zweier Moleküle Acetylen und eines Moleküls Methylens erzeugt werden:



Chemisch reines Benzol bildet sich durch Destillation der Benzoesäure mit Kalkhydrat; der letzteren analog verhalten sich die zahlreichen Polycarbonsäuren des Benzols (Phthal säuren, Mellithsäure etc.). Viele aromatische Substanzen liefern, in gleicher Weise oder mit Zinkstaub behandelt, ebenfalls Benzol, zu welchem sie ja in näherer oder entfernterer Beziehung stehen.

Die Darstellung des Benzols im Großen geschieht bis jetzt fast ausschließlich durch Verarbeitung des Steinkohlentheers, und zwar durch chemische Reinigungsprozesse und durch sorgfältiges Fractioniren der sogenannten Leichtöle, sowie der auf dem Wasser des Vorlaufs schwimmenden Oele (bezüglich der Einzelheiten s. Artikel „Steinkohlentheerproducte“). Für die Zwecke der Farbstoffbereitung kommt es häufig darauf an, ein möglichst reines Benzol zu gewinnen; meistens jedoch handelt es sich darum, geeignete Gemenge von Benzol und Toluol zu verarbeiten. — Dem entsprechend kommen verschiedene Sorten Benzin in den Handel: z. B. 90%, 60% und 30 procentiges. Unter diesen Werthangaben hat man nicht die wirklichen Mengen Benzol in den betreffenden Producten zu verstehen, sondern die Mengen Kohlenwasserstoffe, welche zwischen 80° und 100° (bei gewöhnlicher Destillation) übergehen (das 90 procentige Benzin läßt also zwischen dieser Tempe-

¹⁾ Pogg. Ann. 5, 306.

²⁾ Ann. Chem. 9, 39.

³⁾ Ann. Chem. 54, 204.

⁴⁾ Quart. Journ. Chem. Soc. 1, 244; Ann. Chem. 69, 162.

⁵⁾ B. Meyer, Ber. chem. Ges. 16, 1465.

Muspratt, Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. I.

¹⁾ Ber. chem. Ges. 10, 853.

ratur 90 Proc. überdestilliren). Durch sorgfältiges Fractioniren des 90 procentigen Benzins in einem (Savalle'schen) Colonnenapparate kann das fast reine, krystallisirbare Benzol gewonnen werden.

In neuester Zeit hat man mit Erfolg versucht, aus Erdkrückständen (von Baku) durch trockene Destillation Benzol, sowie die kohlenstoffreichen Verbindungen: Naphthalin und Anthracen im Großen zu gewinnen¹⁾.

Chemisches Verhalten. Das Benzol ist durch Beständigkeit ausgezeichnet. Erst bei starker Hitze erfährt es partielle Zersetzung in complicirt zusammengesetzte Kohlenwasserstoffe (Diphenyl, Diphenylbenzol u. s. w.). Von Reductionsmitteln, selbst den kräftigsten, wird dasselbe kaum angegriffen, von oxydierenden Agentien ebenfalls nur schwierig. — Chlor und Brom verwandeln Benzol sowohl in Additionsproducte (z. B. $C_6H_6Cl_6$), als in Substitutionsderivate; letztere bilden sich besonders leicht bei Gegenwart von Jod. Die Wechselwirkung von Benzol und Salpetersäure hat besonders technisches Interesse, insofern dadurch das wichtige Nitrobenzol (s. u.) erzeugt wird. — Concentrirte Schwefelsäure führt in der Wärme das Benzol in Sulfonsäuren über, von denen eine Benzoldisulfonsäure technisch wichtig ist, da sie zur Gewinnung des Resorcins dient.

Man erkennt Benzol am Geruch und an der Fähigkeit, auf 0° abgekühlt, zu erstarren, sowie durch seine Umwandlung in Nitrobenzol und weiter in Anilin. — Das Benzol des Handels, welches Toluol und andere Kohlenwasserstoffe enthält, prüft man auf sein specifisches Gewicht und unterwirft es einer fractionirten Destillation. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes, welches bei mittlerer Temperatur 0,87 bis 0,89 betragen soll, geschieht, um etwa zugesetztes „Petroleumbenzin“ nachzuweisen; ein damit verfälschtes Benzin hat ein niedrigeres specifisches Gewicht (0,7 bis 0,75). — Bei der Fractionirung eines solchen Productes beobachtet man den Beginn der Destillation schon gegen 50°, während Steinkohlentheerbenzin der Hauptsache nach erst gegen 80° zu kochen anfängt. Durch sorgfames Fractioniren eines Handelsbenzols kann der Consument sich leicht vergewissern, wie viel Benzol (resp. Toluol) in demselben enthalten sind. Die getrennte Darstellung beider (nach Couper) s. im Artikel „Steinkohlentheerproducte“. — Außer Toluol enthält das Rohbenzol noch homologe Kohlenwasserstoffe (Xylole, Cumol u. c.), ferner — wenn es noch kaum gereinigt ist — Schwefelkohlenstoff, Cyanmethyl u. a. in wechselnden, geringen Mengen.

Ein schon erwähnter, im Theerbenzol nie fehlender Gemengtheil ist das Thiophen von der Zusammensetzung C_4H_4S , welches sich auch im sorgfältigst gereinigten Benzol findet, da es fast die gleiche Siedetemperatur hat wie dieses; seine Menge beträgt etwa $\frac{1}{2}$ Proc. des Benzols.

Der jährliche Verbrauch von Benzol, reinem und toluolhaltigem, wird auf etwa 12 000 000 kg geschätzt, zu deren Gewinnung ungefähr 20 Millionen Tonnen Steinkohlen (die Tonne = 1000 kg) erforderlich sind.

Homologe des Benzols. — Wie oben bemerkt, enthalten die verschiedenen Sorten des Handelsbenzols wechselnde Mengen kohlenstoffreicherer Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol, auch Xylol. Dieselben sind Homologe des Benzols, da sie an Stelle von einem oder mehreren Atomen Wasserstoff des letzteren Methyl enthalten.

Toluol, Methylbenzol, $C_6H_5(CH_3)$. Aus dem Toluolbalsam durch trockene Destillation gewonnen¹⁾, hat dasselbe den Namen Toluol erhalten. Aus dem Steinkohlentheer wurde es von Mansfield isolirt. Seitdem wird es, gemengt mit mehr oder weniger Benzol, in der Technik in größtem Maßstabe gewonnen. Die Darstellung chemisch reinen Toluols gelingt kaum durch sorgfältiges Fractioniren des Rohbenzols. Immer enthält das Product das dem Thiophen (S. 931) homologe Thiotolol²⁾. Absolut reines Toluol läßt sich durch Destillation der Methylbenzoesäuren (Toluylsäuren) mit Kalk, sowie durch Wechselwirkung von Brombenzol, Jodmethyl und Natrium gewinnen. Letztere Reaction, $C_6H_5Br + CH_3J + Na_2 = NaBr + NaJ + C_6H_5(CH_3)$, führt direct zu der Auffassung des Toluols, als des methylirten Benzols.

Das Methylbenzol ist eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit, siedet jedoch nahezu 30° höher: bei 110,5°; unterscheidet sich von diesem durch Geruch, sowie dadurch, daß es selbst bei -20° nicht erstarret (vergl. S. 930). Das specifische Gewicht des Toluols beträgt 0,87 bei 15°. Hinsichtlich der Löslichkeit in verschiedenen Mitteln verhält es sich dem Benzol gleich. — Sein chemisches Verhalten ist von dem des Benzols in einigen Punkten verschieden, was durch die Gegenwart des Methyls verursacht wird. Oxydationsmittel z. B. verwandeln Toluol in Benzoesäure in Folge der Umwandlung seines Methyls in Carboxyl, $COOH$. — Die Halogene erzeugen, je nach den Bedingungen ihrer Wirkung, verschiedene Producte durch Substitution von Wasserstoff des Methyls oder des Phenyls. — Rauchende Salpetersäure führt Toluol in zwei isomere Nitrotoluole über, welche auch in dem gewöhnlichen, aus Rohbenzol bereiteten Nitrobenzol enthalten sind. — Auch gegen Schwefelsäure verhält sich Toluol dem Benzol analog; jedoch entstehen daraus zwei isomere Toluolsulfonsäuren, während aus Benzol nur eine Monosulfonsäure hervorgeht.

Xylole, Dimethylbenzole: $C_6H_4(CH_3)_2$. — Die drei isomeren Verbindungen, nämlich Ortho-, Para- und Meta-Xylol, sind Gemengtheile des Steinkohlentheers³⁾. Die Meta-Verbindung ist darin vorwiegend enthalten (bis zu 75 Proc. des Rohxylole). Durch fractionirte Destillation lassen sich die Isomeren nicht von einander trennen; das rohe Xylol geht zwischen 138 und 140° über. Die Trennung derselben gründet sich auf ihr verschiedenes Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure, sowie auf das der entstehenden Sulfonsäuren. In der Technik dient das Xylol zur Gewinnung

¹⁾ Ann. Chem. 44, 304.

²⁾ Ber. chem. Ges. 17, 788.

³⁾ Vergl. Fittig, Ann. Chem. 136, 303; 147, 15; 153, 265; Jacobson, Ber. chem. Ges. 10, 1010.

¹⁾ Vergl. Liebermann, Jahresbericht d. chem. Technologie 1882, S. 515.

des dem Anilin entsprechenden Xylidins, welches durch Reduction von Nitroxylol erhalten wird.

Das Meta-xylol ist eine bei 137 bis 138° siedende farblose Flüssigkeit, das Ortho-xylol ebenfalls flüchtig, zwischen 141 und 143° siedend; letzteres riecht angenehmer als ersteres. Beide werden von Schwefelsäure ziemlich leicht gelöst, während das bei 15° schmelzende und gegen 137° destillierende Para-xylol davon nur sehr schwierig angegriffen wird.

Von den Körpern der Zusammensetzung $C_6H_3(CH_3)_3$, den Trimethylbenzolen sind zwei im Theeröl aufgefunden worden, welche als Mesitylen und Pseudocumol von einander unterschieden werden: ersteres ist ein bei 163° siedendes Öl, letzteres ebenfalls flüchtig von 166° Siedetemperatur. Das Gemenge beider (Theercumol) dient zur Gewinnung des dem Anilin homologen Cumidins (s. d.). — Andere Methyl-derivate des Benzols sind noch nicht mit Sicherheit im Steinkohlentheer nachgewiesen worden.

Nitrobenzol, $C_6H_5(NO_2)$, und Homologe desselben. — Das technisch dargestellte Nitrobenzol ist niemals die absolut reine Verbindung von obiger Zusammensetzung, enthält vielmehr stets Homologe in wechselnden Mengen, je nach der Beschaffenheit des nitrirten Benzols, beigemischt, vorzugsweise die beiden Nitrotoluole, zuweilen auch Nitroxylole.

Das reine Nitrobenzol¹⁾, Syn. Mirbanöl, S. 120, durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzol darzustellen (seine technische Bereitung s. u.), ist ein farbloses, bei 210° siedendes Liquidum, riecht dem Bittermandelöl ähnlich, hat 1,187 spec. Gew. bei 15°; es wirkt, dem Organismus einverleibt, als starkes Gift. Mit Wasserdämpfen ist es ziemlich flüchtig. — Von Wasser wird es nur spärlich, von Alkohol, Aether, Holzgeist zc. sehr reichlich gelöst. — Die technisch wichtigste Veränderung des Nitrobenzols ist seine Reduction zu Anilin (s. d.). — Auch ein durch kräftige Nitrirung entstehendes Product, das Dinitrobenzol, hat als Mittel zur Darstellung von Phenylendiamin praktische Bedeutung.

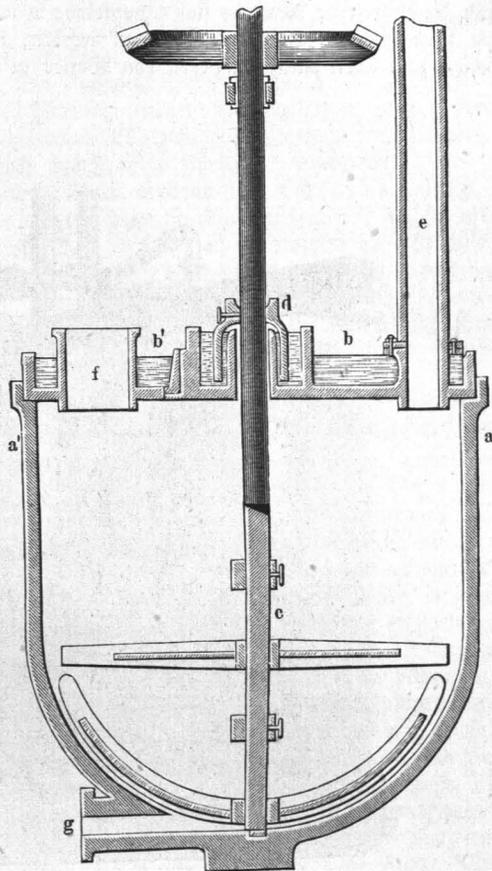
Nitrotoluole²⁾: $C_6H_4(NO_2)(CH_3)$. — Wie schon bemerkt, bilden sich aus Toluol durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure wesentlich zwei Mononitrotoluole, von denen das eine Para-, das andere Ortho-Nitrotoluol genannt wird. Je concentrirter die Säure und je höher die Temperatur bei der Einwirkung ist, desto mehr von der Para-Verbindung entsteht. In dem aus Kohbenzol gewonnenen Nitrobenzol sind beide Nitrotoluole enthalten, welche bei der Umwandlung des technischen Nitrobenzols in Anilin die diesen entsprechenden Toluidine (s. S. 939) liefern.

Das Paranitrotoluol, welches in der Kälte fest wird, läßt sich, Dank dieser Eigenschaft, von dem flüchtig bleibenden Orthonitrotoluol trennen. Das

ersteres siedet constant bei 236°. Aus dem flüssigen Theile des Productes wird letzteres als eine gegen 223° siedende Flüssigkeit gewonnen. Im Geruch sind beide dem Nitrobenzol ähnlich. — Das dritte (Meta-) Nitrotoluol ist nur in ganz geringen Mengen neben jenen beiden vorhanden.

Die Nitroxylole, welche durch Nitriren der drei Xylole (S. 932) entstehen, haben an und für sich geringes technisches Interesse. Die im Theerxylol vorwiegende Meta-Verbindung liefert wesentlich ein zwischen

Fig. 169.



237 und 239° siedendes Nitroxylol, welches selbst aus mehreren Isomeren besteht und durch Reduction in Xylidin (s. S. 940) übergeht.

Technische Gewinnung von Nitrobenzol. — Die verschiedenen Sorten Benzol (s. S. 930) liefern durch Nitrirung entsprechend zusammengesetzte Nitrobenzole, über deren Eigenschaften und Verwendung weiter unten berichtet wird. Die Umwandlung der ersteren in Nitroverbindungen geschieht im Großen wesentlich auf gleiche Weise: durch Zusammenbringen des betreffenden Benzols mit Salpeter- und Schwefelsäure¹⁾. Diese

¹⁾ Von Mitscherlich entdeckt, Ann. Chem. 9, 47.

²⁾ Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. 155, 1 ff.; Rosenstiehl, Ber. chem. Ges. 3, 144.

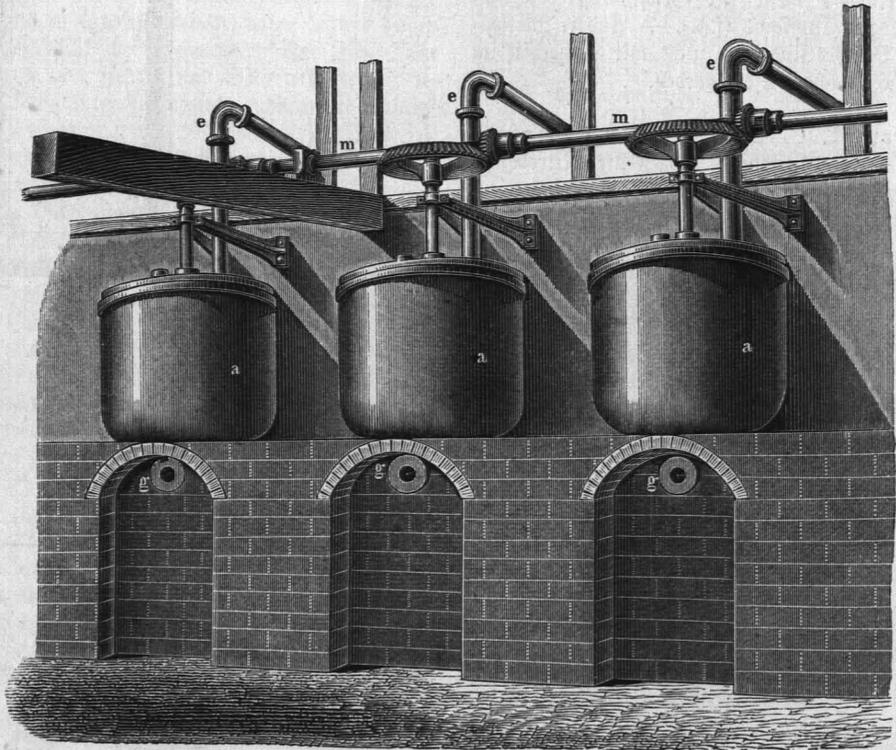
¹⁾ Das früheste technische Verfahren von Mansfield, welcher nur rauchende Salpetersäure anwandte, wird wohl jetzt ausschließlich in Laboratorien ausgeführt.

Operation wird in gußeisernen, mit Röhren versehenen Gefäßen vorgenommen, welche entweder Kesselform haben oder cylindrisch gestaltet sind. Fig. 169 (a. v. S.) zeigt den Durchschnitt eines Kessels, Fig. 170 die Aufstellung mehrerer solcher, zuerst von Perkin construirter Apparate neben einander. Der Inhalt eines Kessels beträgt etwa 250 bis 300 l; jedesmal kommen 80 l Benzol zur Verarbeitung, und zwar wird letzteres durch die im Deckel angebrachte Oeffnung *f* zuerst eingebracht; dazu läßt man unter Umrühren¹⁾ ein Gemisch von 105 Th. Salpetersäure (von 1,4 spec. Gew.) und von 160 Th. concentrirter Schwefelsäure langsam einfließen. Die durch die eintretende Reaction sich entwickelnde Wärme muß zunächst durch Abkühlen verringert werden; das geschieht zum Theil durch Eingießen von Wasser in die

Deckelhöhlungen *b, b'*, wodurch das sich verflüchtigende Benzol verdichtet wird, zum Theil durch Wasser, welches aus zahlreichen Oeffnungen sich über die Wandung des Kessels ergießt (diese Vorrichtung fehlt in obiger Zeichnung). Nähert sich der Proceß, nach etwa 8 bis 10 Stunden, dem Ende, so hört man mit Röhren auf und läßt die Temperatur durch die sich vollendende Reaction auf 80 bis 90° steigen. Die während der Operation entwickelten Gase (namentlich die nicht völlig zu vermeidende Untersalpetersäure) entweichen durch das Rohr *e*, welches zuweilen in eine Kühltrommel, behufs Verdichtung des mitgerissenen Benzols, ausläuft.

Man läßt nach beendigter Reduction das Gemisch aus dem Abflußrohre *g* in ein passendes Reservoir laufen, aus welchem nach der Klärung zuerst die schwe-

Fig. 170.



re Säure²⁾ (jetzt von 1,6 spec. Gew.), dann das rohe Nitrobenzol abgelassen wird. Letzteres enthält noch Benzol, von welchem absichtlich ein Ueberschuß angewandt wird, um die Bildung von Dinitrobenzol thunlichst zu vermeiden; man befreit es von Benzol durch

¹⁾ Die Einrichtung des Rührwerkes ergibt sich hinlänglich aus den Figuren; nur sei bemerkt, daß die eiserne Stange desselben nicht durch gewöhnliche Liderung im Deckel eingelassen ist, sondern durch eine Büchse, welche hydraulisch, und zwar durch Nitrobenzol, in welches die Kappe *d* taucht, verschlossen ist. Das Liderungsmaterial würde bald durch die Säuredämpfe zerstört werden.

²⁾ Diese Abfallsäure, fast nur aus wässriger Schwefelsäure bestehend, wird meist in den Anilinfabriken nutzbar gemacht, insofern sie zur Gewinnung von Salpetersäure (aus Natronsalpeter), sowie von Eisenvitriol aus Eisensulfiden der Anilinbereitung u. d. dient.

Behandeln mit Wasserdampf (in passenden Destillirapparaten) und verwendet letzteres bei späteren Operationen. Sodann wäscht man das Nitrobenzol mit alkali-haltigem Wasser, darauf mit Wasser in columnenartig aufgestellten Holzbütten, um es schließlich mit gespanntem Wasserdampf überzudestilliren. Die Ausbeute an Nitrobenzol beträgt bei Anwendung ziemlich reinen Benzols nahezu die berechnete Menge (aus 100 Th. 152 Th. statt 155); aus rohem Benzol gewinnt man weniger.

Von der Beschaffenheit des zur Nitrirung verwandten Benzols hängt die des Nitrobenzols ab. Man pflegt drei Handelsforten des letzteren durch die wenig sagenden Bezeichnungen: leichtes, schweres und sehr schweres Nitrobenzol von einander zu unterscheiden. Das erstere, zwischen 205 und 210° destillirend, ist das aus nahezu reinem Benzol dargestellte

Nitrobenzol, welches zur Bereitung von Anilin für Anilinschwarz (für Dimethylanilin *z.*), sowie zur Oxydation des Nithanilins (beim sogenannten Nitrobenzolverfahren) dient. Dasselbe wird schon lange in der Parfümerie als „Nirbanöl“ angewandt, neuerdings auch zur Gewinnung von Chinolin (s. S. 235).

Das „schwere Nitrobenzol“ (Nr. II) ist das Product aus 40 bis 50 proc. Benzol; es siedet zwischen 210° und 220°. Da es hauptsächlich zur Erzeugung von Anilin dient, welches auf Fuchsin verarbeitet wird, so führt es wohl auch die Bezeichnung Nitrobenzol für Roth; es bedarf kaum des Hinweises, daß dasselbe außer Nitrobenzol Nitrotoluol enthält.

Das „sehr schwere Nitrobenzol“ endlich, welches zwischen 222 und 235° destillirt, besteht fast nur aus den Nitrotoluolen, welche, wie oben angegeben, von einander getrennt werden können. — Die specifischen Gewichte der drei Sorten Nitrobenzol liegen einander nahe; das reine Nitrobenzol hat das höchste: 1,2, Nr. III das geringste: 1,167, während das specifische Gewicht von Nr. II 1,19 beträgt. Die obigen Bezeichnungen „leicht“, „schwer“ beziehen sich also nicht auf das Eigengewicht der Nitrobenzole, sondern auf das leichtere und schwerere Ueberdestilliren derselben.

Anilin und Abkömmlinge desselben. — Von hervorragender Bedeutung für die Erzeugung von Farbstoffen ist das Product der Reduction von technischem Nitrobenzol, das Anilin, welches entsprechend seinem Ursprunge ein Gemenge von reinem Anilin und zwei Toluidinen ist. Vor Beschreibung des technischen Anilins und seiner Darstellung sollen die drei Gemengtheile desselben, sowie andere wichtige Abkömmlinge dieser besprochen werden.

Anilin, Amidobenzol: $C_6H_5(NH_2)$. — Das Anilin hat diesen, seinen gebräuchlichsten Namen erhalten, weil es zuerst durch Zerlegung von Indigo (*anil*) dargestellt worden ist [Unverdorben¹⁾ 1826, Fritzsche²⁾ 1840]. Im Steinkohlentheer, worin es sich nur in geringen Mengen findet, wurde dasselbe von Runge im Jahre 1834 bemerkt; die Identität dieses Productes mit dem aus Indigo gewonnenen wies Erdmann³⁾ nach. Die wichtige Ueberführung von Nitrobenzol in Anilin gelang zuerst Zinin⁴⁾, welcher als Reductionsmittel Schwefelammonium anwandte. A. W. Hofmann⁵⁾, führte den Nachweis, daß die so dargestellte, Benzidam genannte Verbindung mit dem Theeranilin identisch ist. — Bald wurden andere Bildungsweisen des Anilins aufgefunden; zur technischen Gewinnung desselben dient ausschließlich das Nitrobenzol, welches passend reducirt wird. Seit der Entdeckung des ersten Anilinfarbstoffes (1856) hat sich die Anilinfabrikation (insbesondere in Deutschland) zu ungeahnter Höhe aufgeschwungen, schätzt man doch die tägliche Production von Nithanilin in Deutschland auf 10 000 kg.

Das reine Anilin ist ein öliges, das Licht stark brechendes Liquidum, frisch destillirt nahezu farblos, aber beim Stehen sich gelb und allmählig braun färbend; es siedet bei 182°, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Bei 16° beträgt sein spec. Gew. 1,02. In einer Kältemischung wird es fest, bei — 8° schmilzt es wieder. Dasselbe besitzt einen eigenthümlichen, schwach aromatischen Geruch und brennenden Geschmack; es ist ein ziemlich starkes Gift. Von Alkohol, Aether und anderen Lösungsmitteln wird Anilin reichlich aufgenommen, von Wasser wenig (1 Th. Anilin von 31 Th. Wasser bei 12,5°; Anilin nimmt beim Schütteln mit Wasser von letzterem kleine Mengen, bei 0° etwa 4,5 Proc. auf). Das Anilin selbst ist ein gutes Lösungsmittel für Schwefel, Jod, Phosphor, Kampher, Indigblau u. a.

Der Nachweis kleiner Mengen Anilin gelingt einmal durch Farbenreactionen: Chloralkalilösung zu einer Anilin enthaltenden Flüssigkeit gefügt, erzeugt eine schön violette, jedoch unbeständige Färbung, Chromsäure färbt die Lösung blau. Sodann läßt sich Anilin mittelst der Hofmann'schen Reaction nachweisen, welche darauf beruht, daß dasselbe, mit Chloroform und alkoholischem Kali erwärmt, das durch furchtbaren, kaum zu verkennenden Geruch ausgezeichnete Phenylcarbylamin erzeugt. Mittelst dieser Reactionen läßt sich indirect auch Benzol erkennen, welches zuerst in Nitrobenzol und weiter in Anilin übergeführt wird.

Das Anilin gehört zu den Körpern, deren chemisches Verhalten sehr genau untersucht ist. Hier gilt es, nur einige Punkte zu berühren, zumal solche, welche für die Technik Interesse haben. Gegen reducirende Mittel ist dasselbe sehr beständig. Oxydationsmittel dagegen greifen Anilin leicht an; je nach dem Charakter derselben, sowie den Bedingungen, unter welchen sie darauf wirken, wird das Anilin verschiedenartig verändert. Die durch Oxydation erfolgende Bildung von Farbstoffen aus Anilin, zumal bei Gegenwart der Toluidine, ist noch ausführlich zu besprechen. — Chromsäure verwandelt Anilin unter günstigen Umständen in Chinon, übermangansaures Kalium in Azobenzol. Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird Anilin, resp. Salze desselben, in die technisch so wichtigen Diazobenzolverbindungen übergeführt, welche zur Gewinnung von Azofarbstoffen dienen (s. d.). — Die Amidwasserstoffatome des Anilins lassen sich durch Methyl (Methyl, Aethyl *z.*) ersetzen; die technisch wichtigen Derivate dieser Art, z. B. Dimethylanilin, Diphenylamin *z.*, sind unten abgehandelt. — Auch Säureradicalc, wie Acetyl, Benzoyl, lassen sich leicht in das Anilin einführen (durch Erhitzen des letzteren mit den Säurehydraten oder deren Anhydriden, resp. Chloriden). Concentrirte Schwefelsäure verwandelt dasselbe zunächst in das entsprechende Salz, welches aber in der Hitze in die technisch wichtige Sulfanilinsäure übergeht.

Das Anilin bildet mit den starken Säuren schön krystallisirende Salze (sein Entdecker nannte es dieser Fähigkeit wegen Krystallin); dieselben entsprechen nach ihrer Zusammensetzung den Ammoniumsalzen. Als Base fällt Anilin (in wässriger Lösung) aus Metallsalzen die Metalloxydhydrate, treibt in der Wärme aus den Ammoniumsalzen Ammoniak aus, während letzteres bei

¹⁾ Pogg. Ann. 8, 397.

²⁾ Ann. Chem. 36, 84.

³⁾ Journ. prakt. Chem. 20, 457.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. 27, 149.

⁵⁾ Ann. Chem. 47, 37.

gewöhnlicher Temperatur jenes aus seinen Salzlösungen abscheidet. Das salzsaure Anilin, $\left(\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{smallmatrix} \right) NCl$, durch Vermischen von 100 Th. Anilin mit 130 Th. starker Salzsäure (in Steinguttopfen) als Krystallbrei erhalten, wird durch Ausschleudern von anhaftender Mutterlauge befreit und nach dem Trocknen zu verschiedenen Operationen der Technik verwandt (s. Darstellung von Dimethylanilin, Diphenylamin u.); durch Eindampfen der Laugen gewinnt man noch mehr von dem Salze. Dasselbe krystallisirt in Nadeln, ist in Wasser, auch in Alkohol leicht löslich, bildet mit Platin- und Goldchlorid charakteristische Doppelverbindungen. — Schwefelsaures Anilin, $\left(\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{smallmatrix} \right) N_2SO_4$, aus Wasser gut krystallisirend, löst sich nur wenig in Alkohol, gar nicht in Aether. — Salpetersaures Anilin, $\left(\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{smallmatrix} \right) N.NO_3$, bildet rhombische Tafeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

Toluidine, Amidotoluole, $C_6H_4(CH_3)(NH_2)$. — Die beiden hier allein in Betracht kommenden Verbindungen, das Para- und Orthotoluidin, durch passende Reduction aus den entsprechenden Nitrotoluolen hervorgehend, unterscheiden sich von einander ähnlich wie diese; das Paratoluidin ist fest, die Orthoverbindung flüchtig. Ihre Darstellung ergibt sich aus der technischen Bereitungsweise des Rohanilins aus Nitrobenzol; wie dieses, so werden die Nitrotoluole reducirt.

Paratoluidin¹⁾, in Blättern von 45° Schmelzpunkt krystallisirend, ist in Wasser sehr schwer löslich (1 Th. in 285 Th. Wasser von 12°) und siedet bei 198°. Das Orthotoluidin²⁾ hingegen ist eine Flüssigkeit von 1,0 spec. Gew. (bei 16°), bei 200° siedend. Die Rolle, welche die Toluidine bei der Bildung von Rosanilin spielen, wird unten besprochen werden.

Die Toluidine liefern mit starken Säuren Salze, welche denen des Anilins ähnlich sind. — Handelt es sich um eine genaue Trennung des Paratoluidins von der Orthoverbindung, so bedient man sich des Umstandes, daß das oxalsaure Salz des ersteren in Aether fast gar nicht, das der letzteren darin merklich löslich ist. Aus dem Gemenge beider Basen kann man zuvor durch Abkühlen das meiste Paratoluidin abscheiden, welches abgepreßt wird. Im großen Maßstabe läßt sich obige Trennungsmethode nicht anwenden, da man sehr großer Mengen Aether bedarf. Man bedient sich ihrer, um den Gehalt eines rohen Toluidins an Paratoluidin zu bestimmen³⁾: 0,2 g der Base werden in 80 g Aether gelöst, dazu aus einer Bürette eine Lösung von 1,062 g Oxalsäure in 250 com Aether so lange zugesetzt, als noch ein Niederschlag von oxalsaurem Paratoluidin entsteht oder bis Lackmuspapier geröthet wird. Jeder Cubikcentimeter verbrauchter Oxalsäurelösung entspricht 0,005 g Paratoluidin.

¹⁾ Von A. W. Hofmann u. Muspratt, Ann. Chem. 54, 1 ff., entdeckt; vergl. Beilstein u. Kuhlberg, das. 156, 66.

²⁾ Von Rosenstiehl, Zeitschr. d. Chem. 1871, S. 588, entdeckt.

³⁾ Rosenstiehl, Ann. chim. phys. 26, 249.

Da übrigens das oxalsaure Salz des Paratoluidins auch in Wasser viel schwerer löslich ist, als das des Orthotoluidins, so kann man im Großen die beiden Basen folgendermaßen trennen¹⁾: Zu einer Lösung von 10 kg Toluidin in 6 l Salzsäure von 1,16 spec. Gew. werden 2,5 kg Oxalsäure, in 25 l Wasser gelöst, zugefügt; nachdem zum Sieden erhitzt ist, läßt man unter Umrühren auf 60° erkalten. Der hierbei abgeschiedene Niederschlag ist oxalsaures Paratoluidin; das Filtrat, mit 2 kg Oxalsäure versetzt, scheidet ein Gemenge von oxalsaurem Para- und Orthotoluidin aus, die Mutterlauge hiervon liefert durch Destillation mit Natronlauge Orthotoluidin.

Die Trennung von Anilin und Paratoluidin (wenn ersteres im Ueberschuß vorhanden) läßt sich dadurch bewerkstelligen²⁾, daß man das Gemisch der Basen in die Acetylverbindungen durch Kochen mit Eisessig überführt, diese in dem vierfachen Gewicht Eisessig löst und dazu 80 Th. Wasser fügt; Acetyl-Paratoluidin scheidet sich aus, während Acetanilid gelöst bleibt.

Qualitativ lassen sich die beiden Toluidine neben einander erkennen, sowie von beigemengtem Anilin unterscheiden durch folgende Reactionen: Man löst etwa 1 g des Gemisches in Aether und fügt nach dem Vermischen mit Wasser circa 5 com Chloralkalilösung hinzu. Ist Anilin zugegen, so färbt sich die wässrige Schicht violett.

Um Orthotoluidin nachzuweisen, hebt man die Aetherlösung ab und schüttelt sie mit angesäuertem Wasser; bei Gegenwart desselben färbt sich letzteres intensiv roth. — Eine Paratoluidin enthaltende schwach saure Lösung liefert auf vorsichtigen Zusatz von dichromsaurem Kalium eine braunschillernde krystallinische Fällung.

Im Anschluß an die Toluidine mögen noch zwei dem Anilin homologe Basen, das Xylidin und das Cumidin, kurz besprochen werden. — Das Xylidin, Amidoxylol, $C_6H_3(CH_3)_2(NH_2)$ (isomer mit dem Dimethylanilin), ist das Product der Reduction von Nitroxylol³⁾ (vergl. S. 934); da letzteres stets aus mehreren isomeren Verbindungen besteht, so muß auch für das daraus hervorgehende Amidoxylol gefolgert werden, daß es nicht einheitlich ist. Dasselbe, ein zwischen 212 und 216° siedendes Del, dient zur Gewinnung einiger Azofarbstoffe; es verhält sich in chemischer Hinsicht dem Anilin sehr ähnlich. Ein Xylidin (von 212° Siedepunkt) kommt übrigens in geringer Menge im Steinkohlentheer vor⁴⁾.

Cumidin: $C_6H_2(CH_3)_3(NH_2)$, welches ebenfalls zur Erzeugung von Azofarbstoffen Verwendung gefunden hat, wird durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol auf 230° (im Autoclaven) bereitet.

Technische Darstellung des Anilins. — Das Anilin wird jetzt in verschiedenen Sorten, je nach der damit beabsichtigten Verwendung, hergestellt und in den Handel gebracht (s. u.); von der Beschaffen-

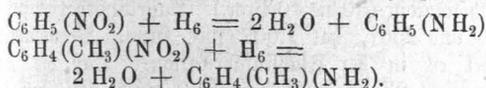
¹⁾ Bindschedler, Ber. chem. Ges. 6, 448.

²⁾ Merz u. Weith, Ber. chem. Ges. 2, 433.

³⁾ Vergl. Church, Jahresber. d. Chem. 1855, S. 635.

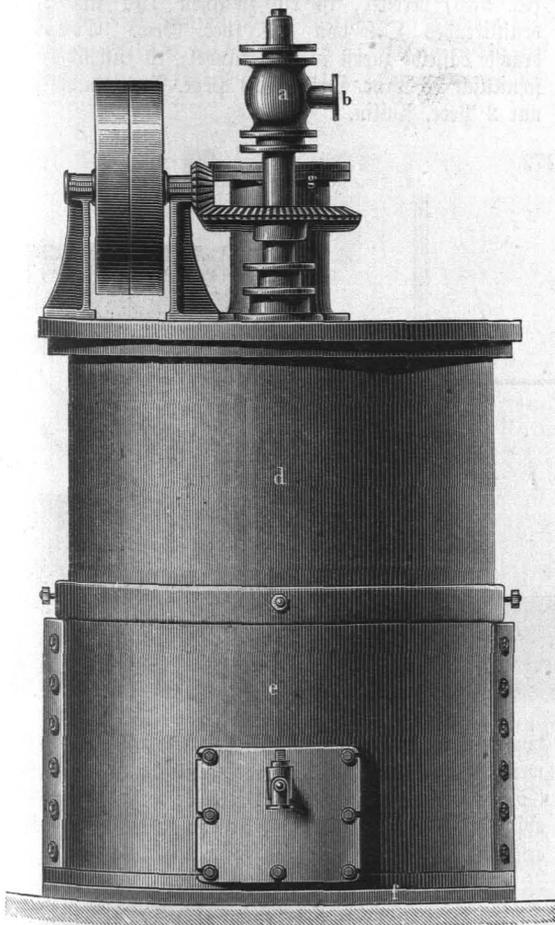
⁴⁾ A. W. Hofmann und Martius, Ber. chem. Ges. 2, 412.

heit des angewandten Nitrobenzols ist die des Anilins abhängig. Die Darstellung des letzteren geschieht im Wesentlichen auf eine und dieselbe Weise; durch Behandeln von Nitrobenzol mit Eisen und einer Säure (Essigsäure, jetzt meist Salzsäure¹⁾). Diese Umwandlung des Nitrobenzols und der ihm beigemengten Nitrotoluole findet ihren Ausdruck in den Gleichungen:



Die Salzsäure entwickelt aus dem Eisen den in den Gleichungen aufgeführten Wasserstoff. Früher war die

Fig. 171.

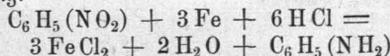


Anwendung von Essigsäure statt der von Salzsäure allgemein. Das jetzt am meisten geübte sogenannte englische Verfahren der Anilinbereitung ist dadurch charakterisiert, daß die Reduktion des Nitrobenzols, sowie das Abdestilliren des Anilins in einem und demselben Apparate vorgenommen werden. Bei dem „französischen Verfahren“ wird das Product der Reduktion aus besonderen Retorten destillirt, auch hinsichtlich der Mengen Eisen und Salz- (resp. Essig-) säure unterscheidet dasselbe sich von dem englischen.

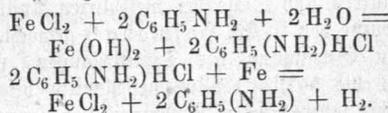
Im Folgenden ist nur das letztere, in Deutschland allgemein geübte Verfahren beschrieben. Die Reduktion geschieht in gußeisernen Cylindern (Fig. 171), welche in der Regel aus drei Stücken bestehen; die untere Hälfte derselben (a) ist aus zwei Theilen zusammengesetzt, welche — da sie allmählig von der Salzsäure durchfressen werden — erneuert werden können, ohne daß ein ganzer Apparat zu beschaffen wäre. Durch den Deckel (resp. die Stopfbüchse a) geht die Rührwelle, welche hohl ist, damit Dampf in das Innere des Cylinders geleitet werden kann; dazu dient die Oeffnung b. — In dem Deckel befindet sich ferner eine mit Holzstopfen verschließbare Oeffnung zum Einbringen der Materialien, sowie ein Abzugsrohr, welches von dem aufstehenden Dome G abgeht. Am Boden endlich ist eine Oeffnung zum Herausnehmen der Rückstände angebracht. Die Cylinder haben gewöhnlich eine Höhe von 2 m und einen Durchmesser von 1 m (bei einem Gewichte von 6000 bis 7000 kg).

Zuerst werden in den Apparat 200 kg Wasser, 125 kg Gußspäne und etwa 50 kg starker Salzsäure eingebracht; dazu läßt man unter Umrühren und Zuleiten von Dampf 500 kg Nitrobenzol zufließen. Die alsbald eingetretene Reaction wird durch allmähliges weiteres Eintragen von 350 bis 400 kg stark durchfeuchteter Gußspäne im Gange erhalten, so daß das Gemisch immer warm bleibt, ohne daß Wasserdampf hinzutritt. Zuletzt setzt man noch 50 bis 100 kg trockener Gußspäne hinzu. Beim Zufügen des Eisens ist es Regel, nicht eher neues Material einzubringen, als bis die anfangs stürmische Reaction nachgelassen hat. Die ganze Operation der Reduktion erfordert so 8 bis 10 Stunden.

In hohem Maße auffallend ist die geringe Menge Salzsäure, mit welcher die Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin bewerkstelligt wird. Nach der einfachsten Gleichung:



ist viel mehr Salzsäure erforderlich, als bei obigem Verfahren gebraucht wird. Zur Erklärung dieses Verhaltens kann man folgende Annahme machen: Das durch die Reaction sich bildende Anilin zerlegt in Gemeinschaft mit dem Wasser das Eisenchlorür (resp. Eisenchlorid) unter Bildung von Eisenoxydul- (resp. Eisenoxyd-) hydrat und salzsaurem Anilin, welches weiter durch überschüssig vorhandenes Eisen zerlegt wird in freies Anilin, Wasserstoff, welcher zur Reduktion von Nitrobenzol dient, und Eisenchlorür. Letzteres kann wieder sich mit Anilin und Wasser umsetzen u. s. f. Zur Veranschaulichung dieser Ansicht, welche übrigens der experimentellen Befestigung noch bedarf, mögen die folgenden Gleichungen dienen:



Nachdem auf solche Weise alles Nitrobenzol reducirt worden ist, bringt man zu dem Producte Kalkmilch oder auch gelöschten, gesiebten Kalk und treibt das Anilin durch Einleiten von gespanntem Dampf über („Ausdämpfen des Anilins“). Man regulirt die Menge des

¹⁾ Nach dem Vorschlage von Brim meyr.

Dampfes so, daß auf 1 Th. Anilinöl etwa 14 Th. Wasser übergehen. Das Destillat theilt sich in zwei Schichten: Anilin, welches durch Destillation aus schmiedeeisernen Kesseln gereinigt wird, und das sogenannte Anilinwasser, welches zweckmäßig bei der folgenden Operation in den Dampfessel eingeführt wird, welcher den Cylinder speist. Die Ausbeute an Anilin aus 100 Th. Nitrobenzol beträgt durchschnittlich 67 Th. (berechnet sind 75,5 Th.). Die wesentlich aus Eisenoxydorydul bestehenden Rückstände werden in den Hohöfen auf Eisen verarbeitet.

Entsprechend den drei Sorten Nitrobenzol (S. 936) werden aus diesen drei verschiedene „Anilinöle“ als Handelsproducte dargestellt:

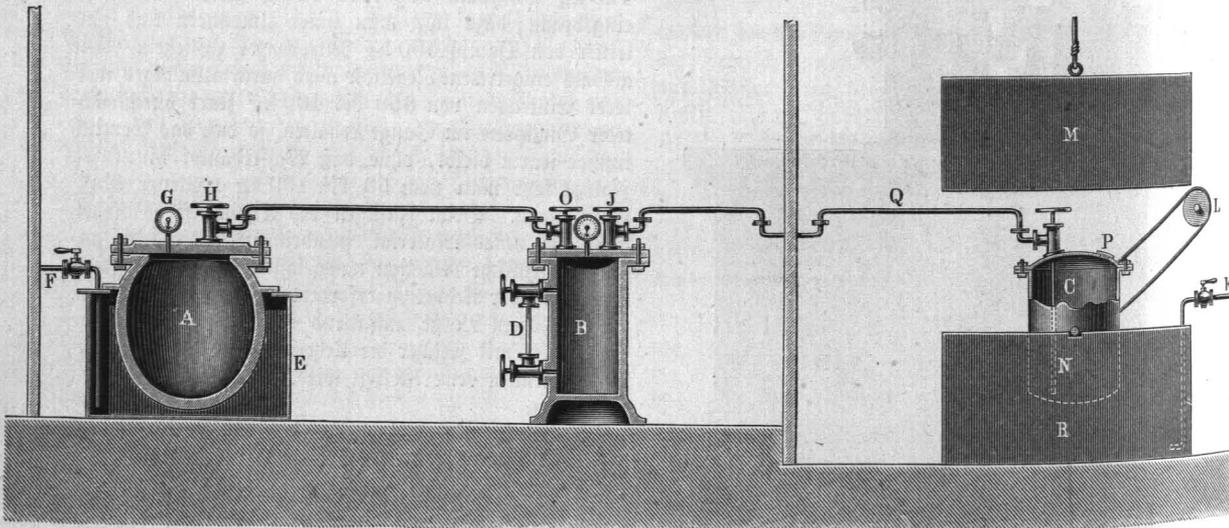
I. Reines Anilin, zwar nicht absolut, aber technisch rein, siedet zwischen 182 und 183°, hat bei 15° 1,026 spec. Gew.; es wird aus dem „reinen Benzol“, resp. dem „leichten Nitrobenzol“ gewonnen und

dient zur Bereitung von technisch wichtigen Anilinderivaten (Dimethylanilin, Diphenylamin, Sulfanilinsäure, s. d.), ferner zur Darstellung von Anilinschwarz, Indulin etc.

II. Anilin für Roth, Rothöl ist das in größter Menge hergestellte Product: ein Gemisch von Anilin (gegen 20 Proc.), Paratoluidin (30 bis 40 Proc.) und Orthotoluidin (30 bis 40 Proc.). Dasselbe siedet zwischen 190 und 200°, hat 1,007 spec. Gew. Verwendung findet es in der Fuchsinfabrikation. Daß es aus „schwerem Nitrobenzol“ dargestellt wird, ist oben bemerkt.

III. Toluidin, ein Gemisch der beiden isomeren Toluidine, wird aus Toluol, resp. schwerstem Nitrobenzol (S. 936) bereitet, ist ein zwischen 196 und 200° destillirendes Del von 1,0 spec. Gew. Couper bracht dasselbe zuerst in den Handel; es enthält durchschnittlich 36 Proc. Ortho-, 62 Proc. Paratoluidin und nur 2 Proc. Anilin.

Fig. 172.

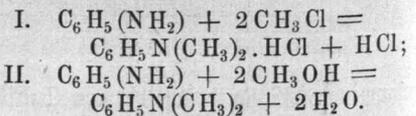


Ein viertes Anilinöl, welches zur Darstellung von Safranin (s. d.) dient, aber nicht in den Handel gebracht wird, besteht zu etwa $\frac{1}{3}$ aus Anilin, das Uebrige ist vorzugsweise Orthotoluidin. Dies Gemisch tritt bei der Fuchsinbereitung als Destillat (échappé) auf (s. w. u.).

Abkömmlinge des Anilins. Methylaniline, insbesondere Dimethylanilin, $C_6H_5N(CH_3)_2$. —

Die Beobachtung, daß durch Einwirkung von Natrium- oder Brommethyl auf Anilin Methyl in das Amid des letzteren eintritt, und Salze der methylirten Aniline entstehen, wurde von A. W. Hofmann¹⁾ gemacht. Zur technischen Gewinnung von Dimethylanilin, welchem wenig (1 bis 5 Proc.) Monomethylanilin beigemischt ist, welches aber häufig Methylanilin genannt wird, dienen zwei Methoden: die eine beruht auf Wechselwirkung von Anilin und Chlormethyl,²⁾ die andere auf der

von salzsaurem Anilin und Methylalkohol¹⁾. Zur Verwendung gelangt hierbei das technisch reine Anilin (S. 943). Die chemischen Prozesse, welche sich dabei abspielen, werden wesentlich durch folgende Gleichungen erläutert:



Von der untergeordneten, leicht verständlichen Bildung des Monomethylanilins ist abgesehen, auch bei Aufstellung der Gleichung I. nicht Rücksicht darauf genommen, das die Einwirkung des Chlormethyls sich in alkalischer Lösung vollzieht. — Die früher auch im Großen ausgeführte Darstellung von Dimethylanilin mittelst salpetersauren Methyls ist der damit verbundenen Gefahr wegen aufgegeben worden.

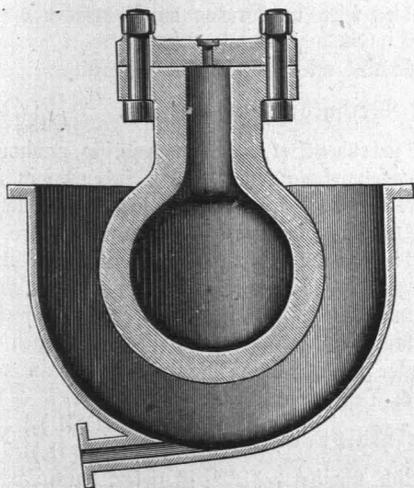
¹⁾ Ann. Chem. 73, 91; 74, 117.

²⁾ Vergl. Polyt. Journ. 230, 354.

¹⁾ Vergl. Polyt. Journ. 231, 469.

Gewinnung aus Anilin und Chlormethyl. Das Chlormethyl, dessen man zu diesem Prozesse bedarf, wird entweder durch Erhitzen von Holzgeist mit Salzsäure oder von salzsaurem Trimethylamin¹⁾ dargestellt. Als Zersetzungsgefäße dienen in beiden Fällen Autoclaven, welche starkem Drucke Widerstand leisten. Das in geeigneten Recipienten aufgefangene und verdichtete Chlormethyl wird aus diesen in einen Druckkessel C (Fig. 172) geleitet, welcher mit Rührwerk versehen ist. In diesem Behälter befindet sich ein Gemisch von Anilin und Natronlauge (2 Mol. dieser auf 1 Mol. des ersteren), welches durch das mit Dampf von K gespeiste Wasserbad R auf 100° erhitzt ist. Während das Chlormethylgas einströmt, wird ununterbrochen umgerührt und dafür Sorge getragen, daß der Druck im Kessel 6 Atmosphären nicht übersteige. Nachdem die berechnete Menge Chlormethyl (2 Mol. CH_3Cl auf 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) zugelassen ist, hört man auf und

Fig. 173.



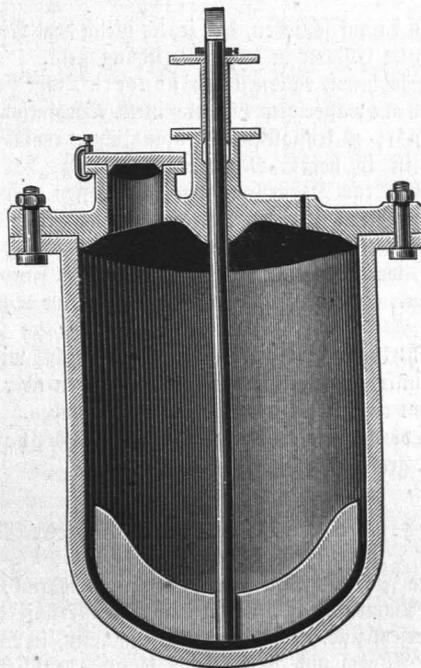
destillirt das entstandene Dimethylanilin mit Wasserdampf über.

Die in der Technik eingebürgerte Darstellung von Dimethylanilin aus salzsaurem Anilin und Methylalkohol geschieht in gußeisernen emaillirten Druckkesseln²⁾, welche zuweilen mit Rührwerk versehen sind; die Figuren 173 und 174 zeigen die Einrichtung solcher Kessel. Dieselben werden durch Delbäder, in welchen sie stehen (Fig. 173) auf 250 bis 280° erhitzt, nachdem sie mit einem Gemisch von 100 Th. salzsaurem Anilin und 50 bis 80 Th. Holzgeist beschickt sind (nach anderer Vorschrift mit 100 Th. salzsaurem Anilin, 75 Th. Anilin und 110 Th. Methylalkohol). Nach mehrstündigem Erhitzen ist die Reaction beendet; die mit Natronlauge oder Kalkmilch in Freiheit gesetzten Basen werden mit

Wasserdampf destillirt, müssen aber, da denselben Anilin, sowie höher siedende Verbindungen beigemengt sind, fractionirt werden; die zwischen 198 und 205° übergehenden Portionen bilden das technische Dimethylanilin: ein gelbliches Del von unangenehmem Geruch.

Das reine Dimethylanilin ist eine farblose, bei 192° siedende Flüssigkeit von 0,955 spec. Gew., bei 0° erstarrend. Das dem technischen Producte beigemengte Monomethylanilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3)$, läßt sich von jenem nur schwierig trennen, da es den gleichen Siedepunkt hat. Um eine Scheidung beider zu bewerkstelligen, bedient man sich ihres Verhaltens zu Essigsäureanhydrid; nur das Monomethylanilin wird davon verändert unter Bildung seiner Acetylverbindung, welche in Folge ihrer hohen Siedetemperatur (245°) von Dimethylanilin durch Fractioniren geschieden und sodann durch

Fig. 174.



Kalihydrat unter Bildung von Methylanilin zersetzt wird. Ist neben den Methylanilinen Anilin vorhanden, so versetzt man, um letzteres zu beseitigen, die ätherische Lösung der Basen mit Schwefelsäure, welche nur schwefel-saures Anilin ausfällt.

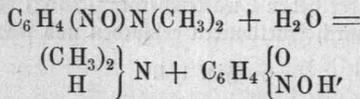
Das im Großen gewonnene Dimethylanilin (s. o.) dient zur Erzeugung werthvoller Farbstoffe, so des Methylvioletts, welches daraus durch Oxydation gewonnen wird, des Malachit- resp. Bittermandelöl-Grüns u. a. (s. diese Farbstoffe). Salpetrige Säure verwandelt Dimethylanilin in ein Nitrosoderivat, welches seinerseits zur Gewinnung wichtiger Körper, z. B. der Indophenole und des Methylenblaus (s. d.), dient. Ueberhaupt ist das Dimethylanilin sehr reaktionsfähig, und namentlich zu Condensationen mit anderen Verbindungen geeignet. Die aus dem Dimethylanilin herzustellenden Farbstoffe sind Illustrationen dieses Verhaltens.

¹⁾ C. Vincent, Polyt. Journ. 234, 494. Das salzsaure Trimethylamin wird aus der durch Gährung von Rübenmelasse erhaltenen Schlempe gewonnen (s. S. 620).

²⁾ Eine Hauptbezugsquelle für solche Kessel ist die Fabrik von Dietrich u. Co. in Niederbronn, welche dieselben in vielen Größen, bis zu 1000 l Inhalt mit allen Requiriten (Thermometer, Manometer etc.), liefert.

Nitrosodimethylanilin¹⁾, $C_6H_4(NO)N(CH_3)_2$, wird im Großen dargestellt durch Auflösen von Dimethylanilin (10 Th.) in Salzsäure (30 Th.), und durch allmählichen Zusatz von 5,7 Th. Natriumnitrit (in 200 Th. Wasser), nachdem zuvor erstere Lösung mit 200 Th. Wasser verdünnt worden ist. Das schwer lösliche salzsaure Nitrosodimethylanilin scheidet sich darauf in gelben Nadeln ab und wird zu manchen Processen direct verwandt. Das mittelst kohlenfauren Kaliums daraus in Freiheit gesetzte Nitrosodimethylanilin bildet grüne Blätter (von 92° Schmelzpunkt).

Die eigenthümliche Zersetzung, welche letzteres durch Kochen mit Natronlauge in Dimethylamin und sogenanntes Nitrosophenol erfährt:

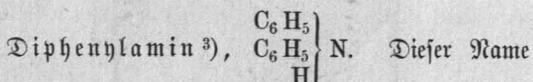


läßt wohl darauf schließen, daß jenes, gleich dem Nitrosophenol, zum Chinon in naher Beziehung steht.

Nitrosophenol, rationell Chinonoxim, läßt sich am leichtesten aus wässerigem Phenol mittelst Nitrosulfonsäure gewinnen²⁾; es krystallisirt in bräunlichen rhombischen Tafeln, ist in hohem Maße reactionsfähig, hat auch Anwendung zur Darstellung von Farbstoffen gefunden.

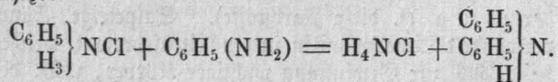
Durch Reduction des Nitrosodimethylanilins bildet sich ein dimethylirtes Abkömmling des Paraphenylendiamins, welcher für die Erzeugung gewisser Farbstoffe wichtig geworden ist (s. unter Phenylendiamine 2c).

Methylirte Aniline gehen ebenso leicht, wie die Methylaniline, aus dem Anilin hervor, haben aber bislang kaum eine technische Verwendung gefunden. Dagegen ist von großer praktischer Bedeutung das Phenylanilin, gewöhnlich bezeichnet als



und seine Formel geben dem Gedanken Ausdruck, daß dasselbe Ammoniak ist, worin 2 At. Wasserstoff durch Phenyl ersetzt sind. Das reine Diphenylamin, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich, destillirt unzersetzt bei 310° und erstarrt zu einer Krystallmasse, welche bei 54° schmilzt; es riecht angenehm nach Blumen. Seine basischen Eigenschaften sind schwach; zwar bildet es mit starken Säuren Salze, doch werden diese schon durch Wasser in ihre Componenten zerlegt.

Zur technischen Darstellung⁴⁾ von Diphenylamin bedient man sich einer Reaction, welche der zur Gewinnung von Methylanilinen dienenden ähnlich ist: Salzsäures Anilin wird mit freiem Anilin unter Druck hoch erhitzt:



Enthält das dazu verwandte Anilin Tolidin, so bildet sich neben Diphenylamin das entsprechende Phenyltolylamin. Man beachte wohl, daß es unter solchen Umständen nicht gelingt, das dritte Ammoniak-Wasserstoffatom durch Phenyl, resp. Tolylyl zu ersetzen.

In einem gußeisernen, innen emaillirten Druckkessel (vergl. Fig. 174) wird ein Gemisch von 6 Th. Anilin und 7 Th. salzsaurem Anilin 24 Stunden lang auf 250° erhitzt; man läßt von Zeit zu Zeit das partiell frei gewordene Ammoniak entweichen, so daß der Druck im Inneren des Kessels 4 bis 5 Atmosphären nicht übersteigt. Bei gesteigertem Drucke kann aus Diphenylamin und Ammoniak Anilin regenerirt werden. Das zunächst in concentrirter Salzsäure gelöste Product scheidet nach Vermischen mit viel Wasser Diphenylamin als bald erstarrendes Del ab, welches abgehoben und destillirt wird; die Ausbeute davon beträgt bis 70 Proc. des verwandten gesammten Anilins.

Das „typische“ Wasserstoffatom des Diphenylamins läßt sich leicht durch Alkyle, z. B. Methyl, Benzyl, ersetzen; dies wird im Großen durch Erhitzen des salzsauren Diphenylamins mit Methylalcohol, resp. des Diphenylamins mit Benzylchlorid ausgeführt.

Das Methylidiphenylamin¹⁾, $\left. \begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} \right\} N$, ein bei 290° siedendes Del, bei 0° noch flüssig, gewinnt man durch Wechselwirkung von 100 kg Diphenylamin, 68 kg Salzsäure von 1,17 spec. Gew. und 24 kg Methylalcohol im Autoclaven bei 250 bis 300°, wobei der Druck bis auf 15 Atmosphären steigt. Durch Behandeln der abdestillirten Basen mit Salzsäure geht das Methylidiphenylamin in Lösung, während das unangegriffene Diphenylamin fest wird; das aus der Flüssigkeit durch viel Wasser abgeschiedene Methylidiphenylamin reinigt man durch Destillation.

Benzylidiphenylamin, $\left. \begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ (CH_2, C_6H_5) \end{matrix} \right\} N$, ist krystallinisch, schmilzt bei 87°; es liefert durch Oxydation blaugrüne Farbstoffe, welche durch Behandeln mit Schwefelsäure in Sulfonsäuren übergehen, deren Alkalisalze grüne Farbstoffe²⁾ (Viridin des Handels) sind.

Das Methylidiphenylamin läßt sich ebenfalls in verschiedene Farbstoffe umwandeln, welche in den Handel kommen. Arsensäure, salpetersaure Metallsalze und andere Oxydationsmittel erzeugen daraus blaue, resp. violette Farbstoffe. Mit Oxalsäure erhitzt, liefert dasselbe Methylidiphenylaminblau, mit Jod und chlorfaurem Kalium einen braunen Farbstoff.

Das Diphenylamin selbst findet in der Technik vorzugsweise Anwendung zur Bereitung des Diphenylaminblaus, welches unter den Abkömmlingen des Rosanilins beschrieben ist. Dazu dient entweder die Base selbst oder Sulfonsäuren derselben, welche leicht durch Einwirkung von Schwefelsäure daraus hervorgehen.

Nitroderivate des Diphenylamins sind verschiedentlich als gelb färbende Stoffe in den Handel gebracht worden. Dieselben entstehen zum Theil durch Behandeln des Diphenylamins mit Salpetersäure. Geschieht dies

¹⁾ Baeyer und Caro, Ber. chem. Ges. 7, 963; Schraube, Ber. chem. Ges. 8, 616.

²⁾ Groves u. Stenhouse, Ann. Chem. 188, 353.

³⁾ Von A. W. Hofmann entdeckt (Ann. Chem. 132, 160).

⁴⁾ Vergl. Ann. Chem. 140, 344.

¹⁾ Vergl. Bardon, Ber. chem. Ges. 3, 838.

²⁾ Ber. chem. Ges. 14, 1385.

direct, so bildet sich Hexanitrodiphenylamin¹⁾:

$$\left. \begin{array}{l} C_6H_2(NO_2)_3 \\ C_6H_2(NO_2)_3 \\ H \end{array} \right\} N$$
, welches in hellgelben Prismen kry-

stallisirt. Sein Ammoniumsalz ist der als Aurantia in den Handel gebrachte orangegelbe Farbstoff, der sich besonders zum Färben von Leder eignet (die zeitweise behauptete Giftigkeit desselben wird in Abrede gestellt). — Ein Tetranitrodiphenylamin²⁾ entsteht durch Nitriren von in Eisessig gelöstem Diphenylamin; dasselbe färbt Wolle und Seide direct schön gelb.

Acetanilid³⁾: $C_6H_5NH(CH_3CO)$. — Von den Abkömmlingen des Anilins mit Säureradicalen ist das Acetanilid das einzige, welches für die Technik Bedeutung hat oder solche zu gewinnen verspricht. In neuester Zeit hat man die stark antipyretischen Wirkungen des Acetanilids beobachtet, und dasselbe als Antifebrin in die Medicin eingeführt. Dasselbe wird durch mehrtägiges Erhitzen von gleichen Theilen Anilin und Eisessig dargestellt; es entsteht dabei aus dem primär gebildeten essigsauren Anilin durcherspaltung von Wasser. Das Product krystallisirt aus viel kochendem Wasser in glänzenden, bei 115° schmelzenden Blättchen, siedet ohne Zersetzung bei 295°. Starke Säuren, sowie Alkalien zerlegen das Acetanilid beim Erhitzen in Essigsäure und Anilin.

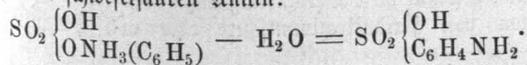
Wird dasselbe mit Chlorzink auf 250 bis 270° erhitzt, so geht es in einen prächtigen Farbstoff, der den Namen Flavanilin erhalten hat, über. Die Entstehung des letzteren erfolgt so, daß aus 2 Mol. Acetanilid 2 Mol. Wasser abgespalten werden:



Die Schmelze wird mit Salzsäure ausgekocht, sodann durch Ausfällen der Lösung der Farbstoff, das salzsaure Flavanilin, $C_{16}H_{14}N_2HCl$, abgetrennt. Dasselbe färbt namentlich Seide schön gelb mit schön moosgrüner Fluorescenz. Das durch Zusatz von Ammoniak zu der Lösung desselben frei gemachte Flavanilin krystallisirt in langen farblosen Nadeln von 97° Schmelzpunkt. — Nach seinem chemischen Verhalten gehört es zu den Chinolinfarbstoffen (s. d.).

Sulfanilinsäure⁴⁾, $C_6H_4 \begin{array}{l} NH_2 \\ SO_2OH \end{array}$. Diese auch Sulfanilsäure genannte Verbindung ist Paraamidobenzolsulfonsäure; da sie leicht aus dem Anilin hervorgeht, so kann sie als Anilin betrachtet werden, in welchem 1 At. Wasserstoff des Phenyls durch Sulfoxyd, SO_2OH , ersetzt ist. Sie gehört zu den Abkömmlingen des Anilins, welche in neuerer Zeit hohe technische Bedeutung gewonnen haben (s. Azofarbstoffe).

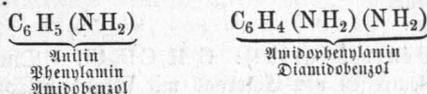
Die Sulfanilinsäure entsteht durch Erhitzen von Anilin mit Schwefelsäure aus dem zunächst erzeugten sauren schwefelsauren Anilin:



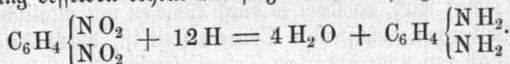
Diese Reaction vollzieht sich erst bei ziemlich hoher Temperatur. Nach einer Vorschrift, die Säure im Großen darzustellen, erhitzt man 1 Th. Anilin (das technisch reine s. S. 943) mit 3 Th. concentrirter Schwefelsäure auf 195°. Durch Eingießen des Productes in Wasser wird eine noch grau gefärbte Sulfanilinsäure gewonnen, welche für die technischen Zwecke rein genug ist.

Die reine Sulfanilinsäure krystallisirt aus kochendem Wasser, worin sie sich ziemlich leicht löst, in rhombischen Tafeln, welche 1 Mol. Wasser enthalten, dieses aber leicht abgeben. Von Alkohol sowie Aether wird sie kaum aufgenommen. — Für die technische Verwendung derselben ist ihr Verhalten zu salpetriger Säure wichtig, durch welche sie in Diazobenzolsulfonsäure übergeht; letztere dient zur Gewinnung verschiedener Azofarbstoffe (s. d.).

Diamidobenzole, $C_6H_4 \begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{array}$. Diese Verbindungen sind in ähnlicher Weise Abkömmlinge des Anilins, wie die oben beschriebene Sulfanilinsäure; 1 At. Wasserstoff des Phenyls im Anilin ist durch Amid substituirt:



Da man die Diamidobenzole auch als Abkömmlinge von 2 Mol. Ammoniak ansehen kann, worin 2 At. Wasserstoff durch Phenylen (C_6H_4) ersetzt sind, so hat man dieselben Phenylendiamine genannt, und gerade diese Bezeichnung hat sich in der Technik eingebürgert. Von den drei Isomeren, welche nicht direct aus dem Anilin dargestellt werden, hat nur eins, das Meta-Phenylendiamin im größeren Maßstabe praktische Verwendung gefunden (s. Azofarbstoffe). Dasselbe wird durch Reduction von Metadinitrobenzol, welches Hauptproduct der Einwirkung von mit Schwefelsäure gemischter rauchender Salpetersäure auf Benzol resp. Nitrobenzol ist, fabrikmäßig dargestellt. Die Umwandlung desselben erhellet aus folgender Gleichung:



Die Reduction geschieht, ähnlich der des Nitrobenzols, mit Salzsäure und Eisen oder Zinn, welches man theilweise durch Zink ersetzt. Zu technischen Zwecken wird entweder die resultirende Lösung direct verwandt oder erst durch Zusatz starker Salzsäure das chlorwasserstoffsaure Phenylendiamin ausgefällt und dieses weiter verarbeitet.

Das reine Metaphenylendiamin bildet bei 63° schmelzende Krystalle und siedet bei 287°, löst sich leicht in Wasser. Die Umwandlung desselben in Azoverbindungen (Phenylbraun, Chrysoidin) ist unter diesen beschrieben.

Ein Abkömmling des Paraphenylendiamins hat neuerdings mehrfache technische Verwendung gefunden: das aus dem Nitrosodimethylanilin (S. 947) hervorgehende Dimethylparaphenylendiamin¹⁾:

¹⁾ Schraube, Ber. chem. Ges. 8, 619; Wurster, das. 12, 522.

¹⁾ Gnehm, Das. 7, 1399; 9, 1245.

²⁾ Gnehm, Das. 10, 1318.

³⁾ Von Gerhardt, Ann. Chem. 87, 164 entdeckt.

⁴⁾ Gerhardt, Ann. Chem. 60, 312; R. Schmitt, Ann. Chem. 120, 132 ff.

$C_6H_4 \begin{matrix} \{ N(CH_3)_2 \\ NH_2 \end{matrix}$. Dasselbe bildet weiße, bei 41° schmelzende Nadeln, destillirt bei 257°, ist in Wasser leicht löslich. Auf seine Isolirung verzichtet man bei den technischen Processen seiner Umwandlung in Farbstoffe (z. B. Methylenblau); es entsteht aus Nitrosodimethylanilin durch Reduction (mit Schwefelwasserstoff, Zinn und Salzsäure zc.).

Die aus dem Anilin, resp. den Toluidinen hervorgehenden Diazoverbindungen lassen sich zwar als Abkömmlinge der genannten Basen, resp. ihrer Salze auffassen, werden aber zweckmäßig erst da abgehandelt, wo ihre Bildung und ihre Umwandlung in Azofarbstoffe zu besprechen sind.

Als Zwischenproducte sind hier noch abzuhandeln die Benzylverbindungen und zugehörige Körper.

Die aus dem Toluol durch Einwirkung von Chlor hervorgehenden Verbindungen: Benzyl- und Benzalchlorid, sowie das Benzotrichlorid und der aus ersteren beiden darzustellende Benzaldehyd (Bittermandelöl), sind in neuerer Zeit für die Farbtechnik wichtige Körper geworden.

Benzylchlorid¹⁾: $C_6H_5CH_2Cl$. Durch Zusammentreffen von Chlorgas mit siedendem Toluol erstreckt sich die Wirkung des Chlors fast nur auf die Wasserstoffatome des Methyls, welche der Reihe nach substituiert werden; das erste Product dieser Reaction ist das Benzylchlorid, jedoch bilden sich stets stärker chlorirte Verbindungen, welche ihm beigemengt sind.

Zur Darstellung desselben leitet man das Chlorgas in Toluol, welches in Kesseln zum schwachen Sieden erhitzt ist; das Gasleitungsrohr, welches Chlor zuführt, taucht nur wenig unter die Oberfläche des Toluols; zur Verhütung, daß letzteres abdestillirt, sind die Glasballons mit Kühlschlangen verbunden, aus welchen das verdichtete Toluol in jene zurückfließt. Die durch den chemischen Proceß, $C_6H_5CH_3 + Cl_2 = HCl + C_6H_5CH_2Cl$, erzeugte Salzsäure wird durch Wasser condensirt. Das Product wird, nachdem es durch Waschen mit alkalischem Wasser von anhaftender Säure befreit ist, durch Destillation von unverändertem Toluol, sowie höher siedenden Körpern befreit. Man gewinnt so das Benzylchlorid als ein stechend, unangenehm riechendes Del von 1,11 spec. Gew., dessen Dämpfe die Schleimhäute der Augen, Nase zc. empfindlich angreifen; es siedet gegen 177°.

Das Benzylchlorid kann man auch als Abkömmling des Chlormethyls auffassen, nämlich als Phenylmethylchlorid:



In der That dient es in der Technik, ähnlich wie das Methylchlorid, dazu, um Benzyl in organische Basen (resp. Farbstoffe) einzuführen. Ferner läßt sich aus Benzylchlorid in großem Maßstabe Benzaldehyd darstellen. — Auch ein durch Behandeln des Chlorids mit

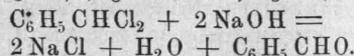
Salpetersäure gewonnenes Nitrobenzylchlorid hat in der Technik Anwendung gefunden¹⁾.

Benzalchlorid, $C_6H_5CHCl_2$. Die nahe Beziehung dieses Körpers zum Benzylchlorid ergibt sich aus den Formeln beider. Das Benzalchlorid ist ein Product der weiter fortgeschrittenen Chlorirung des Toluols, kann auch durch Einwirkung von Chlor auf erhitztes Benzylchlorid bereitet werden. Durch Fractioniren gewinnt man dasselbe als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,295 spec. Gew. und 206° bis 207° Siedetemperatur. Das Benzalchlorid dient zur technischen Darstellung des Bittermandelöls.

Das Benzotrichlorid²⁾, $C_6H_5CCl_3$, endlich, ein bei 215° siedendes Del von 1,38 spec. Gew., wird im Großen bereitet durch Sättigen von siedendem Toluol mit Chlor; man leitet letzteres so lange ein, als das Product an Gewicht noch zunimmt. Das Benzotrichlorid findet vorzugsweise Verwendung zur Darstellung von Malachitgrün (s. d.).

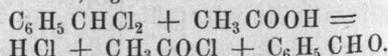
Benzaldehyd oder Bittermandelöl, C_6H_5COH . Das Bittermandelöl, zuerst aus den bitteren Mandeln bereitet, ist jetzt ein technisch wichtiges Product durch seine Verwendung zur Herstellung von Bittermandelölgrün geworden. Zu diesem Zwecke wird dasselbe ausschließlich aus Toluol, wie S. 89 beschrieben, gewonnen.

Zur Gewinnung von Bittermandelöl dient ferner das Benzalchlorid (s. o.), welches, mit Basen, z. B. Natron, erhitzt, sich gemäß folgender Gleichung umsetzt:



Zweckmäßig erhitzt man das Chlorid mit Kalzmilch in eisernen, mit Rührer und Rückflußkühlern versehenen Kesseln und reinigt das nach beendigter Zersetzung mit Dampf übertriebene rohe Bittermandelöl auf die oben angegebene Weise.

Nach E. Jakobsen³⁾ wird Benzalchlorid durch Erhitzen mit organischen Säuren (Essigsäure zc.) bei Gegenwart von Metallchloriden (oder Metalloxyden) in Benzaldehyd, Salzsäure und das Chlorid der betreffenden Säure zersetzt, z. B. mit Essigsäure (und Chlorzink) gemäß der Gleichung:



Von den Abkömmlingen des Bittermandelöls werden vielleicht manche in naher Zukunft technische Bedeutung erlangen, z. B. die Nitrobenzaldehyde (Ortho- und Para-Verbindung), insofern es gelingt, dieselben billig darzustellen (bezüglich der Verwendung des Paranitrobenzaldehyds s. u. Fuchsin).

Para-Nitrobenzaldehyd⁴⁾, $C_6H_4(NO_2)COH$, entsteht nicht direct durch Nitriren von Benzaldehyd; man gewinnt diese Verbindung am besten durch Oxydation von Paranitrozimmsäure oder von Paranitro-

¹⁾ Laut D. R. P. Nr. 14945.

²⁾ Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. 146, 330.

³⁾ D. R. P. Nr. 11494 u. 13127.

⁴⁾ Vergl. namentlich Baeyer, Ber. chem. Ges. 14, 2317; Friedländer, das. S. 2577; D. Fischer, das. S. 2524.

¹⁾ Cannizzaro, Ann. Chem. 88, 129; 96, 246.

benzylchlorid, jedoch ist die Darstellung dieser Körper im Großen mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft.

Der Paranitrobenzaldehyd krystallisirt aus heißem Wasser in langen dünnen Prismen (von 106° Schmelzp.).

Orthonitrobenzaldehyd¹⁾ bildet sich in geringer Menge durch Behandeln von Benzaldehyd mit Salpetersäure (neben der isomeren Metaverbindung), läßt sich jedoch besser aus Orthonitrozimmtsäure gewinnen; er krystallisirt in hellgelben, bei 46° schmelzenden Nadeln, ist höchst reaktionsfähig (es sei an die Synthese des Indigblaus mittelst des Orthonitrobenzaldehyds erinnert).

II. Endproducte.

Rosanilin und Abkömmlinge desselben.

Geschichtliches. — Unter Rosanilin ist nach dem Vorschlage A. W. Hofmann's die Base zu verstehen, deren salzsaures, resp. essigsaures Salz den wichtigsten Anilinfarbstoff darstellt. Letzterer wird gewöhnlich Fuchsin genannt; früher hat derselbe verschiedene Bezeichnungen geführt (z. B. Anilinroth, Azalein, Magentaroth, Rosein etc.). Außer Salzen des Rosanilins enthält das Fuchsin noch solche einer anderen Base des sogenannten Pararosanilins.

Lange Zeit hat es gedauert, und zahlreiche wissenschaftliche Untersuchungen über das Rosanilin sind ausgeführt worden, ehe man zur richtigen Erkenntniß seiner chemischen Constitution gelangte. Die Entdeckung, sowie Ausbildung der verschiedenen Darstellungsweisen des Fuchsin's ist seiner wissenschaftlichen Erforschung vorausgegangen.

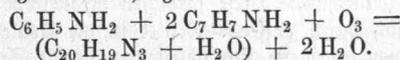
Schon vor geraumer Zeit hatte Kunge, nach ihm A. W. Hofmann, die Neigung des Anilins, durch oxydirende Agentien in Farbstoffe überzugehen, beobachtet; letztere erwiesen sich jedoch als unbeständig. In den 50er Jahren haben Ratanon²⁾ und A. W. Hofmann³⁾ die Bildung von Fuchsin oder einem ähnlichen Farbstoff durch Einwirkung von Anilin auf Aethylenchlorid, resp. Vierfach-Chlorkohlenstoff beobachtet. — Der erste, in technischem Maßstabe dargestellte Anilinfarbstoff ist das von Perkin im Jahre 1856 entdeckte und bald darauf patentirte Mauvanilin (Perkin's Violet) gewesen; ebenfalls ein Drydationsproduct des Anilins. Von diesem Punkte aus entwickelte sich die Industrie der Anilinfarbstoffe, um bald eine ungeahnte Ausdehnung zu gewinnen.

Die zahlreichen, von Ende des Jahres 1858 rasch auf einander folgenden Patente auf Erzeugung rother Farbstoffe unterscheiden sich von einander durch die Anwendung verschiedener Drydationsmittel, welche dazu dienen, das Anilin in den gewünschten Farbstoff umzuwandeln. Im größeren Maßstabe wurde Anilinroth zuerst im Jahre 1858 nach Verguin's Vorschlag aus Anilin mittelst Zinnchlorid bereitet. In der bezüglichlichen Patentbeschreibung⁴⁾ begegnen wir zuerst der Bezeichnung: Fuchsin (oder Fuchsiacin), um an die Ähnlich-

keit dieses Roth's mit der Farbe der Fuchsiablüthe zu erinnern. In einem Zusatzpatente wird die Herstellung desselben Roth's aus Anilin mittelst anderer Drydationsmittel (z. B. mit salpetersaurem Quecksilberoxyd) in Anspruch genommen. — Von den oxydirenden Agentien, welche im Laufe der Jahre 1859 bis 1861 zur Erzeugung des Anilinroths in Vorschlag kamen, hat sich die Arsensäure vorzugsweise bewährt (gleichzeitige Patente¹⁾ von Medloc und Nicholson). Eine Zeit lang wurde salpetersaures Quecksilberoxyd zu gleichem Zwecke angewandt (Patente von Durand, Gerber, Keller). Gleichzeitig stellte man die ersten Versuche an, Nitrobenzol als Drydationsmittel wirken zu lassen²⁾.

Die zwei wichtigsten, heute noch geübten Methoden zur Gewinnung des Anilinroths sind das Arsensäure- und das Nitrobenzol-Verfahren, welche unten mit Berücksichtigung der im Laufe der Jahre eingeführten Verbesserungen beschrieben sind.

Chemische Constitution des Rosanilins. — Schon bei Gelegenheit früherer Darstellungen des Anilinroths wurde beobachtet, daß reines Anilin, mit Drydationsmitteln behandelt, nur wenig Farbstoff liefert. A. W. Hofmann, dem die Wissenschaft, sowie die Praxis die ersten erfolgreichen Untersuchungen³⁾ des Rosanilins verdankt, erbrachte den Nachweis, daß nur das toluidinhaltige Anilin zur Bildung des Farbstoffs fähig ist, und lehrte die Zusammensetzung desselben kennen. Nach seinen Ermittlungen liegt dem Fuchsin eine von ihm Rosanilin genannte Base von der Zusammensetzung $C_{20}H_{19}N_3 + H_2O$, zu Grunde, deren Salze eben die Farbstoffe sind. Die Entstehung dieser Base durch Drydation von rohem Anilin erklärte Hofmann durch folgende Gleichung:



Hiernach werden einem Gemenge von 1 Mol. Anilin und 2 Mol. Toluidin 6 Mt. Wasserstoff durch das Drydationsmittel entzogen. Zur Erklärung der Fähigkeit des Rosanilins, drei Reihen von Salzen (z. B. mit 1, 2 und mit 3 Mol. HCl) zu bilden, nahm Hofmann an, dasselbe sei ein Triamin, es leite sich von 3 Mol. Ammoniak ab. Statt dieser Auffassung wurden in der nächsten Zeit von Chemikern, welche sich mit dem gleichen Gegenstande experimentell beschäftigten, andere Ansichten⁴⁾ über die Constitution des Rosanilins geltend gemacht, wodurch jedoch die schwebende Frage noch nicht zur endgültigen Lösung gelangte. Von Einfluß auf die neueren Untersuchungen ist die Beobachtung Rosenstiehl's gewesen, daß das Toluidin ein Gemenge von zwei isomeren Körpern, dem Ortho- und Paratoluidin, sei, ferner seine Arbeit⁵⁾ über die Bildung verschiedener Rosaniline aus Gemischen von Anilin und Toluidinen.

¹⁾ Im Januar 1860.

²⁾ Vergl. Lauth, *Moniteur scientif.* vom 1. Juli 1861; Laurent und Castelhaç, *Jahresber. d. chem. Technol.* 1862, S. 567.

³⁾ *Journ. prakt. Chem.* 87, 226; ferner *Ann. Chem.* 132, 296.

⁴⁾ Vergl. die betreff. *Literatur*; *Ann. Chem.* 194, 243 ff.

⁵⁾ Vergl. namentlich *Ann. chim. phys.* [5] 8, 192.

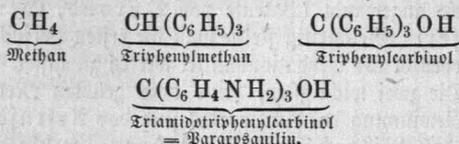
¹⁾ Rudolph, *Ver. chem. Ges.* 13, 310; Friedländer, *das.* 14, 2801.

²⁾ *Ann. Chem.* 98, 297.

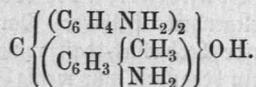
³⁾ *Jahresber. d. Chem.* 1858, S. 351.

⁴⁾ Vergl. *Polyt. Journ.* 154, 236 u. 397.

Erst durch die grundlegenden Arbeiten von E. und D. Fischer¹⁾, neben welchen die von Caro und Gräbe zu nennen sind, ist die Erkenntniß gereift, daß das Rosanilin, sowie eine neben diesem im Fuchsin vorkommende homologe Base, das sogenannte Pararosanilin, Abkömmlinge zweier Kohlenwasserstoffe sind, welche aus den beiden Basen dargestellt werden können: Das Pararosanilin ist Triamidotriphenylcarbinol und als solches Abkömmling des Triphenylmethans, resp. des Methans, wie aus folgenden Formeln erhellt:



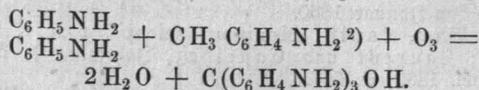
Das Rosanilin enthält an Stelle eines Amidophenyls im Pararosanilin das homologe Amidotolyl, so daß seine Zusammensetzung durch folgende Formel ausgedrückt wird:



Man beachte wohl, daß die beiden Basen Sauerstoff enthalten; nach A. W. Hofmann nahm man längere Zeit darin Wasser als solches an. Das eine Atom Sauerstoff verlieren dieselben leicht, wenn sie mit reduzierenden Agentien behandelt werden, und gehen in die zugehörigen sogenannten Leukaniline über; das Pararosanilin in das Paraleukanilin, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3\text{H}$, d. i. Triamidotriphenylmethan; das Rosanilin in Leukanilin, $\text{C} \left\{ \begin{array}{l} (\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2 \\ (\text{C}_7\text{H}_6\text{NH}_2) \end{array} \right\} \text{H}$, d. i. Diamidophenylamidotolylmethan. Diese farblosen Reductionsproducte lassen sich durch passende Mittel in die Kohlenwasserstoffe, von denen sie sich ableiten, nämlich Triphenylmethan und Diphenyltolylmethan, überführen.

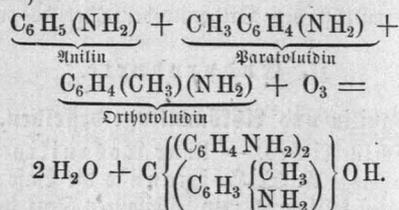
Enthält schon diese Umwandlung der Farbstoffbasen in Körper von bekannter Constitution einen Beweis für die Wichtigkeit der oben dargelegten Auffassung von E. und D. Fischer, so wird letztere kräftig gestützt durch die künstliche Darstellung des Pararosanilins aus Triphenylmethan (durch Ueberführung dieses in Trinitrotriphenylmethan und Reduktion desselben).

In Folge der klaren Erkenntniß von der Constitution des Pararosanilins und des Rosanilins fällt auf deren Entstehung aus dem Toluidin enthaltenden Anilin helles Licht. Durch die Untersuchungen von E. u. D. Fischer ist der Nachweis geliefert, daß an der Bildung des Pararosanilins außer Anilin nur das Paratoluidin Anteil hat, daß aber zur Erzeugung des Rosanilins (somit des Fuchsin) außer jenen beiden Basen auch das Orthotoluidin erforderlich ist. Die Entstehung des Pararosanilins wird durch folgende Gleichung erläutert:



Dieselbe besagt, daß der Sauerstoff des Oxydationsmittels je 1 At. Phenylwasserstoff den beiden Molekülen Anilin und 2 Wasserstoffatome dem Methyl des Paratoluidins entzieht; an Stelle der letzteren treten die zwei aus dem Anilin hervorgegangenen Amidophenyle. Das so entstandene Paraleukanilin wird sofort zu Pararosanilin oxydirt.

Die Bildung des Rosanilins läßt sich durch folgende Gleichung, in welcher die beiden Toluidine fungiren, versinnlichen:



Dieser chemische Proceß wiegt bei der Fuchsinbereitung vor, und zwar deshalb, weil das zu dieser dienende „Kothanilin“ neben Anilin und Paratoluidin sehr viel Orthotoluidin enthält, welches sich im obigen Sinne an der Reaction betheiligt (s. die speciellen Angaben w. u.).

Bei dem Uebergange des Rosanilins, resp. Pararosanilins in Salze, die eigentlichen Farbstoffe, tritt Wasser aus, so daß das saure Rosanilin, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$, sauerstofffrei ist. Ueber die Constitution dieser Salze gehen die Ansichten aus einander.

Die Amid-Wasserstoffatome, deren beide Farbstoffbasen je sechs aufweisen, lassen sich partiell durch Methyl (Methyl zc.) ersetzen; diese Substitution gelingt direct durch Einwirkung von Halogenalkylen, resp. von Anilin u. s. w. Die durch Einführung von Methyl, Aethyl, Benzyl, Phenyl aus dem Rosanilin hervorgegangenen Körper sind (in Verbindung mit Säuren) ebenfalls Farbstoffe von großer Schönheit (s. w. u.).

Der nahen Beziehung des Pararosanilins, resp. Rosanilins zu den stickstofffreien Farbstoffen Aurin und Rosolsäure, sei hier kurz gedacht. Diese beiden können in jene Basen, wie umgekehrt die Rosaniline in Aurin zc. umgewandelt werden (s. Phenolfarbstoffe).

Fuchsin und seine Bereitung. So zahlreiche Farbstoffe im Bereiche der Anilinfarbenindustrie während der letzten 20 Jahre aufgetaucht sind, so hat sich doch gerade das älteste, hier in Betracht kommende Product, das Fuchsin, in seiner Bedeutung und seiner hervorragenden Stellung zu erhalten gewußt. Die wichtigsten Methoden zur Darstellung desselben sind oben kurz erwähnt. Nach dem sogenannten Arsensäureverfahren, dessen specielle Beschreibung vorangestellt ist, werden noch heute die größten Mengen des Farbstoffs bereitet. Ob und wann das in neuerer Zeit ausgebildete Nitrobenzolverfahren jenes ältere überflügeln wird, läßt sich noch nicht sagen. Ebenso wenig kann sicher vorausgesehen werden, ob neuere Methoden der Darstellung von Fuchsin und ähnlichen Farbstoffen erfolgreich mit jenen concurriren werden.

I. Arsensäureverfahren¹⁾. Materialien. — Das Anilin für Fuchsin, sogenanntes Kothanilin

¹⁾ Namentlich Ann. Chem. 194, 242 ff.
²⁾ Das Paratoluidin ist nach dieser Formel als Abkömmling des Methans, CH_4 , aufgefaßt.

¹⁾ Vergl. P. Schoop, Polyt. Journ. 258, 276.

oder kurz als Rothöl bezeichnet, ist entweder das unter II. (S. 944) aufgeführte Handelsproduct oder ein aus bestimmten Mengen von reinem Anilin (Nr. I, S. 943) und beiden Toluindinen (S. 944) hergestelltes Gemisch. Diese drei Körper müssen zugegen sein, will man auf ein brauchbares Product rechnen.

Die Zusammensetzung der „Rothöle“ schwankt beträchtlich. Folgender Gehalt an den drei Basen wurde für zwei bewährte Dele (in je 100 Th.) ermittelt:

	I.	II.
Anilin	22	16,3
Paratoluidin	19,6	23,3
Orthotoluidin	58,4	68,4

Das specifische Gewicht von I. betrug bei 20° 1,0023, das von II. 1,0006. Nach anderen Angaben

Zwischen 190° und	191° gehen über	20 Proc.
" 191	" 192	16 "
" 192	" 193	16 "
" 193	" 194	13 "
" 194	" 195	7 "
" 195	" 196	8 "
" 196	" 198	10 "
" 198	" 200	8 "
		98 Proc.

Der geringe, höher siedende Rest (2 Proc.) besteht aus Khlidin und Cumidin zc. — Man erkennt aus obigen Werthen, daß die Destillation des Anilins in Folge der beigemengten Toluidine stark verzögert ist, da es, bei 182° siedend, erst zwischen 190° und 193° übergeht; der größte Theil der Toluidine destillirt dagegen unterhalb ihrer Siedetemperatur.

Statt dieser empirischen und ungenauen Methode, das Verhältniß des Anilins zum Toluidin zu ermitteln, kann nach P. Schoop¹⁾ dies Verhältniß sicherer auf folgende Weise bestimmt werden: Das Paratoluidin wird durch Umwandlung in Acetparatoluidin abgeschieden (vergl. S. 940), letzteres, bei 90° getrocknet, gewogen. Sodann bestimmt man mittelst einer feinen (Westphal'schen) Sentwage das specifische Gewicht des Rothöls von genau zu notirender Temperatur. Da das specifische Gewicht des Anilins 1,0377 (bei 0°) von dem niedrigeren der Toluidine merklich differirt, so kann man, die genaue Kenntniß dieser Werthe bei verschiedenen Temperaturen vorausgesetzt, aus den Beobachtungen das Mischungsverhältniß der drei Basen berechnen.

Bezüglich der Darstellung und Eigenschaften der Arsenäure s. Art. Arsen.

Die Fabrikation des Fuchsin besteht aus zwei größeren Operationen:

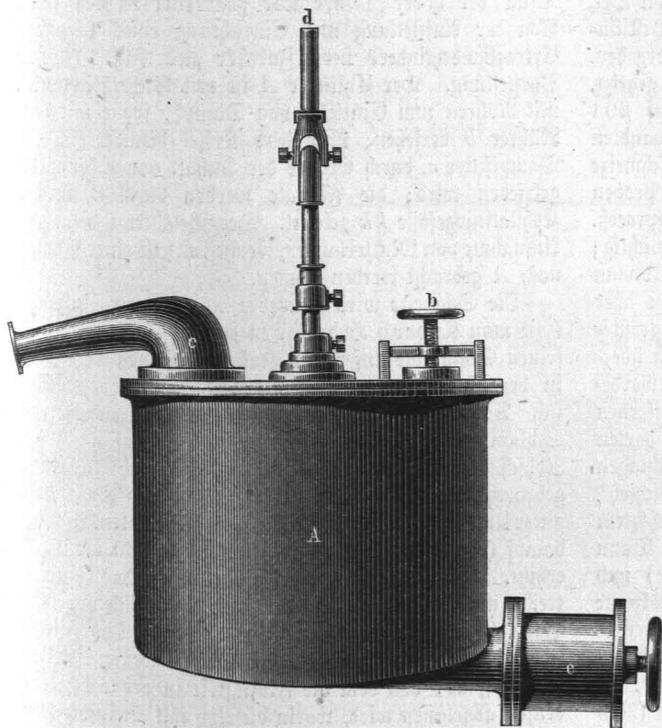
1. Der Herstellung der Fuchsin-schmelze (Rohschmelze).
2. Dem Ausziehen und Reinigen des Farbstoffs.

Den gleichen Operationsfolgen begegnen wir auch bei anderen Methoden der Darstellung von Fuchsin.

1. Bereitung der „Rohschmelze“. —

Die Apparate, in welchen das rohe Fuchsin dargestellt wird, sind gußeiserne, innen emaillirte Kessel, von deren Einrichtung Fig. 175 ein Bild giebt. Der Deckel des Kessels A enthält ein Mannloch b, sowie das Rohr c zum Ableiten der während des Schmelzprocesses entweichenden Dämpfe, außerdem eine Oeffnung zum Eintragen der Materialien, resp. zum Probenehmen, eine solche für ein Thermometer, ferner ein Sicherheitsventil. Durch die Mitte des Deckels geht die Stange des Rührers d; bei manchen Apparaten ist dieselbe hohl, um Wasserdampf auf den Boden des Kessels leiten zu können. Zum Entleeren desselben dient die Oeffnung e. Ein solcher in einen Ofen eingemauerter Kessel faßt 2000 bis 3000 l.

Fig. 175.



ist das Volumgewicht der Rothöle höher (1,0065 bis 1,007). — Aus obigen Procentzahlen erkennt man, daß Orthotoluidin weitaus überwiegt, Anilin und Paratoluidin in untergeordneten, einander etwa gleichen Mengen vorhanden sind.

Zur Prüfung eines Rothöls fractionirt man eine bestimmte Menge desselben und fängt die von Grad zu Grad übergehenden Portionen in graduirten Cylindern auf. Die Erfahrung hat gelehrt, wie viel aus den verschieden zusammengesetzten Gemischen jener drei Basen innerhalb gewisser Temperaturgrenzen überdestillirt. Ein Gemenge von 1 Mol. Anilin und 2 Mol. (Ortho- und Para-) Toluidin (30 Proc. von jenem, 70 Proc. von letzterem) zeigt bei solcher Destillation folgendes Verhalten:

¹⁾ Chemiker-Zeitg. 1885 (9. Decbr.), S. 1785.

Die Vorschriften zur Beschickung eines „Schmelzkessels“ schwanken nicht unbedeutend, einmal hinsichtlich des Verhältnisses von Anilindöl zu der Arsensäure, sodann dadurch, daß öfter dem ursprünglichen Rothanilin mehr oder weniger von dem bei früheren Schmelzen abdestillirten, meist aus Orthotoluidin und Anilin bestehenden Oele (sogenanntes *échappé*) zugesetzt wird (s. u.). So werden nach einer Vorschrift auf 1000 kg Rothanilin 1300 bis 1500 kg 75 procentige Arsensäure, nach einer anderen auf 1000 kg der letzteren 300 kg Rothanilin und 200 kg *échappé* genommen. Wenn der Kessel — was meist der Fall — von der vorigen Operation her noch warm ist, so bleibt das Gemisch flüssig; in der Kälte wird es zu einer dicken Gallerte. — Das Heizen der Kessel wird so geleitet, daß nach etwa 7 Stunden die Temperatur des Inhalts auf 180° gestiegen ist. Mit der nun beginnenden und fortschreitenden Farbstoffbildung geht Hand in Hand das Abdestilliren von Del, dem Wasser beigemischt ist. Man regulirt die Destillation so, daß in der Stunde ungefähr 10 l übergehen. Nach Ablauf von etwa 20 Stunden wird stärker geheizt, so daß die Menge des stündlichen Destillates auf 20 l steigt. Wenn annähernd die Hälfte des angewandten Anilindöls abdestillirt ist, dann gilt die dickflüssige Schmelze als nahezu fertig. Von da ab nimmt man öfters Proben und unterbricht zur rechten Zeit den Schmelzproceß. Diesen Endpunkt richtig zu erkennen, ist sehr wichtig; denn bleibt die Schmelze zu dünnflüssig, so erhält man eine geringere Ausbeute an Fuchsin; erhitzt man aber dieselbe zu lange, so kann man sie nur mit größter Mühe aus dem Kessel bringen. Der den Proceß überwachende Arbeiter erkennt die Gäre der teigig gewordenen Schmelze daran, daß eine mit einem glatten eisernen Stabe herausgenommene Probe schnell zu einer harten spröden Masse erstarrt, welche durch leises Anschlagen an den Stab sich davon ablöst. Wenn dies geschieht, so wird das Feuer entfernt und unter fortgesetztem Röhren der Proceß einige Zeit weitergeführt. Dann entfernt man die Platte der Ausflußöffnung (e) und läßt die Schmelze in eiserne oder angefeuchtete hölzerne Behälter ausfließen; die an den Wänden des Kessels haftenden Reste werden mittelst Krücken herausgebracht. — Eine andere Einrichtung der Schmelzkessel gestattet, die Schmelze durch gespannten Dampf zu verflüssigen („hydratificiren“) und herauszupressen. — Das früher übliche Ausschöpfen der Schmelze mit kupfernen Schöpfern scheint nur selten noch geübt zu werden, da die Arbeiter dadurch stark belästigt, ja gefährdet werden.

Die erstarrte grünlänzende Schmelze hat einen muscheligen, goldschimmernden Bruch; ihr Gewicht beträgt etwa 60 Proc. des Gesamtgewichts der Ingredienzien; der Verlust kommt auf Rechnung des abdestillirten Wassers und namentlich des Oels. Von Interesse ist die Zusammensetzung des letzteren, da sich aus der Veränderung, welche das ursprüngliche Rothanilin erfahren hat, erkennen läßt, welche Gemengtheile desselben zu der Bildung des Farbstoffs beigetragen haben. Das abdestillirte Del ist ein Gemenge von Orthotoluidin (bis zu 80 Proc.) und Anilin (20 bis 30 Proc.); es enthält kein Paratoluidin mehr. Während dieses gänzlich verbraucht ist, hat von dem Anilin und Orthotolu-

din des Rothöls nur ein Theil zur Fuchsinbildung gedient. Die Entstehung anderer Farbstoffe (Chrysanilin, Mauvanilin u. a.) ist natürlich auch von Einfluß auf die Zusammensetzung des „Destillat-anilins“. Zur Abscheidung des letzteren wird das Gemisch von Del und Wasser in großen Scheidetrichtern gesammelt, und das Del durch Zusatz von Salz auf der Oberfläche abgetrennt. Dasselbe dient am zweckmäßigsten zur Verarbeitung auf Safranin (s. d. Farbst.).

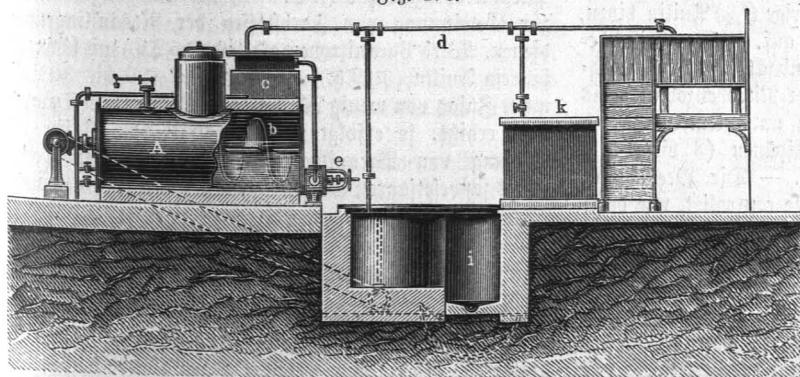
2. Ausziehen des Farbstoffes und Darstellung des reinen Fuchsin. — Die Rohschmelze, welche außer arsenigsaurem und arsensaurem Rosanilin andere Farbstoffe, sowie auch arsensaures, resp. arsenigsaures Anilin enthält, wird, fein zertheilt, mit Wasser ausgelaugt. Die dazu dienenden Extractionsapparate sind liegende oder stehende eiserne Cylinder, welche mit Rührwerk versehen und verschließbar sind, damit unter Druck bei hoher Temperatur gearbeitet werden kann. Von der Aufstellung und Einrichtung eines liegenden Extractionszylinders nebst Zubehör giebt Fig. 176 eine Vorstellung. Der Cylinder A ist mit Sicherheitsventil, mit Röhren zum Einleiten von Dampf, sowie mit dem Rührer b versehen; über dem Kessel befindet sich ein Dampffilter c, durch welches der Inhalt von c kommend getrieben wird; die Filtrate werden durch d in die Krystallirgefäße kk geleitet. Der Behälter i dient zur Aufnahme von Mutterlaugen, welche mittelst einer Pumpe nach A gebracht werden können.

Die Schmelze wird entweder in breiigem Zustande (wie man sie durch Hydratificiren erhält) oder, zu einem feinen Schlamm auf einem Rollergange naß verrieben, in den Extractionsapparat gebracht. Zuvor empfiehlt sich Auspressen des auf solche Weise gewonnenen Schlammes mit einer Filterpresse. — Auf 1000 kg Rohschmelze werden etwa 4000 l Wasser zum Ausziehen gebraucht, die Kessel dabei zu $\frac{3}{4}$ gefüllt und der Inhalt unter Umröhren durch Einleiten von gespanntem Wasserdampf (von 4 bis 5 Atmosph.) auf circa 130 bis 140° erhitzt. Kurz ehe man die Farbbrühe in das Filter c treibt, unterbricht man das Röhren, damit sich ungelöste Harze (Fuchsinrückstand) zu Boden setzen. Das Filtrat scheidet nach etwa halbständigem Stehen wenig violetten Farbstoff ab, von dem die Flüssigkeit in große hölzerne Küfen abgelassen wird, worin dieselbe mit Steinsalz vermischt wird; von letzterem wendet man etwa so viel an, als die Schmelze gewogen hat. Ein Theil des Kochsalzes dient dazu, daß gelöste arsenig- und arsensaure Rosanilin in salzsaures Rosanilin (Fuchsin) umzusetzen; der Ueberschuß des Salzes bewirkt nahezu vollständige Abscheidung (Ausfällung) des Fuchsin, da dieses in Kochsalzlösung kaum löslich ist. Nach zweitägigem Stehen zieht man die salzhaltige Mutterlauge von den Fuchsinkrystallen ab, welche mit wenig Wasser gewaschen werden. Das so gewonnene „Rohfuchsin“ enthält vorwiegend salzsaures Rosanilin, außerdem aber Chrysanilin, Mauvanilin und andere Farbstoffe, sowie kleine Mengen Leukanilin und Paraleukanilin. Durch Umkrystallisiren dieses Productes aus der 40- bis 50fachen Menge heißem Wasser kann man reines Fuchsin, durch öfteres Wiederholen dieser Operation das reinste sogenannte Diamantfuchsin gewinnen; die Fuchsinkrystalle scheiden

sich an flachen, in die Lösung gehängten Holzstäben ab, während am Boden der Behälter sich ein unreines Fuchsin absetzt, welches als Cerise in den Handel gebracht wird.

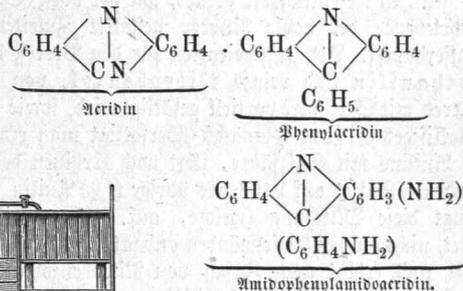
Nach Schoop¹⁾ unterwirft man das Rohfuchsin einer systematischen Reinigung und Scheidung in seine Gemengtheile auf folgende Weise: Das aus etwa 170 kg Rohschmelze gewonnene unreine Fuchsin wird in 1000 l Wasser durch Aufkochen mittelst Dampf gelöst. Zu der kochenden Flüssigkeit setzt man allmählich 40 l 4 procentiger Sodälösung und bewirkt dadurch reichliche Abscheidung eines grüngoldschimmernden Harzes (I), welches schnell abgeschöpft wird, worauf ohne Verzug die Lösung durch ein grobmaschiges Filter in eine Holzbütte gegossen wird; dies Filtrat, welchem man 2 l Salzsäure zufügt, um die Ausscheidung von Chrysanilin zu verhüten, setzt nach zweitägigem Stehen Fuchsin in schönen Krystallen (etwa 20 kg) ab, welche zuerst an der Luft, dann in einem Raume bei 40° getrocknet werden. Die Mutterlauge enthält außer wenig Fuchsin große Mengen von Nebenproducten. Man versetzt dieselbe mit Natronlauge, löst den gefällten rothbraunen Schlamm in Salzsäure und behandelt diese Lösung, wie die des Rohfuchsin's,

Fig. 176.



daß der Drydationsproceß, dem das Rothanilin unterzogen wird, sehr complicirt verläuft.

Ueber die chemische Constitution dieser Nebenproducte ist man noch im Unklaren. Dem Chrysanilin kommt nach A. W. Hofmann¹⁾ die Zusammensetzung $C_{20}H_{17}N_3 + H_2O$, zu; es enthält demnach 2 At. Wasserstoff weniger als Rosanilin, färbt aber nicht roth, sondern schön gelblich. Einen Gehalt des Fuchsin's an Chrysanilin erkennt man daran, daß die schwach salzsaure Lösung desselben mit Zinkstaub nicht völlig entfärbt wird, vielmehr gelb bleibt. Neben dieser Base ist im rohen Chrysanilin eine homologe Verbindung: $C_{19}H_{15}N_3$ enthalten, welche nach den Untersuchungen von D. Fischer und Körner²⁾, als Abkömmling des Phenylacridin's, und zwar als Amidophenylamidoacridin zu betrachten ist. Die gegenseitigen Beziehungen der beiden letzten Körper zum Acridin erhellt aus folgenden Formeln:



Die übrigen oben genannten Nebenproducte, mehr oder weniger braune Farbstoffe, sind Gemenge verschiedener, noch nicht isolirter Farbbasen.

Die arsenhaltigen Mutterlauge(n) (s. oben) liefern³⁾ durch Zusatz von Sodälösung wenig Farbstoff (Grenadin und Chrysanilin);

aus dem Filtrate kann durch Kalkmilch Anilin frei gemacht und durch Wasserdampf übergetrieben werden, während arsen- und arsenigsaure Kalk ausfällt, der auf Arsensäure verarbeitet werden kann (s. Art. Arsen). Bevor man dieselben in obiger Weise behandelt, dienen sie wohl noch zu einer Extraction einer frischen Rohschmelze.

Die unlöslichen Fuchsinrückstände (ebenfalls arsenhaltig) können folgendermaßen verwerthet werden: Durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure gehen Farbstoffe in Lösung, welche, durch Kalkmilch abgeschieden, das braunrothe Marron bilden; der Rückstand besteht meist aus sogenanntem Violanilin, welches nur selten Verwendung findet.

Die Ausbeute an Fuchsin beträgt höchstens 40, gewöhnlich nur 30 bis 33 Proc. des in Reaction getretenen Anilins. Diese niedrige Ziffer läßt erkennen, wie groß

indem man durch Sodälösung zunächst harzigen Farbstoff (II) fällt und aus dessen Mutterlauge Fuchsin gewinnt. Das Filtrat von letzterem liefert mit Natronlauge Farbbasen, welche, in Essigsäure gelöst und eingedampft, das sogenannte Zimmtbraun bilden.

Das aus der Rohfuchsinlösung abgeschiedene Harz (I) wird in Salzsäure bei Siedehitze gelöst, von geringen Mengen Marvanilin getrennt und vorsichtig mit Soda (wie oben) versetzt, wodurch sich wieder ein Harz (Ia) abscheidet, während aus dem Filtrate etwas Fuchsin auskrystallisirt. Die Mutterlauge des letzteren vereinigt man mit Harz II. (s. oben). — Durch Lösen des Harzes Ia. in Salzsäure und Ausfällen wird das Cerise gewonnen. — Man kann die Reinigung der harzigen Ausscheidungen durch fractionirtes Fällen ihrer salzsauren Lösungen noch fortsetzen. Die neben Fuchsin gewonnenen, weniger werthvollen Farbstoffe, wie das eben genannte Cerise, das Zimmtbraun, ferner Marron, Grenadine, Chrysanilin sind von untergeordnetem Interesse. Man darf aus ihrer Entstehung schließen,

1) Zeitschr. f. Chem. 1863, S. 33; Ber. chem. Ges. 2, 378.
 2) Ber. chem. Ges. 17, 203.
 3) Nach Häußermann, Industrie der Theerfarbstoffe, S. 24.

1) Polyt. Journ. 258, 281.

die Menge der Nebenproducte ist. — Die Eigenschaften der verschiedenen Handelsorten Fuchsin, sowie des aus diesem zu isolirenden Rosanilins und anderer Salze des letzteren s. S. 965.

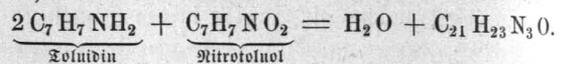
II. Nitrobenzolverfahren. — Das Fuchsin, welches durch dieses, schon vor 25 Jahren¹⁾ in Vorschlag gebrachte, jedoch erst in neuerer Zeit ausgebildete Verfahren gewonnen wird, ist vollkommen frei von Arsen, weshalb es häufig dem mittelst Arsensäure bereiteten vorgezogen wird, obwohl die in letzterem enthaltenen Mengen Arsen kaum in Betracht kommen. — Als Oxydationsmittel wirkt bei dem hier zu erörternden Verfahren das Nitrobenzol. — Um die technische Entwicklung desselben hat sich insbesondere Couper²⁾ verdient gemacht.

Der Apparat, in welchem die Farbstoffbildung vor sich geht, ist wesentlich der gleiche, wie der oben (S. 957) beschriebene; der hohle Rührer gestattet Zuleiten von Wasserdampf. Als Ingredienzien für den Proceß dienen Rothanilin und reines Nitrobenzol, von denen ersteres mit Salzsäure partiell gesättigt wird, sowie wenig metallisches Eisen. Zunächst übersättigt man etwa $\frac{2}{3}$ des Anilins mit Salzsäure, fügt nach Erhitzen des entstandenen Salzes auf 140° das übrige ($\frac{1}{3}$) Anilin hinzu, bringt diese Mischung (welche, auf solche Weise bereitet, nicht an den Kesselwänden anbackt) in den Schmelzkessel und erhitzt nach Zusatz von Nitrobenzol (40 bis 50 Th. auf 100 Th. Rothanilin) unter Umrühren und allmählichem Zubringen von Gußspänen (3 bis 5 Th. auf 100 Th. Anilin) auf 190°. — Die Beendigung des Processes wird in gleicher Weise controlirt, wie beim Arsensäureverfahren. Nach Abdestilliren des man-gegriffenen Anilins, resp. Nitrobenzols, mittelst Wasserdampfes wird die breiige („hydratisirte“) Schmelze in gleicher Weise extrahirt, wie oben (S. 960) angegeben. Auch hier bilden sich Nebenproducte, von denen das Fuchsin in ähnlicher Weise getrennt werden muß, wie das nach Verfahren I. bereitete; in Folge der secundären Prozesse, welche die Entstehung anderer Farbstoffe veranlassen, ist die Ausbeute an reinem Fuchsin nicht größer, als beim Arsensäureverfahren (30 bis 35 Proc.).

Als Hauptvorteil des Nitrobenzolverfahrens gegenüber dem anderen ist die Vermeidung der lästigen arsenhaltigen Rückstände, resp. Laugen, zu bezeichnen, während das Arsensäureverfahren nach der Meinung der Techniker leichter regulirt werden kann.

Daß man durch Variiren der Ingredienzien (Anwendung von reinem Anilin und rohem Nitrobenzol, von Toluidin und Nitrobenzol zc.) verschiedene Producte erzielen kann, bedarf kaum des Hinweises. Von Couper ist auf solche Weise schon im Jahre 1866 das Toluidinroth aus Toluidin, Nitrotoluol, Salzsäure und Eisenchlorür dargestellt worden. Die Entstehung der diesem Roth zu Grunde liegenden, dem Rosanilin homologen

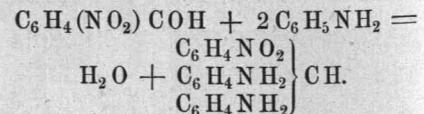
Base läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



III. Andere Verfahren der Fuchsinbereitung. — An die oben geschilderten Methoden, Fuchsin durch Oxydation von Rothanilin darzustellen, schließt sich das sogenannte Quecksilberverfahren eng an, welches eine Zeit lang technisch geübt wurde, heute nur spärlich zur Ausübung gelangt.

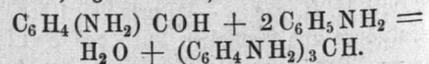
Sowohl salpetersaures Quecksilberoxyd¹⁾, als das Quecksilberoxydulsalz²⁾ dienen als oxydirende Agentien, welche mit Anilin (Rothöl) vermischt und auf 100° erhitzt werden, wobei sich Quecksilber abscheidet, welches wieder in salpetersaures Salz umgewandelt wird. Das durch den Proceß erzeugte salpetersaure Rosanilin wurde entweder selbst (als Azalein) in den Handel gebracht oder mittelst Kochsalz in Fuchsin (auch Rubin genannt) übergeführt.

Pararosanilin, resp. Rosanilin aus Paranitrobenzaldehyd. — Nach D. Fischer³⁾ kann Paranitrobenzaldehyd (s. S. 952) als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Farbstoffen der Rosanilingruppe dienen. Wird Paranitrobenzaldehyd (15 Th.) mit schwefelsaurem Anilin (30 Th.) und Chlorzink (20 bis 30 Th.) unter Zusatz von wenig Wasser (oder Alkohol) im Dampfbade erhitzt, so erfolgt unter Austritt von Wasser die Bildung von Paranitrodiamidoditriphenylmethan (resp. seines schwefelsauren Salzes) gemäß folgender Gleichung.



Das Product liefert durch Reduktion das Paraleukanilin (S. 955), aus welchem durch Oxydation (z. B. mit Braunstein) Pararosanilin hervorgeht.

Nach anderer Vorschrift wird Paranitrobenzaldehyd zunächst reducirt, wodurch Paramidobenzaldehyd entsteht; dies geschieht durch allmähliches Zufügen von 12 Th. Zinkpulver zu einer Lösung von 10 Th. Nitrobenzaldehyd in 50 Th. Alkohol und 50 Th. Salzsäure. Das auf dem Wasserbade eingedampfte Product wird mit 17 Th. salzsaurem Anilin und 10 Th. Chlorzink auf 120 bis 140° erhitzt. Hierbei bildet sich salzsaures Paraleukanilin, welches durch Oxydation Pararosanilin liefert. Die Entstehung des Paraleukanilins läßt sich durch folgende Gleichung verdeutlichen:



In diesem, wie in obigem Falle ist es das Sauerstoffatom des Benzaldehyd-Derivates, welches mit 2 At. Wasserstoff austritt. Die letzteren entstammen 2 Mol. Anilin. — Wird ein Gemenge von salzsaurem Anilin

¹⁾ Vergl. Lauth, Polyt. Journ. 162, 57; 164, 465; Laurent und Castella, Jahresber. d. chem. Technol. 1862, S. 567.

²⁾ Jahresber. d. chem. Technol. 1869, S. 568.

¹⁾ Durand, Polyt. Journ. 157, 292.

²⁾ Gerber-Keller, Chem. Centralbl. 1860, 896.

³⁾ Vergl. Ber. chem. Ges. 15, 100 u. 101 (D. R. P. Nr. 16710, 16766, 16750); ferner das. 13, 669; 15, 547.

und Orthotoluidin mit Paramidobenzaldehyd in obiger Weise erhitzt, so entsteht das Leukanilin, welches durch Drydation in Kosanilin übergeht.

Die technische Verwerthung dieser schönen Reactionen wird davon abhängen, ob man den dazu erforderlichen Paranitrobenzaldehyd ohne allzu große Kosten und in genügenden Mengen leicht darstellen kann. Theoretisch sind die obigen Bildungsweisen des Paraleukanilins und des Leukanilins von größtem Interesse, da sie auf die Constitution dieser Basen, sowie der durch Drydation daraus hervorgehenden Farbbasen helles Licht werfen.

Beschaffenheit der in den Handel kommenden Fuch sine; Prüfung derselben. — In den Handel gelangen verschiedene Sorten Fuchsin, welche stets Wasser (bis zu 18 Proc.) enthalten. Die Mengen Arsen, welche in dem nach Verfahren I. bereiteten Producte vorkommen, sind meist sehr gering. Das reinste Fuchsin führt die Bezeichnung: Diamantfuchsin. Ein Product von viel geringerem Werthe ist das oben (S. 961) erwähnte Cerise. Zwischen beiden stehen andere Sorten, welche — je nach den mit ihnen ausgeführten Operationen der Reinigung — mehr oder weniger salzsaures Kosanilin enthalten. Früher wurde öfter essigsaures Kosanilin als Fuchsin in den Handel gebracht, auch das salpetersaure Salz als Azalein und das daraus gewonnene salzsaure Kosanilin als Rubin (vergl. S. 964).

Für die Producenten wie Consumenten ist es von Bedeutung, den Werth eines Fuchsin durch einfache Prüfung möglichst schnell zu ermitteln. Ein reines Product löst sich in Wasser, sowie in Alkohol klar auf. Ein flockiger, sich zusammenballender Rückstand deutet auf harzige Beimengungen. Zuweilen ist Fuchsin mit Zucker oder Stärke vermischt; beide werden von Alkohol nicht gelöst und lassen sich mikroskopisch erkennen. — Auf Arsen wird in bekannter Weise geprüft. Andere mineralische Stoffe findet man durch Veraschen des Farbstoffs. — Wichtig ist die Bestimmung des im Fuchsin enthaltenen Wassers, was durch Trocknen einer abgemessenen Menge bei 100° geschieht. — Den Hauptwerth legt man auf die mit dem vorliegenden Fuchsin auszuführende Probefärbung. Diese besteht darin¹⁾, daß man das Resultat einer Färbung von Wolle mit dem zu untersuchenden Fuchsin mit der Farbe vergleicht, welche durch die entsprechend hergestellte Lösung reinsten Fuchsin erzeugt wird. Zu diesem Zwecke stellt man zwei Lösungen von je 0,5 g des als „Typ“ dienenden und des zu prüfenden Farbstoffes in 100 cem Wasser her. Zwei Schalen werden mit gleich viel heißem Wasser gefüllt, in welches je ein Strang Wolle (am besten Zephyrgarn) von gleichem Gewichte (etwa 15 g) eingetaucht wird. Nach Herausnahme des Wollgarnes fügt man zu dem Wasser jeder Schale 10 cem der Farbstofflösung und bringt dann die Stränge hinein, welche man fleißig darin umherzieht. Die Lösungen werden dadurch, daß die Wolle den Farbstoff fixirt, bald

heller, und man erkennt, ob eine Differenz zwischen den gefärbten Strängen nach deren Herausnahme vorhanden ist. Durch vorsichtigen Zusatz von Farbstofflösung aus der Bürette gleicht man diesen Unterschied aus, indem man von Zeit zu Zeit die Stränge gleichzeitig herausnimmt und mit dem Auge prüft, ob die Nuance beider dieselbe ist. Häufige Uebung und gut entwickelter Farbensinn sind erforderlich, um einigermaßen sichere Beobachtungen zu erzielen. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Farbstofflösung giebt direct das Verhältniß der Menge Kosanilinsalz in beiden Fuchsinproben an (wenn z. B. 10 cem des „Typs“ und 15 cem der Probe gebraucht sind, so enthält letztere nur $\frac{2}{3}$ so viel Farbstoff als jener). — Mit dem ebenfalls, wenn schon in geringen Mengen, in den Handel kommenden freien Kosanilin (welches zur Gewinnung von Anilinblau dient) wird die gleiche Prüfung, bestehend in Wasserbestimmung und Probefärbung, vorgenommen.

Eigenschaften des Pararosanilins und Kosanilins, sowie ihrer Salze. — Wie schon hervorgehoben wurde, besteht das reinste Fuchsin wesentlich aus salzsaurem Kosanilin. Das in geringen Mengen letzterem beigemengte salzsaure Pararosanilin ist demselben so ähnlich, daß man es daneben nicht zu erkennen vermag. Auch die beiden Basen dieser Salze, das Kosanilin und Pararosanilin, ähneln einander: sie werden aus den heißen wässerigen Lösungen ihrer Salze durch Zusatz von Alkali (oder Kalkmilch) als anfangs amorphe, bald krystallinisch werdende Fällungen erhalten; die zunächst weiße Färbung derselben geht an der Luft allmählig in Rosa, schließlich in Dunkelroth über.

Da die Salze des Pararosanilins sich von denen des Kosanilins, welche sorgfältiger studirt sind, kaum unterscheiden, so sollen hier nur die letzteren beschrieben werden. — Das Kosanilin (resp. Pararosanilin) vereinigt sich mit 1 Aeq. der verschiedenen Säuren zu schön krystallisirenden, durchweg prachtvoll gefärbten Salzen, welche in festem Zustande den grünen Metallglanz der Kantharidenflügel besitzen, gelöst aber schön roth gefärbt sind. Das wichtigste Salz, chlorwasserstoffsaures Kosanilin, $C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$ (Fuchsin), dessen Darstellung oben beschrieben ist, krystallisirt in zusammenhängenden, große Aggregate bildenden Tafeln, löst sich ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Wasser, gar nicht in Aether. Dasselbe vermag sich noch mit 2 Mol. Chlorwasserstoff zu dem unbeständigen, in gelbbraunen Nadeln krystallisirenden Salze, $C_{20}H_{19}N_3 \cdot 3HCl$, zu vereinigen, welches durch Erwärmen mit Wasser in jenes wieder übergeht. — Das salpetersaure Kosanilin, $C_{20}H_{19}N_3 \cdot HONO_2$, bildet grüne Prismen, das essigsaure (früher technisch dargestellte) schöne dicke Krystalle; letzteres ist in Wasser löslicher, als die übrigen Kosanilinsalze.

Chemisches Verhalten des Kosanilins, resp. Pararosanilins. — Der Umwandlung der beiden Farbbasen in sogenannte Leukaniline durch Reduction war schon S. 955 gedacht, auch die chemische Constitution derselben erörtert. Man gewinnt diese Verbindungen aus dem Fuchsin, resp. dem salzsauren

¹⁾ Vergl. Böckmann's chem.-techn. Untersuchungsmethoden, S. 293.

Pararosanilin am besten mittelst Schwefelammoniums oder in saurer Lösung mit Zink; ihre Bildung beruht darauf, daß jenen Basen 1 At. Sauerstoff entzogen wird. Das Leukanilin, $\text{CH} \left\{ \begin{array}{l} (\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2 \\ (\text{C}_6\text{H}_3\text{NCH}_3) \end{array} \right.$, aus Rosanilin hervorgehend, krystallisirt aus kochendem Wasser, worin es schwer löslich ist; es bildet Salze mit 3 Aeq. Säure und wird, wie öfter erwähnt, leicht zu Rosanilin oxydirt.

Paraleukanilin, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$, dessen Gewinnung verschiedentlich patentirt ist (vergl. S. 964), verhält sich obigem gleich. — Durch Digeriren von Rosanilin, resp. Pararosanilin mit alkoholischem Cyankalium gehen dieselben in eigenthümliche sogenannte Hydrocyanrosaniline über: krystallisirende Basen. — Durch starkes Erhitzen der Rosaniline mit Jodwasserstoffsäure werden dieselben Basen erzeugt, aus welchen der betreffende Farbstoff hervorgegangen ist (aus Pararosanilin z. B. entstehen Anilin und Paratoluidin). — Rauchende Schwefelsäure verwandelt Rosanilin in Sulfonsäuren (sogenanntes Säureruchsin, s. u.). — Die Alkyl-derivate der Rosaniline sind im folgenden Abschnitte beschrieben.

Verwendung des Fuchsin. — Die größten Mengen dieses außerordentlich schönen, jedoch ziemlich unbeständigen Farbstoffes dienen direct zum Färben von Gespinnstfasern, sowie von Leder, Holz, Papier zc.; ein Theil wird in andere Farbstoffe umgewandelt (s. Alkyl-derivate des Rosanilins).

Bezüglich aller Einzelheiten der Verwendung des Fuchsin zum Färben sei auf den Artikel „Färberei“ verwiesen. Hier möge erwähnt werden, daß dieser Farbstoff von der thierischen Faser (Seide, Wolle) direct und sehr leicht, von der vegetabilischen (Baumwolle) dagegen nur mit Hilfe von Weizen fixirt wird.

Von der starken Färbekraft des Fuchsin und zugleich von der außerordentlichen Anziehung, welche Seide auf den gelösten Farbstoff ausübt, geben folgende Beobachtungen eine Vorstellung: 1 mg Fuchsin ertheilt 1 l Wasser eine tief carmoisirthe Färbung; ein mit schwacher Essigsäure befeuchteter Seidenbüschel wird sofort in dieser Lösung roth. Selbst 1 mg Fuchsin, in 25 l Wasser gelöst, macht sich durch die rothe Farbe bemerklich; ein Seidenfaden nimmt nach $\frac{1}{4}$ stündiger Berührung eine lichtrothe Färbung an. Eine Flüssigkeit, welche auf 100 l 1 mg Fuchsin (also 100 Millionen Th. Wasser auf 1 Th. des Farbstoffes) enthält, erscheint in einer Schicht vom $\frac{1}{2}$ m Dike schwach roth.

Daß mißbräuchlicher Weise Fuchsin zum Färben von Wein benutzt wird, ist bekannt; man kann leicht in solchem Weine den künstlichen Farbstoff nachweisen (z. B. durch Ausschütteln der zuvor auf $\frac{1}{4}$ seines Volums eingedampften Flüssigkeit mit Aether und Abdunsten des letzteren nach Einlegen von Wolle oder Seide, welche sich bei Gegenwart von Fuchsin roth färben).

Production von Fuchsin. — Man schätzte die im Jahre 1881 erzeugte Menge Fuchsin auf 750 000 kg ¹⁾,

¹⁾ Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer, produciren allein jährlich gegen 100,000 kg Fuchsin.

was etwa einem Werth von 11 Millionen Mark entspricht (den Preis von 1 kg Fuchsin = 15 Mk. gerechnet; im Jahre 1866 kostete das Kilogramm noch 1200 Mk.). Erwägt man, daß aus 100 Th. Theer nur etwa 1 Th. Fuchsin zu gewinnen ist, und daß diese Menge Theer ungefähr 2000 Th. Steinkohle entspricht, so sieht man, welche ungeheure Quantitäten Rohstoff zur Erzeugung dieses Anilinfarbstoffes erforderlich sind. — Deutschland ist hierbei am stärksten theilhaftig. Die hervorragendsten Etablissements ¹⁾, in welchen Fuchsin (nebst anderen Anilinfarbstoffen) bereitet wird, sind die Badische Anilin- und Sodafabrik (Ludwigshafen und Stuttgart), die Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning (Höchst), die Farbenfabriken, vormals Fr. Bayer (Elberfeld), die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (Kummelsburg), Kalle u. Co. (Biebrich) u. a. m. — In mehreren dieser Fabriken (z. B. in den zwei erstgenannten) hat sich das Nitrobenzolverfahren eingebürgert.

Rosanilinsulfonsäuren, Säureruchsin (Säurerubin). — Wie oben erwähnt, wird Rosanilin, resp. ein Salz desselben, durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in Sulfonsäuren des Rosanilins verwandelt, welche, gleich dem Fuchsin selbst, starkes Färbvermögen besitzen und vor diesem den Vorzug größerer Beständigkeit gegen Säuren (saure Mordants z. B.) haben. Das in den Handel gebrachte Fuchsin S. besteht aus den Natriumsalzen verschiedener (Mono-, Di- und Tri-) Sulfonsäuren des Rosanilins, welche bislang nicht von einander getrennt worden sind.

Nach der Vorschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik ²⁾ werden 10 kg Rosanilin mit 40 kg rauchender Schwefelsäure (mit 20 Proc. SO_3) auf 120 bis 140° längere Zeit erhitzt; aus dem in viel Wasser gelösten Product wird durch Zusatz von Kalk Gips gefällt, das Filtrat mit Sodalösung behandelt, um so das Natriumsalz der Rosanilinsulfonsäuren in Lösung zu erhalten, welche, eingedampft, das feste Salz liefert.

E. Jacobsen ³⁾ hat sich die Sulfonirung des Fuchsin mittelst Chlorsulfonsäure (Sulfurylchlorid), $\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{array} \right.$ patentiren lassen; die Reaction vollzieht sich unter Entwicklung von Salzsäuregas größtentheils in der Kälte. —

Da das Arbeiten mit stark rauchender Schwefelsäure lästig ist, so hat man die gewöhnliche (concentrirte) Schwefelsäure mit wasserentziehenden Mitteln, Metaphosphorsäure ⁴⁾ oder pyroschwefelsaurem Natrium ⁵⁾, versetzt und erhitzt mit solchen Gemischen das Rosanilin, resp. Fuchsin, auf 120°. — Die Beendigung des Sulfonirungsprocesses wird in allen Fällen daran erkannt, daß sich eine Probe des Productes in alkalischem Wasser klar mit gelber Farbe löst (Abwesenheit freien Rosanilins).

¹⁾ Eine Zusammenstellung der wichtigeren deutschen, englischen, französischen zc. Fabriken findet sich bei Schulz, Chemie des Steinkohlentheers (Erste Aufl.) S. 1038 ff.

²⁾ D. R. P. Nr. 2096 (1877).

³⁾ D. R. P. Nr. 8764 (1879).

⁴⁾ Kalle u. Co. D. R. P. Nr. 51136 (1882).

⁵⁾ Bad. Anilin- und Sodafabrik; D. R. P. Nr. 46397 (1881).

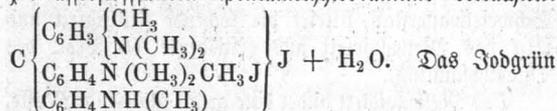
Nur die sauren Salze der Rosanilinsulfonsäuren, resp. diese selbst, sind Farbstoffe, daher man beim Färben mit Säurefuchsin die Bäder mit Schwefelsäure oder saurem schwefelsaurem Natrium versetzt. Auch im Gemisch mit anderen säureechten Farbstoffen (z. B. Echgelb, Orange, Lichtgrün) wird Fuchsin S. zur Erzeugung mancher Modifarben angewandt.

Alkylderivate des Rosanilins und Pararos-anilins.

Wie oben (S. 943) angedeutet wurde, lassen sich Wasserstoffatome der Rosaniline durch Methyl vertreten. Direct, nämlich durch Einwirkung der Halogenalkyle (Echlor- oder Jodmethyl etc.) auf die Farbbasen, sollten nach der früheren Annahme nur 3 At. Amidwasserstoff verdrängt werden; jedoch ist diese Angabe berichtigt worden. Auch auf indirectem Wege, durch Oxydation von methylirtem Anilin z. B., gelingt die Gewinnung von Abkömmlingen des Pararos-anilins, resp. Rosanilins, welche mehr als 3 Methylradicale enthalten. Je nach der Zahl und der Art der eingeführten Radicale entstehen aus den Rosanilinen verschiedene Farbstoffe, durch Eintritt von Methyl violette, bezw. grüne, durch Einführung von Phenyl blaue von wechselnden Nuancen. — Während das Anilinblau und das sogenannte Methylviolett noch in großem Maßstabe dargestellt werden, ist das Methylgrün durch das Bittermandelölgrün (s. w. u.) nahezu verdrängt worden.

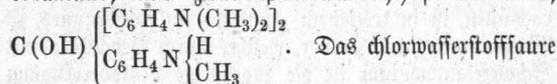
Methylderivate der Rosaniline. — Hofmann's Violett¹⁾. — Unter diesem Namen sowie unter den Bezeichnungen: Jodviolett, Dahlia, kamen seit dem Jahre 1863 Farbstoffe in den Handel, welche durch Behandeln von Rosanilin mit Jodmethyl (auch Jodäthyl erzeugt, als Trimethyl- (resp. Triäthyl-) Rosanilinsalze betrachtet wurden. Die Methylverbindungen färben mehr röthlich-, die Methylderivate mehr bläulichviolett. — Obwohl diese Farbstoffe jetzt das technische Interesse, welches sie früher beanspruchten, nicht mehr besitzen, soll ihre Gewinnung doch kurz besprochen werden. — Rosanilin wird mit dem gleichen Gewichte oder auch mehr Jodmethyl und Methylalkohol, sowie zweckmäßig mit Natrium im Autoclaven mittelst Wasserdampf erhitzt; die nach Beendigung der Reaction abgesetzene Farbbase wird, nach Abdestilliren des Holzgeistes und überschüssigen Jodmethyls, ausgewaschen und in Salzsäure (oder Essigsäure) gelöst, um durch Eindampfen den Farbstoff zu liefern. Aus der alkalischen Mutterlauge kann das Jod wieder gewonnen werden. Wird mehr Jodmethyl (Jodäthyl) angewandt, als Rosanilin, so erhält man einen bläulichvioletten, bei Anwendung von weniger Jodür einen röthlichvioletten Farbstoff. — Diese verschiedenen Nuancen kommen den verschiedenen methylirten (resp. äthylirten) Rosanilinen zu. — Durch weitere Einwirkung von Jodmethyl oder Chlormethyl auf Hofmann's Methylviolett entsteht ein früher sehr geschätzter grüner Farbstoff: das sogenannte

Jodgrün¹⁾, welches in der Regel durch Erhitzen von essigsaurem Rosanilin mit überschüssigem (mindestens dem doppelten Gewichte) Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung auf 120° (im Autoclaven) bereitet wurde. Da das hierbei primär entstehende Jodviolett nicht völlig in Grün übergeht, so muß es beseitigt werden. Ist Jodmethyl zu seiner Darstellung angewandt, so bildet sich das Jodür, welchem die Zusammenfassung $C_{26}H_{33}N_3OJ_2$ zugeschrieben wird; um von dessen Beziehungen zum Rosanilin Rechenschaft zu geben, kann man dasselbe als das mit 1 Mol. Wasser krystallisirte Jodmethylat des jodwasserstoffsauren Pentamethylrosanilins betrachten:



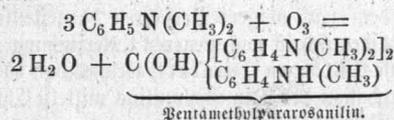
oder Nachtgrün kam, bevor es durch andere Farbstoffe verdrängt wurde, in Gestalt eines Chlorzinkdoppelsalzes oder auch eines pikrinsauren Salzes in den Handel.

Methylviolett. — Die diesem schönen und geschätzten Farbstoffe zu Grunde liegende Base ist nach den neueren Forschungen²⁾ ein Abkömmling des Pararos-anilins, und zwar Pentamethylpararos-anilin,



Salz desselben ist das Methylviolett des Handels.

Man gewinnt letzteres durch gemäßigte Oxydation des Dimethylanilins (S. 943), von welchem 3 Mol. an der Reaction Theil nehmen. Man muß hierbei annehmen, daß eins der mit Stickstoff verbundenen Methylene losgelöst und vielleicht zu Formaldehyd oxydirt wird, welches letzterer die Vereinigung der Complexe zu Pentamethylpararos-anilin bewirkt. In eine Gleichung zusammengefaßt, läßt sich dieser Proceß folgendermaßen formuliren:



Daß Methyl aus dem Dimethylanilin losgelöst und durch Wasserstoff ersetzt wird, ergibt sich aus der secundären Bildung von Anilin bei der Oxydation des Dimethylanilins.

Die ersten Versuche, aus letzterem auf solche Weise einen Farbstoff zu gewinnen, rühren von Lauth³⁾ her. Erst 5 Jahre später wurde von ihm und Hardy⁴⁾ ein technisches Verfahren mit Erfolg ausgearbeitet, aus welchem allmählig das heute übliche hervorgegangen ist. Statt der zuerst benutzten Oxydationsmittel: Zinn- oder Quecksilberchlorid, sowie des chlorfauren Kaliums bedient man sich jetzt der Kupferoxydsalze. Eine Eigenthümlichkeit der verschiedenen Vorschriften zur Herstellung des Methylvioletts besteht darin, daß die Oxydation bei

¹⁾ Vergl. namentlich Hofmann u. Girard, Ber. chem. Ges. 2, 441; ferner das. 6, 965.

²⁾ Vergl. namentlich E. u. O. Fischer, Ann. Chem. 194, 295 ff.

³⁾ Mon. scient. 1861, 336.

⁴⁾ Französ. Patente vom August u. December 1866.

¹⁾ Polyt. Journ. 172, 306; erstes englisches Patent vom 22. Mai 1863; vergl. E. Kopp, Journ. prakt. Chem. 82, 461.

mäßiger Temperatur langsam sich vollziehen muß. Von den zahlreichen Anweisungen, Dimethylanilin zu Violett zu oxydiren, sei folgende bewährte herausgegriffen: Zu einer Lösung von 40 kg Kupfervitriol in möglichst wenig Wasser setzt man 200 kg fein gepulvertes Salz und 100 kg feinen Sand, worauf 100 kg Dimethylanilin und 40 kg Essigsäure (von 50 Proc.) zugefügt werden.

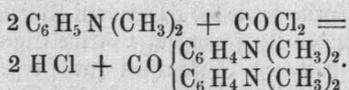
Aus diesem Gemische geformte Brote erhitzt man 10 Stunden lang auf circa 60°, wobei sich die Reaction vollzieht. Durch Berrühren des Productes mit 4000 l kaltem Wasser wird das Salz gelöst; den abgetriebenen rohen Farbstoff behandelt man in heißem Wasser mit Schwefelwasserstoff, filtrirt die kochende Flüssigkeit und salzt das Methylviolett aus (Ausbeute 75 Proc. des Dimethylanilins).

Das Methylviolett bildet eine grüne glänzende Masse, welche sich in heißem Wasser mit intensiv violetter Farbe fast vollständig löst. Seide und Wolle lassen sich damit direct, Baumwolle in gebeiztem Zustande färben (s. Art. Färberei). Der Werth dieses Methylvioletts wird durch eine Probefärbung ermittelt, welche man nach gleichen Regeln ausführt, wie die mit Fuchsin (vergl. S. 965). — Die Base des Methylvioletts, also Pentamethylpararosanilin, ist in trockenem Zustande ein rothbraunes, in Wasser unlösliches Pulver, welches durch Behandeln mit Schwefelammonium in die zugehörige Leukoverbindung (farblose, gegen 73° schmelzende Blättchen) übergeht. — Das Methylviolett dient nicht nur direct zum Färben, sondern ferner zur Gewinnung anderer Farbstoffe; Chlormethyl führt dasselbe in Methylgrün, Benzylchlorid in ein schönes Veilchenblau über (s. w. u.).

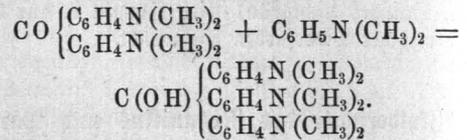
Auch die Sulfonirung des Methylvioletts wird in technischem Maßstabe ähnlich, wie die des Fuchsin, ausgeführt; das Natriumsalz der mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure gewonnenen Sulfonsäuren des Methylvioletts kommt als Violett S. (Säureviolett) in den Handel.

Mit dem nach obigem Verfahren dargestellten Methylviolett identisch ist nach neueren Untersuchungen¹⁾ das sogenannte Chloranilviolett, welches von Greiff²⁾ durch Oxydation des Dimethylanilins mittelst Chloranils (s. unter Derivaten des Chinons w. u.) dargestellt wurde, auch technisch (in den höchsten Farbwerken) bereitet worden ist.

Dem Methylviolett nahe steht der Farbstoff, welcher aus Dimethylanilin mittelst Chlorkohlenoxyd (COCl₂) erzeugt wird³⁾. Die Wechselwirkung zwischen diesen beiden Körpern besteht zunächst darin, daß aus 2 Mol. des ersteren und 1 Mol. COCl₂ unter Austritt von 2 Mol. Salzsäure das Tetramethylbiamidobenzophenon entsteht⁴⁾ gemäß der Gleichung:



Wird dies Product mit Dimethylanilin und Chlorkohlenoxyd oder Dreifach-Chlorphosphor zusammengebracht, so bewirken letztere eine Condensation jenes Ketons und des Dimethylanilins zu einem Methylviolett, vermuthlich nach folgender Gleichung:



Nach dieser Auffassung entsteht hierbei Hexamethylpararosanilin (resp. dessen salzsaures Salz). Im Großen verfährt man so, daß 10 kg Tetramethylbiamidobenzophenon, mit 25 kg Dimethylanilin vermischt, allmählig und unter Umrühren mit 4 kg Chlorkohlenoxyd, welche in 10 kg Toluol gelöst sind, zusammengebracht werden. Aus der krystallinisch erstarrten Schmelze wird das Toluol aus dem alkalisirten Rückstande des Dimethylanilins mit Wasser abdestillirt, sodann die ausgewaschene Farbbase in verdünnter heißer Salzsäure gelöst und durch Kochsalz der Farbstoff, d. i. salzsaures Hexamethylpararosanilin, abgeschieden (bei langsamem Erkalten in schönen Krystallen). Die Nüance desselben kommt der des Benzylvioletts 5 B am nächsten.

Welcher Ausdehnung die obige Reaction fähig ist, welche Menge verschiedener, einander ähnlicher Farbstoffe man durch Variiren derselben darstellen kann, lehrt die Erwägung, daß man statt Dimethylanilin die entsprechenden Aethyl-, Benzyl- u. c. Derivate des Anilins, sowie Dimethyltoluidine, Dimethylnaphtylamine u. c. anwenden kann, ferner daß das Tetramethylbiamidobenzophenon mit vielen anderen Basen (primären und secundären) condensirt werden kann. Auf solche Weise entstehen außer violetten, auch blaue, sowie grüne Farbstoffe, welche in der citirten Patentbeschreibung aufgeführt sind¹⁾. Ein gelber Farbstoff, Auramin, wird aus Tetramethylbiamidobenzophenon durch Einwirkung von Ammoniak bereitet²⁾.

Noch eines anderen Weges, ein Methylviolett aus Dimethylanilin herzustellen, sei gedacht; nämlich durch Einwirkung³⁾ von Perchlormethylmercaptan, CCl₃SCl, auf letzteres. Man bringt zu Dimethylanilin (25 Th.), welches mit kohlensaurem Kalk (8 Th.) in einem Kessel mit Rührwerk vermischt ist, unter Abkühlung das Mercaptan (11 Th.) und erwärmt allmählig auf 80°. Die kupferglänzende Schmelze giebt an Wasser krystallisirendes Methylviott, d. i. salzsaures Hexamethylpararosanilin, ab. — Statt des Dimethylanilins können die verschiedensten tertiären Amine angewandt werden.

Benzylviolette⁴⁾ werden aus dem Methylviolett (S. 970) mittelst Benzylchlorids gewonnen. Man diger-

¹⁾ D. Fischer u. Germann, Ber. chem. Ges. 16, 710.

²⁾ Daj. 12, 1610; auch D. R. P. Nr. 8251 u. 11811 (1879).

³⁾ D. R. P. Nr. 27789 (Bad. Anilin- und Sodafabrik), vergl. Jahresber. d. chem. Technologie 1884, S. 524. Bezüglich eines neueren Verfahrens s. Ber. chem. Ges. 18, Ref. S. 6.

⁴⁾ Michler, Ber. chem. Ges. 9, 716.

¹⁾ Auf ein anderes Patent (D. R. P. Nr. 27032), in welchem die Gewinnung von Leukobasen der Rosanilinderivate aus Tetramethylbiamidobenzophenon beschrieben ist, sei kurz verwiesen (vergl. Jahresbericht der chem. Technologie 1884, S. 528).

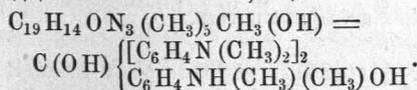
²⁾ D. R. P. Nr. 29060.

³⁾ Patent der Farbenfabr., vorm. Bayer, D. R. P. Nr. 32829 (1885).

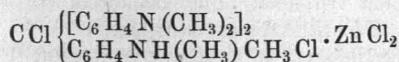
⁴⁾ Lauth u. Grimaux nach Wurk, Progrès de l'industrie, p. 91.

riert in einem mit Rückflußkühler versehenen Kessel 200 Th. Methylviolett und ebenso viel Weingeist mit 100 Th. Benzylchlorid unter Zusatz von Soda mehrere Stunden lang auf 80°. Das nach Beendigung der Reaction mit Salzsäure angesäuerte Product wird mit Wasser ausgekocht, von einem Harze filtrirt, und aus der Lösung das Benzylviolett ausgefalsen. Die Bildung des letzteren scheint darin zu bestehen, daß an Stelle eines oder mehrerer Methyle des Methylvioletts (welche als Chlormethyl abgeschieden werden) Benzyl tritt. Je mehr Benzylchlorid und je höhere Temperatur angewandt werden, desto bläuerer Nuance haben die erzielten Farbstoffe, welche als Violet 5 B und 6 B in den Handel kommen.

Methylgrün oder Lichtgrün, durch Einwirkung von Chlormethyl auf Methylviolett bei Gegenwart von Alkali entstehend, ist ein dem Jodgrün (S. 970) analog zusammengesetzter Farbstoff. Die ihm zu Grunde liegende Base wird als Methyllummoniumoxydhydrat des Pentamethylpararosanilins betrachtet¹⁾:



Das Handelsproduct ist das Doppelsalz von Chlorzink und der chlorwasserstoffsauren Verbindung jener Base: goldglänzende, grüne Blättchen, in Wasser leicht löslich. Seine Zusammensetzung läßt sich wahrscheinlich durch die Formel:



ausdrücken.

Zur Gewinnung des Methylgrüns wird Methylviolett in Methylalkohol gelöst; zu der mit Natronlauge versetzten, abgekühlten Lösung leitet man in einem Autoclaven die nöthige Menge Chlormethyl und erhitzt das Gemisch eine Stunde lang auf etwa 95°, wobei der Druck im Autoclaven auf 5 Atm. steigt. Aus dem zuvor abgekühlten Producte scheidet man zunächst mit Natronlauge unverändertes Methylviolett ab und fälszt den Farbstoff aus dem angesäuerten und mit Chlorzink versetzten Filtrate aus. — Die Bereitung des nämlichen Productes aus Methylviolett und Salpetersäure-Methyläther²⁾ ist wegen der Gefahr, welche die Handhabung des letzteren mit sich bringt, aufgegeben.

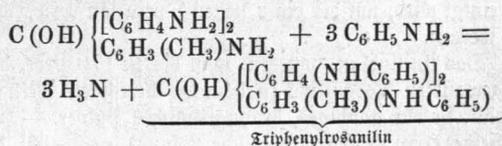
Das Methylgrün ist kein sonderlich beständiger Farbstoff; bei 100° zerfällt dasselbe in Chlormethyl, Chlorzink und Methylviolett; ein Umstand, welcher das Ausfärben der Stoffe in kochenden Bädern unmöglich macht. Auch gegen Seife und Säuren zeigt es geringe Haltbarkeit, so daß es durch das solidere Bittermandelölgrün (s. d.) mehr und mehr verdrängt wird.

Methylderivate der Rosaniline sind heutzutage ohne Bedeutung; ihrer Darstellung in früherer Zeit durch Behandeln von Rosanilin mit Jodäthyl wurde oben (S. 956) kurz gedacht.

Phenylderivate der Rosaniline. — Die wichtigsten, zu dieser Classe von Körpern gehörenden Farbstoffe sind das Anilinblau und das Diphenylaminblau nebst ihren Abkömmlingen. Das erstere geht aus dem Rosanilin durch directe Einführung von Phenyl (Phenylirung) hervor, das letztere durch passende Umwandlung von Diphenylamin. Diese beiden Wege entsprechen den Methoden der Gewinnung von methyilirten Rosanilinen.

Anilinblau. — Zur Darstellung dieses schönen Farbstoffes wird Rosanilin oder ein Salz desselben mit Anilin erhitzt; die Reinheit des letzteren, sowie die des Rosanilins vorausgesetzt, erhält man Phenylderivate dieser Base und zwar, je nach der Menge des Anilins, der Höhe der Temperatur, der Dauer der Einwirkung: Mono-, Di- oder Triphenylrosanilin, resp. ein Gemenge derselben. Die Nuance des Farbstoffes hängt von dessen Zusammensetzung ab; die weniger Phenyl enthaltenden Körper haben eine mehr oder minder röthliche Färbung; Triphenylrosanilin ist ein reines Blau mit einem Stich ins Grüne. Man unterscheidet dem entsprechend Rothstichblau und Grünstichblau (die Handelsbezeichnungen sind: Anilinblau R, 2 R und Anilinblau B — 6 B).

Das erste technische Verfahren der Bereitung von Anilinblau (damals, 1860, bleu imperial oder bleu de Lyon genannt) ist von Girard und de Laire¹⁾ angegeben und wurde in der Folge nicht wesentlich modificirt. A. W. Hofmann²⁾ verdankt man die Aufklärung des Processes der Einwirkung von Anilin auf Rosanilin. Aus letzterem werden successive 1, 2 und 3 Mol. Amid als Ammoniak eliminirt und durch Anilid, (NHC₆H₅), ersetzt, so daß als Endproduct Triphenylrosanilin entsteht. Geht man von der heutigen Auffassung des Rosanilins aus, so wird die Bildung des Triphenylrosanilins durch folgende Gleichung erläutert:



Darstellung von Grünstichblau (Triphenylrosanilin). — Als Materialien dienen möglichst reines Rosanilin (am besten aus Fuchsin, welches nach dem Nitrobenzolverfahren gewonnen ist) und technisch reines Anilin; ferner muß eine organische Säure zugesetzt werden, am besten Benzoes- oder Salicylsäure, auch Essigsäure, Delsäure u. a. Die zweckmäßig anzuwendenden Mengen der Säure sind empirisch festgestellt; eine Erklärung ihrer Wirkung fehlt bislang. Von Anilin wird ein großer Ueberschuß erfordert.

Nach den neuesten Mittheilungen (von C. E.³⁾ werden in einem gußeisernen (emailirten oder ausge-

¹⁾ Polyt. Journ. 162, 297; bezüglich der Literatur f. Volley-Kopp, Anhang S. 15.

²⁾ Zeitfchr. f. Chem. 1863, 437; Ann. Chem. 132, 160.

³⁾ Polyt. Journ. 230, 162, 241, 342. Nach anderen Vorschriften wird weniger Anilin gebraucht.

¹⁾ Bezügl. dieser Auffassung vergl. A. W. Hofmann, Ber. Chem. Ges. 6, 363; E. u. O. Fischer, das. 12, 2350 ff.

²⁾ Lauth u. Baubigny, Ber. Chem. Ges. 6, 825.

bleiten) Kessel von etwa 500 l Inhalt die Materialien nach folgenden Verhältnissen zusammengebracht: 25 kg Rosanilin, 250 kg Anilin, 3 kg Benzoesäure. Der Deckel des Kessels enthält Oeffnungen für einen Rührer, Thermometer, für ein Abzugsrohr der Dämpfe, welche, je nach Wunsch, zu einem auf- oder abwärts gerichteten Kühler geleitet werden können, endlich zwei Oeffnungen, deren eine mit einer Druckpumpe communicirt, während durch die andere ein Rohr bis auf den Boden des Kessels geht. Zweck dieser Vorrichtung ist, den Inhalt desselben in die Fällungsgefäße zu pressen.

Man erhitzt den Kessel nach Eintragen der Materialien, von denen $\frac{1}{2}$ kg Benzoesäure zurückbehalten wird, unter Umrühren auf 180° , dann trägt man die letztere ein, wobei die Entwicklung von Ammoniak sich sehr verstärkt. Für Condensation der Anilindämpfe ist natürlich Sorge zu tragen. Proben, welche man nach etwa achsstündigem Erhitzen von Zeit zu Zeit herausnimmt, in alkoholischer Salzsäure oder essigsäurehaltigem Weingeist auf einem Porzellanteller löst und mit einer ebenso behandelten Probe einer normalen Schmelze vergleicht, lassen das Ende der Reaction erkennen. Die noch warme Lösung des Farbstoffes in Anilin wird nun in eine ausgebleichte Fällungsbütte gedrückt, welche mit so viel Salzsäure beschickt ist, daß das noch vorhandene Anilin, dessen Menge man aus der des übergegangenen berechnet, sowie das Triphenylrosanilin in ihre salzsauren Verbindungen übergeführt werden. Der Farbstoff (salzsaures Triphenylrosanilin) scheidet sich, als in Wasser nahezu unlöslich, auf der Oberfläche ab. Auf die Reinigung desselben wird viel Werth gelegt; nach dem Filtriren und Abpressen wird er nochmals mit verdünnter Salzsäure digerirt, ausgewaschen und zuletzt auf Blechen in Trockenstuben bei 60° getrocknet. Aus den Mutterlauge wird durch Zusatz von Kalkmilch Anilin abgetrieben, welches durch Destillation isolirt und mit dem während des Schmelzprocesses abdestillirten vereinigt wird, um bei einer neuen Operation verwertht zu werden.

Das Anilinblau, von dem man bis zu 170 Proc. des angewandten Rosanilins (nahezu die berechnete Menge) erhält, ist ein staubiges, braungrünliches Pulver. — Hat dasselbe (resp. dessen alkoholische Lösung) noch nicht die rein blaue Nuance, enthält es also noch violette Farbstoffe, so wird es durch Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure von diesen befreit. Auf diese oder ähnliche Weise läßt sich das gereinigte Blau oder das Lichtblau (bleu lumière) darstellen.

Auf die Mittheilung der verschiedenen Recepte zur Bereitung von verschiedenen Anilinblaus (B — 6 B), Lichtblaus für Wolle oder Seide zc. kann hier verzichtet werden¹⁾.

Die Bereitung von Rothstichblau unterscheidet sich von der des Grünstichblaus (s. o.) dadurch, daß Fuchsin, nicht dessen Base, und daß zur Phenylirung viel weniger Anilin angewandt wird, ferner daß man keine freie organische Säure, sondern ein Salz, meist essigsäures Natrium, zusetzt. Die eigentliche Operation

ist sonst die nämliche wie oben. — Zur Gewinnung eines Rothblaus in kleinerem Maßstabe werden z. B. 5 kg Fuchsin mit 8 kg Anilin und 2 kg essigsäurem Natrium 2 Stunden auf 175° erhitzt, und aus der Schmelze der Farbstoff mittelst 12 kg Salzsäure (von 32 Proc.) und 3 kg Wasser abgetrieben. Derselbe ist ein Gemenge von salzsaurem Mono- und Diphenylrosanilin.

Man bezeichnet das Anilinblau wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser als spirituslösliches Blau, auch zum Unterschiede von dem daraus mit Schwefelsäure hervorgehenden wasserlöslichen Blau (s. u.). Das Färben mit ersterem ist in Folge davon, daß Weingeist als Lösungsmittel dienen muß, erschwert (bezüglich der Details s. Art. Färberei). Zur Bestimmung der Güte eines Anilinblaus macht man eine Ausfärbung derart, daß 1 l Wasser, dem 1 cem concentrirte Schwefelsäure zugesetzt ist, mit 6 cem einer Lösung von 0,1 g Farbstoff in 100 cem Alkohol vermischt wird, nachdem zuvor 5 g Wolle eingebracht sind. Letztere muß schnell und stark ausgefärbt werden.

Wasserlösliches Blau oder Alkaliblau. — Man bezeichnet damit Salze von Sulfonsäuren des Triphenylrosanilins; vorzugsweise werden die Mono- und die Disulfonsäure desselben technisch dargestellt. Welche Wasserstoffatome des Triphenylrosanilins bei der Sulfonirung durch Sulfoxyl, SO_2OH , ersetzt werden, ist noch nicht bestimmt. Das Behandeln des Anilinblaus mit Schwefelsäure hat den Zweck, daraus Farbstoffe zu bereiten, welche in Wasser löslich sind¹⁾.

Triphenylrosanilinmonosulfonsäure wird durch Auflösen von 1 Th. Anilinblau in 5 Th. concentrirter Schwefelsäure und durch Erwärmen der mit weiteren 4 bis 5 Th. derselben oder schwach rauchender Schwefelsäure versetzten Lösung auf 45° bereitet. Durch Eingießen des Productes in viel Wasser scheidet sich die Sulfonsäure als blaues, in Wasser unlösliches Pulver ab, welches, ausgewaschen und abgepreßt, mit der nöthigen Menge Soda in Lösung gebracht wird. Durch Eindampfen oder Ausfalten erhält man das sogenannte Alkaliblau oder lösliche Blau. Das bei 50° getrocknete Salz wird fein gemahlen in den Handel gebracht. Dasselbe soll sich in 5 Th. Wasser klar lösen. Seinen Werth stellt man durch Probefärbungen fest, wobei zu berücksichtigen ist, daß der Farbstoff auf Wolle wie Seide erst in einem sauren Bade zu voller Entwicklung gelangt (s. Art. Färberei).

Die Triphenylrosanilindisulfonsäure bereitet man in der Technik durch mehrstündiges Erhitzen von Anilinblau mit 4 Th. Schwefelsäure auf 100° ; sie wird durch Wasser abgetrieben und mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, da sie in reinem Wasser löslich ist. Ihr Ammoniumsalz kommt als Wasserblau in den Handel. — Die Nuancen der verschiedenen Alkaliblaus hängen wesentlich von der Qualität des angewandten Anilinblaus ab. Die höher sulfonirten

¹⁾ Das erste Patent auf Herstellung löslichen Blaus wurde von Nicholson (i. J. 1862) genommen. Nach ihm wird der Farbstoff zuweilen Nicholsonblau genannt.

¹⁾ Vergl. Schulz, a. a. O. S. 702 ff.

Derivate des Triphenylrosanilins, welche mittelst rauchender Schwefelsäure in der Hitze erhalten sind, haben als Farbstoffe geringe oder keine Bedeutung.

Diphenylaminblau. — Dieser Farbstoff steht zum Anilinblau in ähnlichem chemischen Verhältnisse, wie das Methylviolett zu Hofmann's Violett, sowohl hinsichtlich des Weges, welcher zu denselben führt, als auch in Bezug auf die chemische Constitution; denn Diphenylaminblau, sowie Methylviolett sind Derivate des Pararosanilins.

Das Diphenylaminblau entsteht aus reinem Diphenylamin (S. 947) durch geeignete Behandlung mit Oxalsäure, sowie mit anderen organischen Säuren (Weinsäure, Citronensäure). Aus einem Gemenge von Diphenylamin und den homologen Phenyltolyl- und Ditolylaminen (wie ein solches durch Einwirkung von salzsaurem Kohanilin auf Kohanilin erzeugt wird) bildet sich durch Oxidation ebenfalls ein blauer Farbstoff, welcher muthmaßlich dem auf obige Weise dargestellten Diphenylaminblau homolog ist. Die Unlöslichkeit dieser Farbstoffe in Wasser beschränkte ihre Anwendung ganz wesentlich; durch Herstellung ihrer Sulfonsäuren ist dieser Uebelstand gehoben worden. — Außer Diphenylamin dienen auch Alkylderivate desselben zur Gewinnung von Farbstoffen (s. d.).

Diphenylaminblau aus reinem Diphenylamin¹⁾ wird durch Erhitzen des letzteren (28 kg) mit ebenso viel Oxalsäure in einem emailirten Kessel auf 130° bereitet; zur Beschleunigung der Reaction setzt man wohl Chlorzink zu, oder leitet Salzsäuregas in das Gemisch. Zur Erklärung der Bildung des Farbstoffes, welchen man als Triphenylparosanilin auffassen darf, kann man annehmen, daß die aus Oxalsäure nascirende Ameisensäure das Diphenylamin theilweise in Formyldiphenylamin umwandelt und letzteres mit 2 Mol. des Amins reagirt. — Das Product wird in geeigneten Extractionsapparaten mit einem Gemisch von Benzol und Alkohol digerirt, wodurch man den Farbstoff als feines Pulver erhält, während Nebenproducte in Lösung gehen. Durch Behandeln des letzteren mit alkoholischem Natron und Lösen der abgeschiedenen Farbbase in Essigsäure oder Salzsäure gewinnt man den gereinigten Farbstoff als krystallinische, bronzefarbige Masse. Derselbe dient entweder zum Färben von Seide oder wird zuvor mittelst Schwefelsäure wasserlöslich gemacht.

Diphenylaminblau aus rohem Diphenylamin²⁾ wird durch Behandeln des letzteren mit Hexachloräthan, C₂Cl₆, zuerst bei 140°, dann bei 180° gewonnen; die reichliche, gleichmäßige Bildung von Perchloräthylen, C₂Cl₄, während des Processes weist darauf hin, daß das frei werdende Chlor die Condensation mehrerer Moleküle Diphenylamin zu dem Farbstoffe bewirkt. Wahrscheinlich besteht dieser aus einem Gemenge von verschiedenen Basen, zu welchen das dem Diphenylrosanilin isomere Diphenyltolylparosanilin gehört. — Ähnliche oder dieselben Producte entstehen durch Oxidation des rohen Diphenylamins mit salpeter-

saurem Kupferoxyd oder Kupferchlorid. — Das auf solche Weise gewonnene, zuvor umständlich gereinigte spirituslösliche Diphenylaminblau wird zu gleichen Zwecken, wie das nach obigem Verfahren bereitete, verwendet.

Sulfonsäuren des Diphenylaminblaus werden theils durch Behandeln des letzteren mit concentrirter Schwefelsäure bereitet, theils dadurch gewonnen, daß zuerst das Diphenylamin sulfonirt und dann mit Oxalsäure in den Farbstoff umgewandelt wird, oder auch daß Oxalsäure und Schwefelsäure gleichzeitig auf Diphenylamin einwirken.

Nach der Menge der Schwefelsäure, der Dauer und der Temperatur der Einwirkung entstehen Producte verschiedener Nüancen, welche nach Wunsch zu gewinnen, Sache der Erfahrung ist.

Folgendes Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen Blaus empfiehlt sich durch Einfachheit: 2 Th. Diphenylamin werden mit 4 bis 6 Th. Oxalsäure und 1 Th. Schwefelsäure 20 Stunden lang auf 130° erhitzt; nachdem durch Neutralisation des in siedendem Wasser gelösten Productes mit Ammoniak unangegriffenes Diphenylamin abgeschieden ist, fällt man mit Schwefelsäure die Sulfonsäure des Diphenylaminblaus und verwandelt sie mit Ammoniak oder Soda in ihr Ammonium- resp. Natriumsalz, welche zum Färben von Seide und Wolle dienen.

Farbstoffe aus Methyl- und Benzyl-diphenylamin. — Die Constitution solcher, durch Oxidation, resp. mittelst Oxalsäure aus den eben genannten Basen dargestellten Farbstoffe ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Wahrscheinlich stehen auch sie in naher Beziehung zum Pararosanilin.

Methyl-diphenylaminblau wird durch allmähliges Erhitzen von Methyl-diphenylamin (2 Th.) mit Chloranil (1 Th.), zuletzt auf 120 bis 130° bereitet¹⁾; aus der gepulverten Schmelze nimmt concentrirte Salzsäure das überschüssige Methyl-diphenylamin fort, während der Farbstoff zurückbleibt, welcher durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt wird. — Nach einer früheren Vorschrift²⁾ erhitzt man das Methyl-diphenylamin mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht Oxalsäure auf 120°. — Das auf die eine oder andere Weise erzeugte Blau ist in Wasser unlöslich, in alkoholischer Lösung färbt es Seide und Wolle reiner blau, als das Anilinblau. — Die daraus mittelst Schwefelsäure erzeugten Sulfonsäuren haben eine weniger reine Nüance. — Schöne, rein blaue Farbstoffe entstehen auf gleiche Weise aus Aethyl-diphenylamin, wie aus der Methylverbindung, sie haben sich aber in der Technik nicht eingebürgert.

Benzyl-diphenylamin (S. 948) liefert, passend oxydirt, grüne Farbstoffe³⁾; diese Umwandlung geschieht

¹⁾ D. R. P. Nr. 8251 (1879) (Meister, Lucius und Brüning).

²⁾ Girard, Ber. chem. Ges. 9, 641.

³⁾ D. R. P. Nr. 8251; vergl. auch Ber. chem. Ges. 13, 212; 14, 1385.

¹⁾ Vergl. R. Meyer, Theerfarbenindustrie S. 671; Wilh. u. Girard, Polyt. Journ. 221, 192.

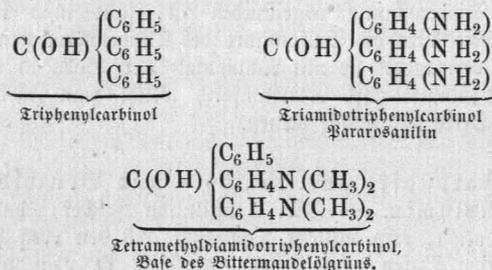
²⁾ Vergl. Kopp-Volley, Theerfarbstoffe, S. 473.

Muspratt, Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. I.

durch Erwärmen der Base mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Chloranil oder mit überschüssiger Arsensäure und Salzsäure. Der Farbstoff, ein dunkelgrünes, krystallinisches Pulver, ist das salzsaure Salz einer Base von unbekannter Zusammensetzung. Durch Behandeln desselben mit Schwefelsäure geht er leicht in Sulfonsäuren über, deren Alkalisalze als Alkaligrün oder Viridin in den Handel gelangen.

Statt das Benzylbiphenylamin zuerst zu oxydiren und dann zu sulfoniren, hat man vorgeschlagen¹⁾, diese Operationsfolge umzukehren. Je nach Anwendung gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure bilden sich verschiedene Sulfonsäuren, welche mit dichromsaurem Kalium (oder mit Kupferchlorid) in essigsaurer Lösung oxydirt werden; man erhält so blaugrüne Farbstoffe.

Bittermandelölgrün (Malachitgrün) und zugehörige Farbstoffe. — Dem Pararosanilin nahe steht das sogenannte Bittermandelölgrün, wenn es auch kein directer Abkömmling des ersteren ist. Beide sind Derivate des Triphenylmethans, resp. Triphenylcarbinols, wie aus folgenden Formeln und den rationalen Bezeichnungen sich ergibt:

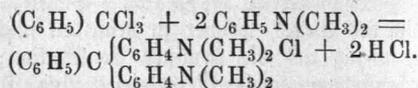


Durch Reduction entstehen aus beiden Farbbasen die entsprechend zusammengesetzten Leukobasen, welche statt Hydroxyl 1 At. Wasserstoff enthalten: Abkömmlinge des Triphenylmethans.

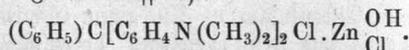
Unter allen grünen Anilinfarbstoffen ragt das Bittermandelölgrün wegen seiner Echtheit und Schönheit hervor; auch ist seine Darstellung mit den relativ geringsten Kosten verknüpft. Das Handelsproduct, welches diesen Namen, sowie die Bezeichnungen: Malachit-, Victoria-, Solid- oder Benzylgrün führt, ist ein Chlorzinkdoppelsalz der Farbbase. Sulfonsäuren der letzteren werden ebenfalls technisch dargestellt.

Zur Gewinnung des Farbstoffes dienen Dimethylanilin und entweder Benzotrichlorid (S. 952) oder Bittermandelöl (S. 952), welche mit ersterem bei Gegenwart von Chlorzink zur Reaction gebracht werden. — Mit Benzotrichlorid verfährt man folgendermaßen²⁾: 4 Th. desselben werden mit 6 Th. Dimethylanilin, 3 Th. Chlorzink und mit Sand in einem emaillirten Kessel vermischt und unter Umrühren 3 Stunden lang auf 110° erhitzt. Dann treibt man durch Wasserdampf das nicht zur Wirkung gelangte Dimethylanilin fort, zieht den Rückstand mit kochendem Wasser aus und fällt aus der Lösung mit Kochsalz den Farbstoff.

Bei obiger Reaction bildet sich, wenn man zunächst vom Chlorzink absieht, Tetramethylamidotriphenylcarbinol neben freier Salzsäure, vielleicht gemäß folgender Gleichung, welche besagt, daß 2 At. Chlor des Trichlorids durch 2 At. Dimethylamidophenyl, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, ersetzt werden:

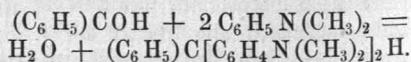


Das durch Behandeln des Productes mit heißem Wasser gebildete Chlorzinkdoppelsalz enthält vielleicht Zinkoxychlorid; seine Zusammensetzung würde dann folgender Formel entsprechen:



Ähnlich der obigen Entstehung des Grüns aus Benzotrichlorid zc. ist die aus Benzoylchlorid¹⁾ durch Erhitzen mit Dimethylanilin und Chlorzink.

Vom Bittermandelöl ausgehend, verfährt man in folgender Weise²⁾: 100 Th. Dimethylanilin werden mit 40 Th. Bittermandelöl, wenig Alkohol und mit 100 Th. Chlorzink vermischt und längere Zeit im Wasserbade erwärmt. Zu der meist entstehenden zähen Masse setzt man, um die Reaction zu Ende zu führen, Wasser und erhitzt noch einige Zeit, bis der Geruch nach Bittermandelöl fast verschwunden ist. Sodann wird nach Zusatz von Alkali durch Wasserdampf das unangegriffene Dimethylanilin nebst wenig Benzaldehyd abgetrieben; die rückständige halb feste Masse erstarrt allmählig vollkommen und ist nach dem Abpressen fast reines Tetramethylamidotriphenylmethan, d. i. die Leukobase des Bittermandelölgrüns, nach folgender Gleichung erzeugt:



Durch passende Oxydation wird dieses Product in den gewünschten Farbstoff umgewandelt: Dies geschieht durch Lösen desselben in concentrirter Salzsäure und Eintragen von Braunstein (10 bis 12 Th. auf 10 Th. der Base) oder durch Behandeln der schwefelsauren Lösung mit Bleisuperoxyd. Der mit heißem Wasser ausgezogene Farbstoff wird aus dem Filtrate mittelst Kochsalz und Chlorzink abgeschieden. Nach einer anderen Vorschrift dient Chloranil, s. S. 985, zur Oxydation der Leukobase; der Uebergang dieser in die Farbbase besteht in der Aufnahme eines Atoms Sauerstoff.

Die reine Leukobase, das Tetramethylamidotriphenylmethan, unlöslich in Wasser, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, aus Benzol in Nadeln, färbt sich an der Luft allmählig blaugrün. Dasselbe ist eine zweifäurige Base.

Ihr Oxydationsproduct, das Tetramethylamidotriphenylcarbinol, aus seinen Salzen mit Ammoniak abgeschieden und aus Ligroin umkrystallisirt, bildet Aggregate farbloser Nadeln oder Blättchen von 120° Schmelztemperatur. Erst durch Verbindung

¹⁾ de Valande, D. R. P. Nr. 9569 (1879).

²⁾ D. R. P. Nr. 4322 (1878); vergl. ferner Döbner, Ber. chem. Ges. 11, 1236, 2274; 12, 1010; 13, 2222.

¹⁾ D. Fischer, Ber. chem. Ges. 11, 952; 12, 797.

²⁾ D. Fischer, Ann. Chem. 206, 1031, 122; D. R. P. Nr. 10410 und 11412 (1879).

desselben mit Säuren entstehen die schönen grünen Farbstoffe; man kennt nach verschiedenen Verhältnissen zusammengesetzte Salze der Farbbase. Tritt dieselbe mit 1 Mol. einer Säure zusammen, so vereinigen sich beide unter Austritt von Wasser; mit Salzsäure bildet sich muthmaßlich zunächst das Tetramethyldiamidotriphenylcarbinolchlorid, $C \begin{Bmatrix} C_6H_5 \\ [C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \end{Bmatrix} Cl$. Dafür, daß die salzsaure Verbindung der Base derart constituirt ist, spricht die leichte Umwandlung derselben in die Aethoxylverbindung mittelst Alkohol; hierbei wird Chlor durch Aethoxyl ($O C_2H_5$) ersetzt.

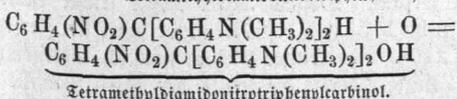
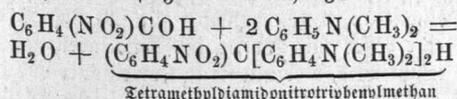
Der in den Handel gebrachte Farbstoff (jenes Zinkdoppelsalz) krystallisirt aus Wasser in glänzenden dunkelgrünen Blättchen oder breiten Nadeln. Das Handelsproduct besteht aus kupferglänzenden Stücken von muschelartigem Bruch.

Die Anwendung desselben in der Färberei ist einfach (s. betr. Artikel). Zum Unterschiede von Methylgrün kann man mit Bittermandelölgrün in kochenden Bädern färben; ein damit gefärbter Stoff kann auf 100° bis 120° erhitzt werden, ohne sich zu verändern, während aus Methylgrün unter solchen Umständen Violetten entsteht.

Durch Anwendung von Diäthylanilin statt der Dimethylverbindung hat man aus Benzotrchlorid, resp. Bittermandelöl Farbstoffe¹⁾ erzeugt, welche mit gelblicher Nuance grün färben, während das Malachitgrün einen Stich ins Bläuliche besitzt.

Als Helvetiagrün (auch Vertacide genannt) kommt das Kalzsalz einer Sulfonsäure in den Handel²⁾, welche durch Behandeln der Base des Bittermandelölgrüns (des Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols) mit rauchender Schwefelsäure bereitet wird. Dasselbe Product bildet sich durch Oxydation der aus der Leukobase des Grüns mittelst Schwefelsäure erhaltenen Sulfonsäure.

Als Paranitroderivat des Bittermandelölgrüns ist ein Farbstoff³⁾ zu betrachten, welcher durch Wechselwirkung von Paranitrobenzaldehyd und Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink und durch nachherige Oxydation der erzeugten Base ebenso entsteht, wie das Bittermandelölgrün bei Anwendung von Benzaldehyd statt des Nitrobenzaldehyds. Auf die nahen Beziehungen zwischen dieser Reaction und der zwischen Paranitrobenzaldehyd und Anilin sich vollziehenden (S. 964) sei kurz hingewiesen. Die Bildung des Nitrobittermandelölgrüns erhellt aus folgenden Gleichungen:



Dieser Farbstoff färbt die Gewebe glänzend grün mit ausgeprägt gelber Nuance.

Im Anschluß an die zuletzt beschriebenen grünen Farbstoffe sei kurz das Aldehyd- oder Anilin-Grün¹⁾ erwähnt, welches aus Rosanilinsalzen durch Einwirkung von Aldehyd bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Natrium hervorgeht, henzutage aber technisch nicht mehr dargestellt wird. Ueber seine chemische Constitution weiß man nichts; nach Hofmann kommt ihm die empirische Zusammensetzung $C_{22}H_{27}N_3S_2O$ zu.

Während das Anilingrün zum Rosanilin in näherer Beziehung stehen mag, gehören die früher zu den eigentlichen Anilinfarbstoffen gezählten Farbbasen, wie Anilingelb, Phenylbraun und Anilinschwarz, anderen Körperclassen an (s. w. u.).

Will man die eigentlichen Anilinfarbstoffe, resp. die ihm zu Grunde liegenden Basen chemisch definiren, so hat man sie als Abkömmlinge des Triphenylcarbinols aufzufassen. Von diesem leiten sich das Pararosanilin und das Rosanilin, deren Methylderivate (violette und grüne Farbstoffe), Phenyl- und Benzylderivate, endlich das Bittermandelölgrün zc. in ungezwungener Weise ab.

B. Phenolfarbstoffe.

Zu dieser Classe von Farbstoffen gehören sehr verschiedenartige Körper: solche, die zu dem Phenol, resp. Kresol in näherer oder entfernterer Beziehung stehen. Zu der ersteren Kategorie gehören die Pikrinsäure und ähnliche Derivate des Phenols, zu der letzteren das Aurin nebst Homologen, sowie die Gruppe der Phthalaine.

I. Zwischenproducte. Phenol, $C_6H_5(OH)$, und zugehörige Körper. Das Phenol bildet einen ansehnlichen Gemengtheil des Steinkohlentheers (5 bis 6 Proc.), in welchem es i. J. 1834 von Runge²⁾ entdeckt und als Carbonsäure beschrieben wurde. Letzterer Name ist der im Handel gebräuchliche. Die Schweröle, resp. mittleren Oele des Steinkohlentheers (vom Siedepunkte 150 bis 200°), werden auf Carbonsäure verarbeitet; man bedient sich ihrer Löslichkeit in Natronlauge, scheidet sie aus dieser Lösung mit Schwefelsäure oder Salzsäure ab. Die Methoden der Reindarstellung von Phenol durch fractionirte Fällung, resp. fractionirte Destillation, wodurch hauptsächlich die Scheidung der rohen Carbonsäure in Phenol und die homologen Kresole erzielt wird, sollen im Art. Steinkohlentheerproducte beschrieben werden.

Das reine Phenol bildet farblose, bei 42° schmelzende Prismen von eigenthümlichem Geruch; es siedet zwischen 183 und 184° . Geringe Beimengungen (Wasser, Kresol zc.) erniedrigen bedeutend seinen Schmelzpunkt. Die in den Handel kommende reine Carbonsäure schmilzt selten höher, als bei 34° . Nach längerem Stehen färbt sich dieselbe, auch in gut verschlossenen Ge-

¹⁾ D. R. P. Nr. 46553; vergl. Ber. Chem. Ges. 14, 2521.

²⁾ D. R. P. Nr. 10410 (1879) u. Zuj. Nr. 14944; vergl. Ber. Chem. Ges. 13, 2226.

³⁾ D. Fischer u. Greiff, Ber. Chem. Ges. 13, 669.

¹⁾ Ujébe, Journ. f. pr. Chem. 92, 337; Lucius, Jahresber. d. Chem. Technol. 1864, S. 538; G. Kirzel, das. ²⁾ Pogg. Ann. 31, 69.

fäßen, allmählig roth. Die Ursache hiervon ist noch nicht sicher erkannt. Wasser löst bei mittlerer Temperatur etwa $\frac{1}{15}$ seines Gewichtes Phenol; die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur sehr schnell zu. Von Alkohol und Aether wird es nach allen Verhältnissen aufgenommen.

Phenol besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure, insofern es ein gegen Metalle austauschbares Wasserstoffatom enthält; seine Salze erfahren in wässriger Lösung schon durch Kohlensäure Zersetzung. Im Uebrigen schließt sich das Phenol hinsichtlich seines chemischen Verhaltens dem Benzol an; gleich diesem wird es durch Salpetersäure in Nitroderivate, durch Schwefelsäure in Sulfonsäuren, durch Halogene in entsprechende Abkömmlinge übergeführt, und zwar viel leichter als das Benzol (s. w. u.). — Zum Nachweis kleiner Mengen Phenol dient sein Verhalten zu Bromwasser, welches eine gelbliche starke Fällung von Tribromphenol hervorbringt¹⁾. Lösungen, welche weniger als $\frac{1}{100}$ Proc. Phenol enthalten, färben sich mit einem Tropfen Bromwasser noch deutlich gelb. Mit Eisenchlorid liefern Phenollösungen eine violette, mit heißer Salpetersäure eine intensiv gelbe Färbung.

Der Methyl- und Aethyläther des Phenols, das sogenannte Anisol, $C_6H_5(OCH_3)$, und das Phenetol, $C_6H_5(OC_2H_5)$, haben in einigen Fällen als Ausgangsmaterialien zur Erzeugung von Azofarbstoffen (s. d.) gedient. Zu diesem Zwecke werden dieselben zunächst in die Mononitroderivate umgewandelt, welche durch Reduction Amidoanisol (Anisidin) und Amidophenetol liefern. Letztere werden ähnlich verwandt, wie Anilin, von dem sie sich in einfacher Weise ableiten:



Abkömmlinge des Phenols, welche bei der Bereitung von Phenolfarbstoffen in Betracht kommen, sind einige Sulfonsäuren, Dry- und Nitroderivate.

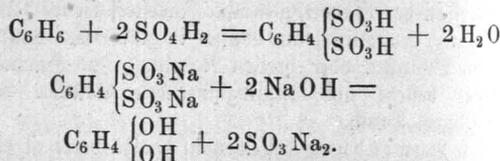
Phenolsulfonsäure, $C_6H_4(OH)SO_2OH$, bildet sich in zwei isomeren Modificationen durch Auflösen von Phenol in concentrirter Schwefelsäure; bei niedriger Temperatur entsteht vorwiegend die Ortho-, bei höherer die Paraphenolsulfonsäure. Bei der Gewinnung von Pikrinsäure, sowie von Corallin sind diese Sulfonsäuren Zwischenproducte.

Dryphenole, $C_6H_4\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}\right.$ oder Dioxypbenzole. —

Von den drei bekannten Verbindungen dieser Zusammensetzung hat das Resorcin, d. i. Metadioxypbenzol, besonderes technisches Interesse. Das isomere Hydrochinon verdient hier Erwähnung wegen seiner nahen Beziehungen zum Chinon, von welchem sich technisch wichtige Körper ableiten (Chloranil u. a.).

Resorcin bildet in reinem Zustande farblose rhombische Prismen von 118° Schmelztemperatur; es siedet gegen 277° ; in Wasser leicht mit neutraler Reaction löslich, ertheilt es demselben einen süßlichen Ge-

schmack. — Das in der Regel bräunlich gefärbte Handelsproduct enthält etwa 92 Proc. Resorcin, daneben Phenol und eine schwefelhaltige Substanz, das Thioresorcin, $C_6H_4\left\{\begin{array}{l} SH \\ SH \end{array}\right.$. Die Bildung dieser Nebenproducte erklärt sich aus der Darstellungsweise des Resorcins im Großen, welche in folgender Weise ausgeführt wird: In erster Linie muß durch geeignete Behandlung von Benzol mit Schwefelsäure die Benzoldisulfonsäure erzeugt werden; sodann führt man diese durch Schmelzen mit Natronhydrat in Resorcin über, welche Prozesse durch folgende Gleichungen erläutert werden:



Man leitet¹⁾ entweder Benzoldämpfe in überschüssige, auf 240° erhitzte Schwefelsäure oder erhitzt²⁾ Benzol (24 kg) mit rauchender Schwefelsäure (90 kg) zuerst auf 80° , dann nach Zusatz neuer Schwefelsäure auf 270° . Das abgekühlte Product wird in viel Wasser gegossen, mit Kalk neutralisirt, und das im Filtrate enthaltene Benzoldisulfonsäure Calcium mittelst Soda in das Natriumsalz umgewandelt, welches man durch Eindampfen der Lösung isolirt. Von dem Salze werden 60 kg mit 150 kg Natronhydrat in einem gußeisernen Kessel unter beständigem Umrühren geschmolzen³⁾; die Temperatur hält man 8 bis 9 Stunden lang bei 270° . Die Lösung der Schmelze in 500 l Wasser wird mit Schwefelsäure übersättigt; das Filtrat von ausgeschiedenem Glaubersalz wird in continuirlich wirkenden Extractionsapparaten mit Aether behandelt, welcher das Resorcin aufnimmt. Das nach dem Abdestilliren bleibende Product wird geschmolzen, um sodann technisch verwertht zu werden.

Seine Hauptverwendung besteht in der Verarbeitung auf Fluorescein, Cochin etc. (s. u.). Man hat auch versucht, das Resorcin als Antisepticum in der Medicin zu benutzen; zu diesem Zwecke muß dasselbe einer Reinigung durch sorgfältige Destillation, resp. Sublimation unterzogen werden.

Als ein Dioxypphenol ist die Pyrogallussäure, $C_6H_3(OH)_3$ (auch Pyrogallol genannt), hier kurz zu beschreiben, da sie technische Verwendung findet (zur Darstellung von Gallein s. unter Phtaleine, ferner zu photographischen Zwecken etc.). Zu ihrer Gewinnung dient die Gallussäure, welche entweder für sich auf 210 bis 220° oder besser mit Wasser im Autoclaven auf etwa 200° erhitzt wird, wodurch sie in Kohlensäure und Pyrogallol zerfällt. Dasselbe bildet weiße leichte Blättchen, schmilzt bei 115° und destillirt unter partieller Zersetzung gegen 210° . Von Wasser wird es reichlich aufgenommen; diese Lösung reducirt die Salze der edlen Metalle sehr

¹⁾ Egli, Ber. chem. Ges. 8, 817.

²⁾ Bindschiedler u. Busch, Zeitschr. f. chem. Großgewerbe 3, 840.

³⁾ Vergl. Jahresber. d. Chem. 1878, S. 1137 u. 1184.

¹⁾ Auf diese Reaction gründet sich eine Methode zur titrimetrischen Bestimmung des Phenols (s. Degener, Journ. prakt. Chem. [2] 17, 390).

schnell. Der Fähigkeit der alkalischen Pyrogallussäurelösung, freien Sauerstoff zu absorbiren, sei kurz gedacht (darauf gründet sich die gasanalytische Bestimmung von Sauerstoff).

Kresole werden die methyilirten Phenole von der Zusammensetzung $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ OH \end{Bmatrix}$ genannt, welche zum Phenol in gleicher Beziehung stehen, wie zum Benzol das Toluol. Die rohe Carbonsäure enthält reichliche Mengen von den drei isomeren Kresolen, welche sich bei der Reinigung des Phenols in den öligen Mutterlaugen anhäufen. — Für die Industrie der Theerfarbstoffe kommen die Kresole kaum in Betracht (s. Kofsäure).

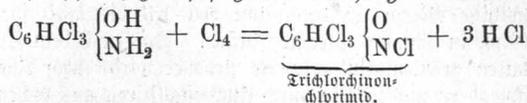
Das technisch wichtige Orcin, ein Dyrkresol oder Dioxytoluol, $C_6H_3(OH)_2$, läßt sich zwar aus Abkömmlingen des Toluols¹⁾ darstellen, wird aber bislang nicht auf solchem Wege in großem Maßstabe gewonnen.

Technisch verwerthete Abkömmlinge des Chinons. — Chinon, $C_6H_4O_2$, das Oxydationsproduct des S. 983 kurz erwähnten Paradioxybenzols (Hydrochinons) ist Repräsentant einer durch Reaktionsfähigkeit ausgezeichneten Classe von Verbindungen. Während das Chinon selbst bisher keine technische Verwendung gefunden hat, sind einige Derivate desselben, insbesondere das Tetrachlorchinon und Trichlorchinonchlorimid zur Erzeugung von Farbstoffen verwerthet werden.

Tetrachlorchinon, $C_6Cl_4O_2$, unter dem Namen Chloranil bekannt, läßt sich zwar aus Chinon durch Einwirkung von Chlor darstellen, wird aber nie auf diese Weise im Großen gewonnen. Man bedient sich hierzu seiner Entstehung aus Phenol, resp. den Phenolsulfonsäuren mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure und verfährt folgendermaßen: 1 Th. Phenol wird mit der gleichen Menge concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, das in 40 Th. heißem Wasser gelöste Product mit 4 bis 5 Th. chlorsaurem Kalium versetzt, und sodann überschüssige (rohe) Salzsäure hinzugefügt. Das Gemisch überläßt man in einem Steingutgefäße sich selbst; bei der bald eintretenden Reaction entweicht Chlor, chlorige Säure etc., welche sorgfältig abgeleitet werden, und das rohe Chloranil scheidet sich als gelbliche Krystallmasse ab. Letztere wird mit warmem Wasser ausgewaschen und abgepreßt, sie entfällt neben dem Hauptproducte Chloranil noch Trichlorchinon. Soll letzteres in ersteres übergeführt werden, so kocht man das Product längere Zeit mit starker Salzsäure und behandelt das Gemisch, welches nun noch Tetrachlorhydrochinon (aus dem Trichlorchinon entstanden) enthält, mit Salpetersäure.

Das Chloranil bildet gelbe monokline Blättchen, welche sich, ohne zu schmelzen, sublimiren lassen; es ist in Wasser unlöslich. Seiner Verwendung zur Gewinnung von Farbstoffen ist in den folgenden Abschnitten gedacht.

Chinonchlorimid, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} O \\ NCl \end{Bmatrix}$ dem Chinon analog zusammengesetzt, jedoch an Stelle des einen Atoms Sauerstoff Chlorimid (NCl)“ enthaltend, bildet sich aus salzsaurem Paraamidophenol durch Einwirkung von Chlorkalklösung. In ganz entsprechender Weise entsteht Trichlorchinonchlorimid¹⁾ aus Paraamidotrichlorphenol, gemäß folgender Gleichung:

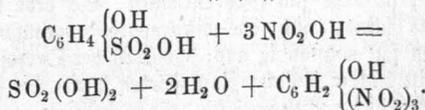


Dasselbe bildet gelbliche, bei 118° schmelzende Prismen, welche sich aus heißem Wasser umkrystallisiren lassen, während Chinonchlorimid damit Zersetzung erfährt. Durch Wechselwirkung dieser Chlorimide mit Dimethylanilin werden Farbstoffe, sogenannte Indophenole, erzeugt (s. Phenolblau etc.).

II. Endproducte. — Pikrinsäure und andere Nitroderivate des Phenols. — Trinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, unter der Trivialbezeichnung Pikrinsäure schon länger als 100 Jahre bekannt, ist das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene organische Körper und wurde aus solchen (z. B. aus Seide, Indigo Harzen etc.) schon früh gewonnen, ohne daß man die nahe Beziehung der Pikrinsäure zum Phenol erkannt hätte. Dies geschah erst durch eine Untersuchung Laurent's²⁾ (i. J. 1842). Man kann die Pikrinsäure als den ältesten künstlich erzeugten organischen Farbstoff betrachten; ihre Fähigkeit, Seide intensiv gelb zu färben, wurde schon 1771 von Woulfe beobachtet.

Die Pikrinsäure, welche so nach ihrem bitteren Geschmacke genannt ist, krystallisirt aus heißem Wasser, worin sie sich reichlich löst (1 Th. in circa 20 Th.), in hellgelben, glänzenden Blättchen von 122° Schmelzpunkt; durch vorsichtiges Erhitzen läßt sie sich sublimiren, durch schnelles verpufft sie.

Zur Darstellung der Pikrinsäure geht man jetzt ausschließlich vom Phenol aus. Früher brachte man letzteres direct mit starker Salpetersäure in Glasballons zusammen³⁾; da sich hierbei jedoch in Folge der sehr heftigen Reaction harzige Nebenproducte bilden, welche die Reindarstellung der Pikrinsäure erschweren, auch die Ausbeute verringern, so giebt man jetzt meist einem neueren Verfahren⁴⁾ den Vorzug, welches darin besteht, daß das Phenol zuerst sulfonirt, die entstandene Phenolsulfonsäure sodann nitriert wird. Letztere spaltet dabei wieder Schwefelsäure ab, während 3 At. Nitryl (NO_2) an Stelle von 3 At. Wasserstoff des Phenols treten:



Als Zwischenproducte entstehen, zumal wenn mäßig concentrirte Salpetersäure auf freies Phenol einwirkt,

¹⁾ Schmitt u. Andreßen, Journ. prakt. Chem. [2] 23, 437; 24, 426.

²⁾ Ann. Chem. 43, 208.

³⁾ Vergl. Volley, Theerfarbstoffe S. 236 ff.

⁴⁾ Schmitt u. Olay, Ber. chem. Ges. 2, 52.

¹⁾ Vergl. Winther, D. R. P. Nr. 20713.

Mononitro- und Dinitrophenole, welche sämmtlich durch weitergehende Reaction der Salpetersäure ein und dasselbe Trinitrophenol (Pikrinsäure) liefern.

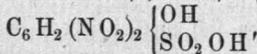
Zur technischen Gewinnung des letzteren mischt man in eisernen Kesseln, welche mit Rührern versehen sind, Phenol und concentrirte Schwefelsäure zu gleichen Theilen, erwärmt den Kessel mittelst Dampf und läßt zu der entstandenen Phenolsulfonsäure unter Umrühren die nöthige Menge Salpetersäure von 1,3 bis 1,35 spec. Gew. in dünnem Strahle fließen. Das nach dem Erkalten größtentheils erstarrte Product wird durch Ausschleudern und sodann durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser von der anhaftenden Schwefelsäure befreit. Auch durch Lösen mittelst sodahaltigen Wassers und Fällen durch Salzsäure kann man die Pikrinsäure reinigen.

Die Pikrinsäure bildet mit Basen gut krystallisirende, stark gelb gefärbte Salze, welche durch Erhitzen, sowie durch kräftigen Stoß explodiren, daher einige derselben zur Bereitung von Sprengpulvern Anwendung gefunden haben. Die Handhabung mit solchen Pulvern, sowie mit Feuerwerksätzen, welchen zuweilen Pikrate beigemengt sind, erheischt große Vorsicht.

In der Färberei wird die Pikrinsäure selbst verwendet, und zwar färbt ihre wässrige Lösung Seide und Wolle direct echt und dauernd gelb; die vegetabilischen Faserstoffe bedürfen einer Beize. Durch die in neuerer Zeit eingeführten Azofarbstoffe dürfte die Production von Pikrinsäure erheblich abgenommen haben. Letztere findet noch Verwendung zur Erzeugung von Mischfarben, welche durch Mengen von Pikrinsäure mit anderen Farbstoffen (Fuchsin, Indigocarmin etc.) hervorgebracht werden.

Zur Erkennung der Reinheit einer Pikrinsäure prüft man, ob dieselbe sich vollständig in Wasser, Alkohol, Benzol löst; man findet auf diese Weise harzige Beimengungen, Mineralsalze, Zucker, Oxalsäure, welche zuweilen der Pikrinsäure beigemengt sind.

Statt der Pikrinsäure sind in neuester Zeit zwei einander isomere Dinitrophenolsulfonsäuren,



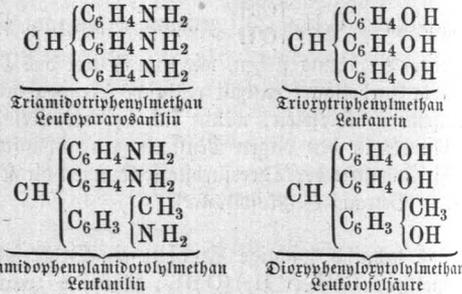
als schön gelbe Farbstoffe in die Technik eingeführt worden¹⁾. Man gewinnt diese Verbindungen aus dem para-, resp. orthophenolsulfonsaurem Kalium durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure (concentrirte erzeugt Pikrinsäure, s. oben). 100 kg des phenolsulfonsauren Kaliums werden z. B. mit 168 kg Salpeter und 200 kg Schwefelsäure, welche mit 500 l Wasser verdünnt ist, gekocht, so lange sich Gas entwickelt; aus dem heißen Filtrate scheidet sich das dinitroparaphenolsulfonsaure Kalium fast vollständig aus; das Salz der Orthosulfonsäure ist leichter löslich. Zum Färben dienen die sauren Lösungen dieser Salze.

Aurin und Rosolsäure.

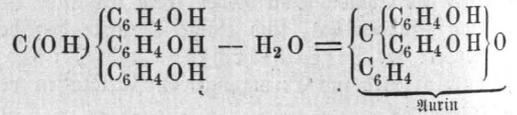
Diese Bezeichnungen führen zwei Farbstoffe, welche einmal zum Phenol resp. Kresol, sodann zum Pararosa-

¹⁾ Beyer u. Regel, D. R. P. Nr. 27 271 (1883).

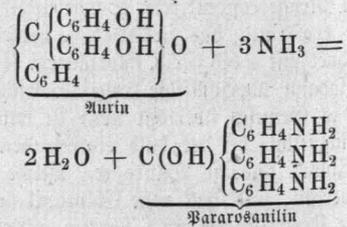
anilin, bezw. Rosanilin in nächster Beziehung stehen. Beide bilden, gleich den letzteren, mit nasirendem Wasserstoff Leukoverbindungen, welche am schärfsten die Analogie mit den Leukanilinen erkennen lassen. Wo in diesen Amid fungirt, da ist in jenen Hydroxyl enthalten, was aus der Nebeneinanderstellung ihrer Formeln erhellt:



Entsprechend den Leukanilinen gehen das Leukaurin und die Leukorosaure durch Oxydation in Farbstoffe über, und zwar bilden sich in erster Linie durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff die den Rosanilinen correspondirenden Derivate des Triphenylcarbinols, welche aber, für sich unbeständig, 1 Mol. Wasser abspalten und so Aurin, resp. Rosolsäure liefern. Die Entstehung des Aurins aus dem hypothetischen Trioxytriphenylcarbinol ergibt sich aus der Gleichung:



Das Aurin kann dem Aethylenoxyd, $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases} O$, analog constituirte betrachtet werden, die homologe Rosolsäure enthält an Stelle eines Oxyphenyls, C_6H_4OH , Dxytolyl, $C_6H_3(CH_3)OH$. Durch starkes Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak geht Aurin in Pararosanilin, Rosolsäure in Rosanilin über, z. B.:



Zur Feststellung dieser theoretischen Beziehungen der beiden in Rede stehenden Farbstoffe zum Triphenylmethan; resp. zu den Rosanilinen, hat es zahlreicher Untersuchungen bedurft¹⁾. Den Weg zur technischen Darstellung der sogenannten Rosolsäure haben zuerst Kolbe u. Schmitt²⁾ (etwa gleichzeitig auch Persoz) angegeben. Dies Verfahren wurde einige Jahre später patentirt (in Frankreich, sowie Deutschland), ohne daß man das Verdienst der eigentlichen Entdecker desselben

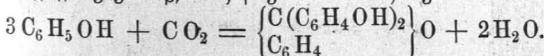
¹⁾ Vergl. Caro u. Wanklyn, Jahresber. d. Chem. 1866, S. 584; Caro, Zeitschr. f. Chem. 1866, S. 563; vergl. ferner Ann. Chem. 179, 184; 194, 109; 122; 196, 75; 202, 179 etc.

²⁾ Ann. Chem. 119, 169.

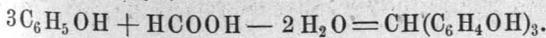
würdigte. Das Handelsproduct führte die Bezeichnungen Corallin, sowie Aurin; dasselbe ist ein Gemenge verschiedener Körper, wesentlich von Aurin und Kofsäure (s. oben). Einer ausgedehnten Anwendung dieses Farbstoffes steht seine geringe Beständigkeit im Wege. Heutzutage ist seine Fabrication bedeutend herabgedrückt, in Folge der Einführung echt rother Theerfarben.

Zur Gewinnung des Corallins vermischt man 100 Th. Phenol mit 50 Th. concentrirter Schwefelsäure und 60 bis 70 Th. entwässerter Oxalsäure, erhitzt das Gemenge so lange auf 120 bis 130°, bis die anfangs starke Gasentwicklung nachgelassen hat, und gießt das noch warme Product in Wasser, welches die überschüssige Schwefelsäure, sowie Phenolsulfonsäure und Phenol aufnimmt. Das rohe Corallin, ein grünglänzendes Harz, wird durch Ausstoßen mit Dampf von Phenol befreit; es enthält eine Reihe von Verbindungen¹⁾, deren schwierige Isolirung in der Technik nicht ausgeführt wird. Der so bereitete Farbstoff löst sich in Alkalien mit schön rother Farbe; Säuren scheiden daraus denselben in amorphen röthlichgelben Flocken ab (über seine praktische Verwendung s. Art. Färberei).

Zur Erklärung der Entstehung von Aurin und Kofsäure aus Carbonsäure hat man anzunehmen, daß die letztere neben Phenol Kresol enthält, und daß die aus Oxalsäure nascirende Kohlsäure die Condensation von 3 Mol. Phenol, resp. 2 Mol. desselben und von 1 Mol. Kresol bewirkt. Das Aurin würde sich, dieser Auffassung gemäß, nach folgender Gleichung bilden:



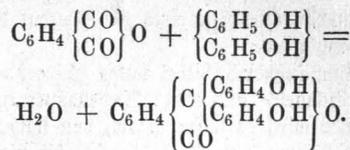
Daß die neben Kohlsäure aus Oxalsäure nascirende Ameisensäure ebenfalls eine Rolle bei dieser Reaction spielt, ist unzweifelhaft; es sei an die Bildung von Leutaurin aus Phenol und Ameisensäure bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels erinnert²⁾:



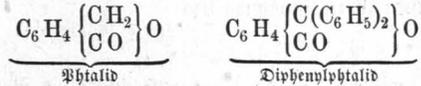
Früher wurde ein großer Theil des Corallins durch Erhitzen mit Ammoniakflüssigkeit (im Autoclaven auf 125 bis 140°) in einen Farbstoff übergeführt, welcher, reiner roth färbend, als Pöonin oder rothes Corallin in den Handel kam. Dasselbe enthält eine Reihe verschiedener, nicht isolirter Körper.

Phtaleine.

Unter Phtaleinen versteht man die gefärbten Derivate des Diphenylphthalids, resp. Phthalids, welche sämmtlich durch Wechselwirkung von Phthalsäureanhydrid und Phenolen erzeugt werden. Der Proceß ihrer Bildung besteht darin, daß ein Carbonylsauerstoffatom des Anhydrids durch zwei einwerthige Radicale ersetzt wird, welche aus 2 Mol. des betreffenden Phenols durch Entziehung von je 1 At. Wasserstoff hervorgehen. Die Entstehung des sogenannten Phenolphthaleins z. B. aus Phthalsäureanhydrid und Phenol bei Gegenwart von Schwefelsäure, welche wasserentziehend wirkt, läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

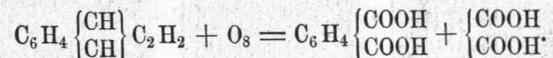


Die Beziehung des Phenolphthaleins und damit aller Phtaleine zum Phthalid, resp. Diphenylphthalid ist aus folgenden Formeln ersichtlich:

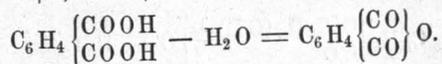


A. Baeyer¹⁾ ist die Entdeckung der Phtaleine, sowie die Erforschung ihres merkwürdigen Verhaltens zu verdanken. Hesser²⁾ hat die theoretisch so wichtigen Beziehungen dieser Körper zum Phthalid aufgeklärt. — Das technisch wichtigste Phtalein ist das sogenannte Fluorescein, aus Phthalanhydrid und Resorcin (S. 983) hervorgehend; Abkömmlinge desselben (Eosin etc.) sind geschätzte Farbstoffe (s. unten).

Das Ausgangsmaterial derselben ist die Phthalsäure. Man stellt dieselbe aus dem Naphthalin (s. d.) dar, welches durch Oxydation mit Salpetersäure in Phthalsäure und Oxalsäure übergeführt wird:



Da das Naphthalin selbst nur theilweise diese Zersetzung erfährt, das Naphthalintetrachlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_4$, aber sich besser dazu eignet, so bereitet man zuerst letzteres durch Einleiten von Chlor in geschmolzenes Naphthalin, wobei ein Steigen der Temperatur über 150° zu verhüten ist. Das krystallinische Product wird mit dem fünf- bis sechsfachen Gewicht Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. in flachen Steingutgefäßen erwärmt, bis eine homogene Masse entstanden ist (was etwa 8 Stunden erfordert); die entweichenden Dämpfe werden mittelst Abzugsrohre in Vorlagen geleitet, um condensirt und bei einer neuen Operation nochmals benutzt zu werden. Das feste, mit kaltem Wasser zur Entfernung anhaftender Salpetersäure gewaschene Product, rohe Phthalsäure, wird nach dem Abpressen der Sublimation im Luftströme unterworfen, wobei sie in Wasser und Anhydrid zerfällt:



Dies geschieht in einem Apparate, welcher in Fig. 157 (a. f. S.) im Durchschnitt abgebildet ist. Der zur Aufnahme der rohen Phthalsäure dienende Cylinder *a* ist von dem Behälter *b* umgeben, welcher theilweise mit Del gefüllt ist. Durch den Ventilator (*c*) wird ein Luftstrom über die erhitzte Phthalsäure getrieben, welcher die Dämpfe von Wasser und Phthalsäureanhydrid durch *f* in die hölzernen, mit Packleinen überzogenen Kammern *ggg* treibt, worin sie sich condensiren. Durch die leicht bewegliche Klappe *i* kann die Luft entweichen. Die Aus-

¹⁾ Vergl. seine Untersuchungen, Ann. Chem. 183, 1; 202, 36.

²⁾ Ber. chem. Ges. 10, 1445; 11, 237; 12, 646.

¹⁾ Zulkowsky, Ann. Chem. 194, 119; 202, 164.

²⁾ Kenczi, Journ. pr. Chem. (2) 25, 273.

beute an Anhydrid beträgt circa 30 Procent des angewandten Naphthalins.

Das Phtalanhydrid bildet lange glänzende Nadeln von 128° Schmelz- und 284° Siedetemperatur. Von kaltem Wasser wird es kaum gelöst, von kochendem allmählig unter Bildung von Phtalsäure. — Ein von letzterer freies technisches Anhydrid soll sich in Benzol klar lösen.

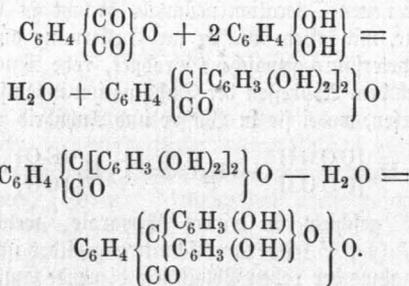
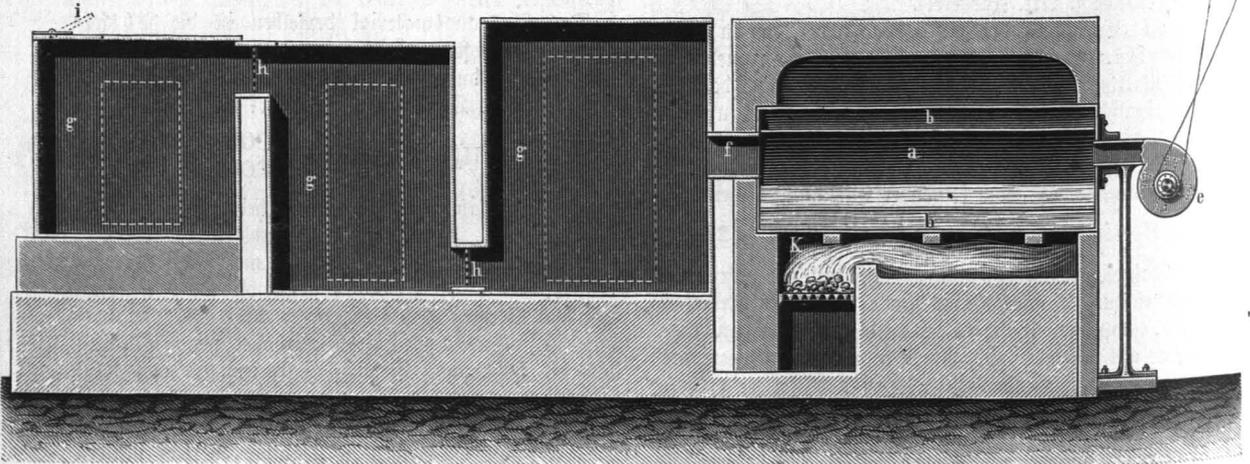
Von den mittelst Phtalanhydrid zu gewinnenden Phtaleinen ist zu erwähnen das

Phenolphtalein, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C(C_6H_4OH)_2 \\ CO \end{array} \right\} O$, (Dioxyphenylphtalid), welches durch Erhitzen von Phtalanhydrid (3 Th.) und Phenol (4 Th.) mit Zinnchlorid (5 Th.) oder Schwefelsäure (3 Th.), welche wasserentziehend wirken, entsteht; die Temperatur wird auf 115 bis 120° regulirt. Das mit Wasser ausgeschiedene, durch Lösen mit Soda und Ausfällen mit Salzsäure gereinigte

Phenolphtalein wird als hellgelbes Krystallpulver gewonnen. Dasselbe löst sich in Alkalien mit rother Farbe, welche durch Neutralisiren und Zufügen einer Spur freier Säure verschwindet: darauf beruht seine Anwendung als Indicator in der Titrimetrie. Auf das merkwürdige Verhalten des Phenolphtaleins gegen überschießige Kalilauge, gegen Reductionsmittel u. s. w. sei kurz verwiesen ¹⁾.

Fluorescein ²⁾ (Resorcinphtaleinanhydrid), $C_{20}H_{12}O_5$. Diese durch ihr optisches Verhalten ausgezeichnete Verbindung wird durch Zusammenschmelzen von Phtalanhydrid (75 Th.) und Resorcin (100 Th.) dargestellt. Während zur Bildung des Phenolphtaleins Zusatz eines wasserentziehenden Mittels erforderlich ist, genügt hier einfaches Erhitzen, ja das primär entstandene Resorcinphtalein verliert noch 1 Mol. Wasser und geht so in Fluorescein über:

Fig. 177.



Im Großen geschieht die Bereitung des Fluoresceins durch Schmelzen der obigen Materialien in gußeisernen Kesseln mit Rührwerk, die in einem Delbade auf 210° erhitzt werden. Die erkaltete, gepulverte Schmelze wird nach dem Auskochen mit Wasser getrocknet, um dann auf Farbstoffe verarbeitet zu werden.

Das Fluorescein bildet ein gelbrothes Krystallpulver, welches in seinen Lösungen, zumal in der ammoniakalischen, prachtvoll grün fluorescirt; im durchfallenden Lichte erscheinen dieselben gelbroth. Durch Einwirkung

von Brom, Jod, Salpetersäure liefert dasselbe Substitutionsproducte, welche mehr oder weniger Anwendung als Farbstoffe gefunden haben. Das Fluorescein selbst färbt Seide und Wolle direct echt gelb mit röthlicher Nuance.

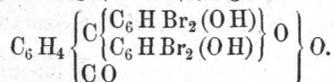
Eosin und ähnliche Abkömmlinge des Fluoresceins. — Unter dem Namen Eosin kam im Jahre 1874 ein Farbstoff in den Handel, dessen Zusammensetzung sich zunächst in Dunkel hüllte, welcher aber bald als das Kaliumsalz des Tetrabromfluoresceins erkannt wurde ³⁾. Das letztere wird durch geeignete Behandlung von Fluorescein mit Brom dargestellt. In kleinem Maßstabe läßt man beide in alkoholischer Lösung auf einander wirken. Um Eosin technisch zu bereiten, löst man Fluorescein in sehr verdünnter

¹⁾ Baeyer, a. a. O.

²⁾ Baeyer, Ann. Chem. 183, 3; bezügl. der techn. Bereitung f. Monit. scientif. 1878, p. 1170.

³⁾ Vergl. A. W. Hofmann, Ver. chem. Ges. 8, 62; Baeyer, das. S. 146 und Ann. Chem. 183, 38.

Natronlauge, fügt dazu eine Lösung von Brom (11 Th. auf 5 Th. Fluoresceïn) in Natronlauge hinzu, und säuert mit Salzsäure an, wodurch das Tetrabromfluoresceïn als rother Niederschlag sich abscheidet. Daraus gewinnt man das Kaliumsalz durch möglichst genaues Neutralisiren desselben mit verdünnter Kalilauge und Eindampfen der Lösung. Das Tetrabromfluoresceïn hat die rationelle Zusammensetzung:



Als zweibasische Säure fungirend, tauscht es die zwei Hydroxyl-Wasserstoffatome gegen Metalle leicht aus; auf diese Weise entsteht das oben erwähnte Kaliumsalz: un durchsichtige, blau- und gelbgrün schimmernde Krystalle, welche in Wasser leicht löslich sind. — Bezüglich des Färbvermögens steht Eosin den Anilinfarben ererblich nach, jedoch liefert es besonders glänzende Rosa-Nüancen. Seine Anwendung zum Färben ist in dem Artikel Färberei nachzusehen.

Aether des Tetrabromfluoresceïns, welche aus letzterem durch Behandeln mit Methyl- oder Aethylalkohol und Schwefelsäure, sowie mit Brommethyl, resp. -äthyl hervorgehen, färben noch schöner und solider, als das Kalisalz, doch sind dieselben in Wasser nicht löslich. Sie werden als spirituslösliches Eosin von dem wasserlöslichen unterschieden, sind auch unter den Bezeichnungen: Methyleosin, Primrose, Erythrin zc. in den Handel gekommen.

Tetrajodfluoresceïn, dem Eosin entsprechend zusammengesetzt und in gleicher Weise, wie dieses, dargestellt; durch Zufügen der nöthigen in Natronlauge gelösten Menge Jod zur alkalischen Lösung von Fluoresceïn, scheidet sich nach Zusatz von Salzsäure ab. Sein Natriumsalz kommt als Erythrosin und unter anderen Bezeichnungen in den Handel; es färbt bläulichroth. Auch Dijodfluoresceïn ist Handelsproduct (ein Orange).

Abkömmlinge des Fluoresceïns, welche Brom und Nitryl enthalten, sind ebenfalls technisch erzeugte Farbstoffe, welche unter dem Namen Safrasin oder Eosin B. R. (Blaue Nüance) bekannt wurden. Man stellt sie gewöhnlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Tetrabromfluoresceïn dar. Man rühmt diesen Bromnitrofluoresceïnen größere Beständigkeit nach, als dem Eosin. — Endlich sind auch Chlorderivate des Fluoresceïns dargestellt und als Aureosin¹⁾ in den Handel gebracht worden, ohne sich jedoch in der Färberei einzubürgern.

Auf das aus Phtalsäureanhydrid und Pyrogallol entstehende Gallcin²⁾, sowie das daraus mittelst Schwefelsäure hervorgehende Coerulein und auf deren beschränkte Anwendung in der Färberei sei kurz hingewiesen.

Das theoretische sowie praktische Interesse, welches die Phtaleine erregen, wird noch erhöht durch die nahen Beziehungen, welche sie einmal zum Triphenyl-

methan, sodann zum Anthracen aufweisen. Eine genaue Erörterung dieser Verhältnisse würde hier zu weit führen; es sei nur daran erinnert, daß die durch Reduction der Phtaleine in alkalischer Lösung entstehenden Säuren (die Phtaline) Abkömmlinge des Triphenylmethans sind, und daß diese, sowie die Phtaleine, durch genügend starkes Erhitzen mit Schwefelsäure in Derivate des Anthracens umgewandelt werden (aus Phenolphtalein entsteht so Dyanthracinon s. unter Anthracen).

C. Naphthalin, C₁₀H₈, und Abkömmlinge desselben.

Die wichtigsten, aus dem Naphthalin hervorgehenden Farbstoffe gehören der Classe der Azoverbindungen an, welche im folgenden Abschnitte abgehandelt sind. In diesem Capitel sollen die zur Herstellung aller zum Naphthalin in Beziehung stehenden Farbstoffe erforderlichen Zwischenproducte — Naphthalin, Naphtole, Naphthylamine zc. — sowie einige gefärbte Abkömmlinge dieser beschrieben werden. Letztere treten fast gänzlich in den Hintergrund gegenüber den Azofarbstoffen, welche sich aus den Naphtole, Naphthylaminen, resp. deren Sulfonsäuren ableiten (s. folg. Cap.).

Naphthalin, C₁₀H₈. Die Reinigung des Roh-naphthalins, welches sich aus den letzten Antheilen der Leichtöle und den ersten der Schweröle des Steinkohlentheers abscheidet, geschieht durch successive Behandlung mit Natronlauge und mit Schwefelsäure, schließlich durch Destillation (resp. Sublimation). Die Einzelheiten dieser Verfahren sind im Art. Steinkohlentheerproducte nachzusehen.

Das Naphthalin wird behufs Verarbeitung auf Farbstoffe, Phtalsäure u. s. w. in sehr großen Mengen und ziemlich rein in den Handel eingeführt. Seine Reinheit erkennt man daran, daß es sich mit concentrirter Schwefelsäure nicht schwarz färbt.

Das Naphthalin bildet glänzende, bei 80° schmelzende Blättchen von eigenthümlichem, nicht angenehmem Geruche; obwohl erst bei 217° siedend, ist es doch sehr leicht mit Wasserdämpfen und Gasen auch bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, derart, daß sein Dampf von dem Leuchtgase, welches immer davon enthält, auf weite Strecken fortgeführt wird. In Wasser ist es nicht, in Alkohol leicht, in Aether sehr leicht löslich. — Sein chemisches Verhalten gleicht dem des Benzols; wie dieses, wird Naphthalin durch Salpetersäure in Nitroderivate, durch Schwefelsäure in Sulfonsäuren u. s. w. umgewandelt. Seine so entstehenden Abkömmlinge sind unten beschrieben.

Verwendung des Naphthalins. — Verschiedene Abkömmlinge des Naphthalins dienen zur Herstellung von Farbstoffen und werden zu diesem Zwecke in großem Maßstabe aus dem Naphthalin bereitet. Hervorragende Bedeutung haben die dem Phenol, resp. Anilin entsprechenden Naphtole und Naphthylamine. — Dasselbe dient ferner in der Technik zur Gewinnung von Phtalsäure; seine Umwandlung in diese ist in dem Capitel: Phtaleine behandelt (S. 990).

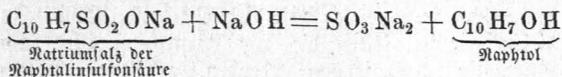
¹⁾ D. R. P. Nr. 2618 (1877).

²⁾ Ramentl. Buchta, Ber. chem. Ges. 14, 1326 und Ann. Chem. 209, 249 ff.; Dingl. pol. Journ. 229, 178.

Abkömmlinge des Naphthalins.

Die oben genannten Derivate des Naphthalins, die wichtigsten Zwischenproducte zur Erzeugung von Farbstoffen, gehen nicht direct aus diesem hervor; ihre Entstehungsweise entsprechen zum Theil denen des Phenols und Anilins. Während man jedoch die Carbonsäure im Theer findet und daraus gewinnt, muß man die correspondirenden Naphthole auf umständliche Weise aus dem Naphthalin darstellen.

Naphthole, $C_{10}H_7(OH)$. Die beiden, auch D γ -naphthaline genannten Naphthole werden durch die Bezeichnung α - und β - von einander unterschieden. Man gewinnt dieselben durch Schmelzen der α - und der β -Naphthalinsulfonsäure mit Natriumcarbonat. Der dabei stattfindende Proceß wird durch folgende Gleichung erläutert:



Da die aus β -Naphthol hervorgehenden Farbstoffe geschätzter sind, als die aus α -Naphthol, so wird in der Technik vorzugsweise ersteres gewonnen.

Die isomeren Naphthalinsulfonsäuren¹⁾ entstehen neben einander durch Wechselwirkung von Naphthalin und Schwefelsäure, und zwar bildet sich die werthvollere β -Säure reichlicher bei erhöhter, die α -Säure wiegt in dem nur auf 80° erwärmten Gemische vor. Zur Trennung der beiden Sulfonsäuren bedient man sich der verschiedenen Löslichkeit ihrer Natrium-, resp. Calciumsalze; die der β -Säure werden schwerer von Wasser (auch Weingeist) gelöst, als die der α -Säure.

Zur Darstellung der β -Naphthalinsulfonsäure werden gleiche Theile Naphthalin und concentrirte Schwefelsäure mehrere Stunden lang auf 200° erhitzt. Das in Wasser gegossene Product wird, nach dem Abfiltriren des unangegriffenen Naphthalins, in der Wärme mit Kalkmilch so lange versetzt, als noch Gips niederfällt. Das sodann mit Soda neutralisirte Filtrat scheidet beim Eindampfen zunächst nur β -naphthalinsulfonsaures Natrium ab, welches, von anhaftender Mutterlauge durch Ausschleudern befreit, auf β -Naphthol verarbeitet wird. — Die Mutterlauge enthält außer dem Salze der α -Säure naphthalindisulfonsaures Natrium; sie können zur Bereitung von α -Naphthol dienen.

Das β -Naphthol wird aus obigem β -naphthalinsulfonsauren Natrium durch Schmelzen mit dem doppelten Gewichte Natronhydrat bereitet²⁾; dieser Proceß geschieht in einem eisernen, mit Rührer versehenen, im Luftbade zu erhitzenden Kessel. Man fügt dem Gemische eine zur Auflösung gerade hinreichende Menge Wasser hinzu und steigert die Temperatur allmählig, zuletzt bis 300°. Wenn auf solche Weise die Reaction beendigt ist, wird die Schmelze, in Wasser gelöst, mit Salzsäure zerlegt³⁾; unter Entweichen von schwefliger Säure scheidet sich das β -Naphthol ab, wird abgepreßt und durch Destillation

gereinigt. Die tägliche Production desselben in deutschen Fabriken wurde im Jahre 1881 auf 2000 kg geschätzt.

Das β -Naphthol ist eine krystallinische Substanz von 123° Schmelzpunkt, zwischen 285 und 286° siedend. Durch Destillation wird es in größeren compacten Krystallaggregaten erhalten, welche durch Erstarren des flüssigen Productes gebildet sind; aus Lösungsmitteln, wie Aether oder Benzol, krystallisirt dasselbe in glänzenden Blättern. Von Wasser, selbst heißem, wird es nur wenig gelöst.

Durch Behandeln von β -Naphthol mit Schwefelsäure bilden sich Sulfon-, resp. Disulfonsäuren desselben, welche zur Gewinnung wichtiger Azofarbstoffe dienen (s. u.). — Durch Erhitzen des β -Naphthols mit Ammoniak wird β -Naphthylamin erzeugt (s. Darstellung dieses). — Salpetrige Säure verwandelt dasselbe in Nitroso- β -Naphthol, Salpetersäure in Dinitro- β -Naphthol.

Das α -Naphthol¹⁾ wird genau wie die β -Verbindung aus α -naphthalinsulfonsaurem Natrium bereitet. Zur Darstellung des letzteren wird ein Gemenge von 3 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Naphthalin 8 Stunden lang auf 80° erwärmt, die wässrige Lösung des Productes mit Kalk versetzt, und aus dem Filtrate vom Gips mittelst Kalk das schwer lösliche Calciumsalz der β -Naphthalinsulfonsäure abgetrennt; das der α -Säure bleibt in Lösung.

Das α -Naphthol ist krystallinisch, bildet glänzende, bei 94° schmelzende Nadeln, es siedet zwischen 278 und 280°. Von dem β -Naphthol läßt es sich durch das Verhalten gegen Chloralkalilösung unterscheiden; letztere färbt seine wässrige Lösung anfangs dunkelviolett und scheidet bald ebenso gefärbte Flocken ab; die β -Naphthollösung färbt sich mit Chloralkali nur schwach gelb. Auch gegen Eisenchlorid verhalten sich beide Naphthole verschiedenartig: α -Naphthol giebt damit zunächst eine milchige Trübung, dann eine von Roth in Violet übergehende Färbung, β -Naphthol zuerst eine grünliche Färbung, dann weiße Trübung und Abscheidung weißer Flocken.

Von den Derivaten des α -Naphthols sind einige Nitroverbindungen, namentlich das Dinitro- α -Naphthol, als Farbstoffe in den Handel gebracht (s. u.). Das α -Naphtholblau ist ebenfalls unter den Farbstoffen zu beschreiben.

Sulfonsäuren und Nitroderivate der Naphthole. Die Naphthole lassen sich außerordentlich leicht sulfoniren. Zumal die betreffenden Abkömmlinge des β -Naphthols haben große technische Bedeutung gewonnen.

α -Naphtholsulfonsäure entsteht durch Digeriren von 1 Th. Naphthol und 2 Th. Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Ihr Dinitroderivat wird technisch dargestellt²⁾, und zwar durch successive Einwirkung von überschüssiger stark rauchender Schwefelsäure und von Salpetersäure auf α -Naphthol. Zuerst bildet sich dabei α -Naphtholtrisulfonsäure, $C_{10}H_4(OH)(SO_2OH)_3$, welche mit Wasser verdünnt, durch allmählichen Zusatz

¹⁾ Vergl. Faraday, Pogg. Ann. 7, 104; Merz zc., Zeitschr. f. Chem. 1868, 393; Ber. chem. Ges. 7, 195, 710.

²⁾ Vergl. Schäffer, Ann. Chem. 152, 282; Häussermann, Theerfarbstoffe, S. 70.

³⁾ Bezüglich einer Modification s. Jahresber. d. chem. Technol. 1884, S. 508.

¹⁾ Vergl. Keller, Ann. Chem. 152, 275.

²⁾ D. R. P. Nr. 10785 (1879), und P. Lauterbach, Ber. chem. Ges. 14, 2028.

von Salpetersäure (1,38 spec. Gew.) unter Abspaltung von 2 Sulforylen (SO_2OH) in

Dinitro- α -Naphtholsulfonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NO}_2)_2(\text{OH})\text{SO}_2\text{OH}$, umgewandelt wird. Dieselbe scheidet sich krystallinisch ab, kann auch durch Ueberföhren in ihr schwer lösliches Kaliumsalz isolirt werden. Letzteres, sowie das Natriumsalz (leichter löslich), kommt als Naphtholgelb S. in den Handel (Ersatz für Pikrinsäure); es färbt Wolle und Seide rein gelb. — In naher Beziehung zu diesem Farbstoffe steht das

Dinitro- α -Naphthol¹⁾, $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{OH}$, von welchem verschiedene Salze (Na, Ca-Salz) als geschätzte Farbstoffe — Naphthalin gelb, Manchester gelb, Martins gelb — Handelsproducte sind, namentlich früher waren. Dasselbe wird auf verschiedenen Wegen aus dem α -Naphthol erzeugt: so durch Einwirkung mäßig concentrirter Salpetersäure auf letzteres entweder direct, oder nach Auflösen desselben in concentrirter Schwefelsäure. Auch aus α -Naphthylamin läßt sich das Dinitronaphthol durch Behandeln mit Salpetersäure oder besser durch voraufgehende Einwirkung von salpetriger Säure darstellen; in letzterem Falle setzt man zur Lösung von salzsaurem Naphthylamin eine solche von salpetrigsaurem Natrium und führt das entstandene Amidazonaphthalin durch Kochen mit Salpetersäure in Dinitronaphthol über. Dasselbe scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser krystallinisch ab, bildet hellgelbe, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln (von 138° Schmelzpunkt). Seine Salze sind gelbroth, das Dinitronaphtholnatrium, $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$, in Wasser leicht, das Calciumsalz (mit 6 Mol. Wasser krystallisirend) schwer löslich. Sie färben das 200fache Gewicht Wolle, resp. Seide schön und rein gelb. — Durch andere in neuerer Zeit entdeckte gelbe Farbstoffe hat dies Naphthalin gelb an Bedeutung sehr verloren.

Sulfonsäuren des β -Naphthols. — Je nach der Dauer der Einwirkung und der Temperatur, sowie nach der Beschaffenheit der Schwefelsäure gehen aus β -Naphthol verschiedene Sulfonsäuren hervor: unter 100° und bei Anwendung gewöhnlicher Schwefelsäure Mono-, über 100° , zumal bei Gegenwart von Schwefelsäureanhydrid, Di-sulfonsäuren.

β -Naphtholmonosulfonsäuren,
 $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})\text{SO}_2\text{OH}$.

Durch möglichst kurz dauernde Wirkung englischer Schwefelsäure auf β -Naphthol bei 50 bis 60° entstehen zwei isomere Säuren zu etwa gleichen Mengen, welche als α - und als β -Sulfonsäure des β -Naphthols bezeichnet werden²⁾. Wird die Temperatur über 60° gesteigert und die Dauer der Reaction verlängert, so nimmt die Menge der β -Säure auf Kosten der α -Säure bedeutend zu. Die letztere hat sich nun als technisch besonders werthvoll gezeigt, so daß man darauf bedacht ist, dieselbe in möglichst großer Menge zu erzeugen und von der β -Säure zu trennen. Während letztere schon vor

längerer Zeit aufgefunden wurde, ist die β -Naphthol- α -Sulfonsäure erst neuerdings entdeckt worden.

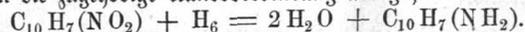
β -Naphthol- α -Sulfonsäure¹⁾ wird im Großen folgendermaßen bereitet: Man trägt 100 kg feinst gepulvertes, trockenes β -Naphthol möglichst schnell und unter Umröhren in 200 kg englische Schwefelsäure ein, wobei Erwärmung eintritt, welche durch Zuleiten von Dampf so gesteigert wird, daß die Temperatur 50 bis 60° erreicht. Nach etwa 15 Minuten hat sich das β -Naphthol aufgelöst; man gießt das Product in kaltes Wasser und stellt entweder die Natriumsalze der beiden isomeren Sulfonsäuren, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{ONa})\text{SO}_2\text{ONa}$, dar, von denen das der α -Sulfonsäure in 90 procentigem Alkohol löslich ist, das der β -Säure nicht, oder trennt beide Säuren mit einer Diazorylöl-Lösung (s. unter Croceinscharlach). — Mäßig verdünnte Salpetersäure verwandelt die β -Naphthol- α -Sulfonsäure in schön gelbe Farbstoffe, welche als Croceingelb bezeichnet werden. Die wichtigste Verwendung dieser Säure besteht in ihrer Ueberföhren in Croceinscharlach (s. Azofarbstoffe).

β -Naphthol- β -Sulfonsäure²⁾ (Schäffer'sche Säure), durch Sulfonirung des β -Naphthols unter 100° entstehend (s. oben), unterscheidet sich von der isomeren α -Säure einmal dadurch, daß ihre Salze schwerer in Wasser (resp. Weingeist) löslich sind, sodann namentlich dadurch, daß sie sich zur Erzeugung von Farbstoffen viel weniger eignet, als die α -Säure.

β -Naphtholdisulfonsäuren³⁾,
 $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})(\text{SO}_2\text{OH})_2$,

bilden sich in zwei isomeren Modificationen durch 12stündiges Erhitzen von 1 Th. β -Naphthol mit 3 Th. englischer oder rauchender Schwefelsäure. Zwischen den beiden Isomeren bestehen ähnliche Unterschiede, wie zwischen den obigen Monosulfonsäuren: das Natriumsalz der einen sogenannten β -Naphthol- A -Disulfonsäure ist in 90 procentigem Weingeist nicht, das der anderen, B -Disulfonsäure, darin leicht löslich; im Großen werden sie auf diese Weise von einander getrennt. Das erstere liefert mit Diazoverbindungen tief rothe oder violette, das zweite mehr orangerothe Farbstoffe (s. d.).

Naphthylamine, Amidonaphthaline, $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{NH}_2)$. Das dem α -Naphthol entsprechende α -Naphthylamin wird im Großen dargestellt, und zwar durch Reduction des α -Nitronaphthalins, welches, gleich dem Nitrobenzol, durch nascirenden Wasserstoff in die zugehörige Amidoverbindung übergeht:



Das α -Nitronaphthalin ist das erste Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphthalin; das isomere β -Nitronaphthalin entsteht hierbei nicht. Zur Gewinnung des ersteren in großem Maßstabe bringt man auf 10 Gewichtstheile Naphthalin ein Gemisch von 8 Th. Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) und 10 Th. concentrirte Schwefelsäure zusammen in einen Appa-

¹⁾ Martins, Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 80; Darmstädter u. Wichelhaus, Ann. Chem. 152, 299; Ber. Chem. Ges. 2, 113.

²⁾ Bezügl. der Bildung einer dritten Isomeren vergl. Jahresber. d. Chem. Technol. 1884, S. 603.

¹⁾ Fr. Bayer u. Co., D. R. P. Nr. 18 027 (1881).

²⁾ Schäffer, Ann. Chem. 152, 296.

³⁾ D. R. P. Nr. 3229 (1878); Griefß, Ber. Chem. Ges. 13, 1956.

rate, wie ein solcher zur Bereitung des Nitrobenzols dient (S. 934). Das noch flüssige, auf der Säure schwimmende Product wird unter Umrühren in Wasser gegossen und damit, nach Zusatz von Alkali, gewaschen.

Das α -Nitronaphthalin krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben, bei 61° schmelzenden Nadeln, ist nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol löslich.

Um das α -Nitronaphthalin zu reduciren, fügt man zu einem auf etwa 80° erwärmten Gemische desselben mit ebenso viel Wasser eine gleiche Menge Eisenspäne und sodann allmählig Salzsäure. Die resultirende Lösung wird mit Kalk gesättigt, das frei gemachte Naphthylamin daraus über freiem Feuer abdestillirt, sodann nochmals aus eisernen Cylindern rectificirt.

Das α -Naphthylamin, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich, bildet, durch Destillation erhalten, zusammenhängende, in der Regel grau gefärbte Krystallaggregate von radialer Structur, schmilzt bei 50°, siedet gegen 300°. Mit Säuren bildet es gut krystallisirende Salze, überhaupt verhält es sich dem Anilin sehr ähnlich. Die Wasserstoffatome seines Amidradicals lassen sich durch Methyl zc., eines derselben durch Phenyl-Acetyl mittelst der gleichen Agentien ersetzen, wie die entsprechenden Wasserstoffatome des Anilins. Durch passende Einwirkung von salpêtriger Säure wird das Naphthylamin in Diazkörper übergeführt, welche zur Herstellung von Farbstoffen dienen.

Eine Sulfonsäure des α -Naphthylamins, die sogenannte Naphthionsäure¹⁾, $C_{10}H_6(NH_2)SO_2OH$, bildet sich als Hauptproduct der Einwirkung von Schwefelsäure auf α -Naphthylamin; sie dient in ähnlicher Weise, wie die analoge Sulfanilinsäure (S. 949), zur Gewinnung von Azofarbstoffen (s. d.).

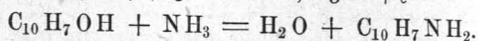
Ihre Darstellung geschieht, wie die der letzteren, durch Erhitzen von α -Naphthylamin mit überschüssiger Schwefelsäure, und zwar folgendermaßen²⁾: 100 kg fein gepulvertes α -Naphthylamin werden in 400 kg Schwefelsäurehydrat (oder 500 kg Schwefelsäure von 66° B.) gelöst, die Flüssigkeit so lange auf 80 bis 100° erhitzt, bis eine Probe sich in Natronlauge klar löst, darauf in viel Wasser gegossen, und die nach einigem Stehen abfiltrirte Naphthionsäure mit kaltem Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt etwa 80 Proc.

Die Naphthionsäure krystallisirt aus heißem Wasser, worin sie mäßig löslich ist, in kleinen Nadeln (mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser). Salpêtrige Säure verwandelt sie in Diazonaphthalinsulfonsäure, $C_{10}H_6N_2SO_3$, welche mit Phenolen, sowie Aminen zu Azofarbstoffen zusammentritt³⁾.

Das β -Naphthylamin, in chemischer Hinsicht der α -Verbindung sehr ähnlich, ist leichter als diese, in Wasser löslich, krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen von 112° Schmelzpunkt und siedet bei 294°. Von dem α -Naphthylamin unterscheidet es sich durch sein Ver-

halten zu Oxydationsmitteln. In der Lösung von salzsaurem α -Naphthylamin bewirkt Eisenchlorid einen blauen Niederschlag, β -Naphthylaminsalz bleibt unverändert.

Das zu technischen Zwecken dienende β -Naphthylamin wird durch Wechselwirkung von β -Naphthol und Ammoniak¹⁾ dargestellt, welche bei hoher Temperatur und unter Druck sich gemäß folgender Gleichung umsetzen:



Zweckmäßig wird ein inniges Gemisch von 10 kg β -Naphthol, 4 kg Natronhydrat und 4 kg Salmiak in einem Autoclaven 2 bis 3 Tage lang auf 150 bis 160° erhitzt; das Natron macht aus dem Salmiak Ammoniak frei, welches weiter auf β -Naphthol wirkt. Von letzterem bleibt ein nicht geringer Theil unangegriffen, welchen man dem Producte durch Digeriren mit Natronlauge entzieht. Der Rückstand giebt an verdünnte Salzsäure das entstandene β -Naphthylamin ab, während das in geringer Menge durch eine secundäre Reaction gebildete Dinaphthylamin zurückbleibt. Aus der salzsauren Lösung kann das β -Naphthylamin ähnlich der isomeren α -Verbindung (s. oben) abgetrennt werden.

Die Verwendung der Naphthylamine, resp. ihrer Sulfonsäuren, zur Gewinnung von Farbstoffen ist im folgenden Abschnitte beschrieben.

D. Azofarbstoffe.

Theoretisches und Geschichtliches. — Die Azofarbstoffe werden erst seit dem Jahre 1878 im großen Maßstabe fabricirt, ihre Bedeutung ist von da ab in ununterbrochenem Wachsen begriffen. Zwar stößt man schon früher auf die technische Darstellung einiger dahin gehörender Körper, wie Anilingelb, Phenylenbraun, jedoch spielten diese nur eine untergeordnete Rolle.

P. Grieff²⁾ gebührt in erster Linie das Verdienst, die Azofarbstoffe entdeckt und ihnen den Weg in die Technik eröffnet zu haben. Nach ihm sind insbesondere D. Witt und R. Nietzki als hervorragend an der Entwicklung dieses Industriezweiges theilhaftig zu nennen.

Chemisch betrachtet sind die Azofarbstoffe, welche gelb, orange, roth bis braun färben und sich meist durch Echtheit auszeichnen, Abkömmlinge des Azobenzenols, $(C_6H_5)_2N_2$, und Azonaphthalins, $(C_{10}H_7)_2N_2$, resp. des intermediären Benzolazonaphthalins oder Azophenylnaphthyls, $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{matrix} \right\} N_2$. Diese Verbindungen, obwohl gefärbt, ermangeln doch der Fähigkeit, als Farbstoffe zu wirken; sie gehen in solche über, sobald ein oder mehrere Atome Wasserstoff derselben durch Radicale, wie (OH), (NH_2) , $N(CH_3)_2$ zc. ersetzt werden.

Um solche Abkömmlinge darzustellen, geht man nicht von obigen Azokörpern aus, vielmehr bedient man sich der schönen, von P. Grieff erforschten und ausgedehnten Reaction, welche in der Wechselwirkung von sogenannten Diazoverbindungen mit Phenolen, sowie aromatischen Aminen und Abkömmlingen derselben besteht. Als

¹⁾ Piria, Ann. Chem. 78, 31; namentl. Witt, Ber. chem. Ges. 19, 55.

²⁾ Privatmittheilung.

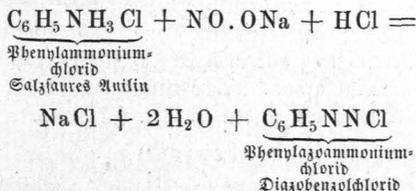
³⁾ Bezüglich der α -Naphthylaminsulfonsäure und mittelst derselben bereiteten Farbstoffe s. D. R. P. Nr. 10779 (1880). Ueber β -Naphthylaminsulfonsäuren und daraus hervorgehende Farbstoffe s. D. R. P. Nr. 29 084 (1884).

¹⁾ D. R. P. Nr. 14 612.

²⁾ Ber. chem. Ges. 12, 143; Polyt. Journ. 234, 140.

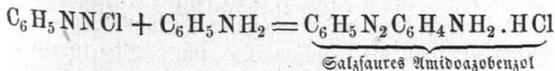
Materialien dienen somit Verbindungen, welche auch bei Herstellung anderer Farbstoffe von Wichtigkeit sind. Zur Gewinnung von Diazokörpern sind ebenfalls aromatische Amine erforderlich. Als wichtigste Ausgangsproducte seien hier das Anilin, Dimethylanilin, Diphenylamin, die Naphthylamine, sowie Resorcin, die Naphthole und Sulfonsäuren derselben genannt. Die Industrie der Azofarbstoffe hat ganz besonders die Verwerthung der früher zum Theil nutzlosen Abkömmlinge des Naphthalins möglich gemacht.

Da sämtliche Azofarbstoffe mit Hülfe einer sich im Wesentlichen wiederholenden Reaction erzeugt werden, so erscheint es zweckmäßig, diese im Voraus ausführlich zu erörtern. In erster Linie gehören dazu Diazoverbindungen¹⁾. Unter solchen versteht man Producte der Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Amine, aus diesen durch Substitution von 3 At. Wasserstoff mittelst 1 At. Stickstoff hervorgehend. Technisch stellt man Diazoverbindungen so dar, daß der betreffende Amidokörper in saurer Lösung mit salpetrigsaurem Natrium bei niedriger Temperatur zusammengebracht und so diazotirt wird. Läßt man z. B. Anilin (Amidobenzol) in salzsaurer Lösung mit der äquivalenten Menge $\text{NO} \cdot \text{ONa}$ zusammentreffen, so vollzieht sich in der Kälte die gewünschte Reaction gemäß folgender Gleichung:



Durch diese Gleichung wird die Substitution der drei Wasserstoffatome des Phenylammoniums durch 1 At. Stickstoff veranschaulicht; das Diazobenzolchlorid, rationell: Phenylazobenzolchlorid, ist in der Lösung enthalten. Aus salzsaurem Naphthylamin bildet sich unter gleichen Bedingungen Diazonaphthalinchlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NNCl}$, u. s. f. Diese Diazokörper sind außerordentlich reaktionsfähig, daher auch sehr geneigt, sich zu zersetzen. Ihre Lösungen müssen deshalb möglichst bald, nachdem sie hergestellt sind, verarbeitet werden.

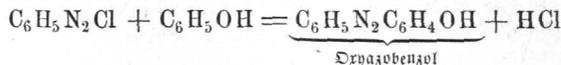
Bringt man zu Diazobenzolchlorid in saurer Lösung Anilin, so vereinigen sich beide zu salzsaurem Amidoozobenzol:



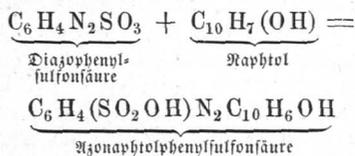
Der Vorgang kann betrachtet werden als Substitution eines Anilin-Wasserstoffatoms, durch den Complex Diazophenyl, ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$). Das so entstehende basische Amidoozobenzol vereinigt sich mit der gleichzeitig gebildeten Salzsäure. Dasselbe, wie auch die anderen, auf analogem Wege erzeugten Azokörper sind sogenannte Paraverbindungen, da das Paramwasserstoffatom des Anilins durch Diazophenyl ersetzt wird.

¹⁾ Von P. Grieff entdeckt.

Wenn der auf analoge Weise entstehende Azokörper keine basischen, vielmehr saure Eigenschaften hat, so scheidet sich die freie Verbindung ab. Der einfachste derartige Fall ist in der Wechselwirkung von Diazobenzolchlorid und Phenol gegeben:

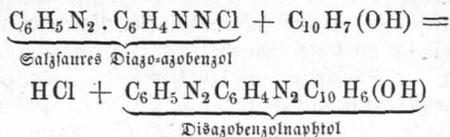


Man unterscheidet demgemäß zwei Classen von Azofarbstoffen: basische und saure, deren Verwendung in der Färberei, ihrem chemischen Charakter nach, eine verschiedene ist. Von den sauren Farbstoffen haben namentlich die Sulfonsäuren ganz besondere Bedeutung gewonnen; dieselben werden theils durch directe Sulfonirung von Azoverbindungen, theils aus Diazosulfonsäuren und Ory- oder Amidokörpern dargestellt. Letztere Bildungsweise sei durch folgendes Beispiel illustriert:



Diese Sulfonsäuren, resp. ihre Salze, führen nach Witt's Vorschlag den Collectivnamen: Tropäoline (nach der Farbe von Tropäolum majus). Für andere Azofarbstoffe findet man wohl die Bezeichnungen Chrysoidine, Chrysoine (s. w. u.).

Eine zweite Hauptabtheilung der Azofarbstoffe besteht aus solchen Körpern, welche durch Combination von diazotirten Amidoazoverbindungen mit Aminen, resp. Phenolen, hervorgehen: Farbstoffe, welche zweimal den Complex (N_2) enthalten. Man nennt dieselben wohl Disazoverbindungen. Beliebte Scharlachfarben gehören hierher (Viebricher, Crocein-Scharlach etc.). Als Beispiel diene die Wechselwirkung von diazotirtem Amidoazobenzol und Naphthol:



Endlich können aus manchen Diamidoverbindungen, wie Benzidin, durch Einwirkung von salpetriger Säure sogenannte Tetrazokörper hervorgehen, welche ebenfalls zweimal den Complex (N_2) enthalten, und aus welchen durch Combination mit Aminen, Phenolen etc. complicirte Azofarbstoffe erzeugt werden.

Obige Beispiele genügen zur Erläuterung der allgemeinen Reaction, welche die Azofarbstoffe liefert, sie zeigen ferner die außerordentliche Ausdehnbarkeit derselben. Die Sicherheit, mit der man den Verlauf und Erfolg derartiger Reactionen voraussehen kann, die Einfachheit der Apparate etc. haben die Entwicklung dieses Industriezweiges sehr erleichtert. Von den fast unzähligen Combinationen, welche auf solche Weise zur Ausführung gelangt und patentirt sind, haben sich verhältnißmäßig wenige in der Technik dauernd bewährt. Die Azofarbstoffe von größerer Bedeutung sind im Folgenden ausführlich abgehandelt, solche von untergeord-

netem Werthe nur kurz erwähnt, soweit ihre technische Anwendung versucht worden ist.

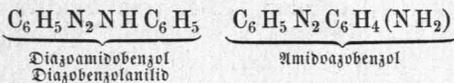
Man kann die Azofarbstoffe in zwei große Gruppen einteilen: Azo- und Diazo- (resp. Tetrazo-)farbstoffe.

Die ersteren gliedern sich zweckmäßig in Abkömmlinge des Azobenzols und des Azonaphthalins, resp. Benzolazonaphthalins.

I. Von dem Azobenzol sich ableitende Farbstoffe.

Der einfachste zusammengesetzte Repräsentant dieser Classe ist das Amidoazobenzol, welches in Verbindung mit Säuren als Anilingelb zuerst von allen Azofarbstoffen technische Anwendung gefunden hat. Nach demselben kam das salzsaure Triamidoazobenzol als Phenylbraun in den Handel. Der neueren Zeit gehören die übrigen hierher zu zählenden Farbstoffe an, welche mit den zwei obigen in systematischer, nicht chronologischer Folge abgehandelt sind.

Amidoazobenzol, $C_6H_5N_2C_6H_4(NH_2)$. Das zuerst im Jahre 1863 als Handelsproduct erscheinende Anilingelb wurde von Griefß und Martius¹⁾ als oxalsaures Amidoazobenzol erkannt. Seine Darstellung geschah durch Behandeln von Anilin mit salpetriger Säure zc. Dieser Entstehungsweise von Amidoazobenzol liegt die Thatsache zu Grunde, daß Anilin in kalter alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure das sogenannte Diazoamidobenzol, in warmer aber das isomere Amidoazobenzol liefert. Das erstere setzt sich, namentlich bei Gegenwart von Anilin leicht in letzteres um. Die Ursache der Isomerie beider erhellt aus folgenden Formeln:



Die technische Darstellung²⁾ des Amidoazobenzols geschieht jetzt durch passende Wechselwirkung von salzsaurem Anilin und salpetrigsaurem Natrium, wobei das primär gebildete Diazobenzolchlorid mit Anilin im Sinne der Gleichung S. 1001 reagirt. Zu diesem Zwecke fügt man allmählig 2 Th. salzsaures Anilin (in Lösung) zu ebenfalls in Wasser gelöstem Natriumnitrit (1 Th.) und hält die Temperatur unter 50°. Bald nach Beendigung des Processes setzt man überschüssige Salzsäure, dann Wasser zu und filtrirt von dem schwer löslichen salzsauren Amidoazobenzol ab, während das unangegriffene salzsaure Anilin sich im Filtrate findet. Ersteres besteht aus zusammengehäuften, stahlblau schimmernden Nadeln.

Da das Amidoazobenzol, welches gelbe, bei 127° schmelzende Prismen bildet, eine schwache Base ist, so zersetzen sich seine Salze durch Kochen mit Wasser. Zum Färben wird das salzsaure Salz (s. oben) unter Zusatz von Essigsäure in heißem Wasser gelöst; Wolle sowie Seide fixiren ohne Beize den Farbstoff. Jedoch wird es heute nur selten direct angewandt, ist vielmehr Zwischenproduct zur Gewinnung von Säuregelb, sowie von Indulin zc. (s. u.).

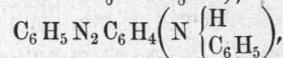
¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1866, S. 132.

²⁾ Vergl. Gräffler, Polyt. Journ. 232, 192.

Derivate des Amidoazobenzols. — Amidoazobenzolsulfonsäure, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} SO_2OH \\ N_2C_6H_4(NH_2) \end{Bmatrix}$, besitzt als Farbstoff — Echthgelb oder Säuregelb — ungleich größere Bedeutung als das Anilingelb; sie dient auch in großen Mengen zur Gewinnung von Viebrüher und Crocein-Scharlach (s. Diazoverbindungen). Der eine Weg zur Darstellung des Echthgelbs besteht in dem Behandeln von salzsaurem Amidoazobenzol (1 Th.) mit 3 bis 5 Th. rauchender Schwefelsäure¹⁾ bei Temperaturen unter 100°. Mit der längeren Dauer der Einwirkung und höherer Temperatur mischt sich der zunächst gebildeten Monosulfonsäure eine Disulfonsäure bei, welche beide nach dem Verdünnen mit Wasser ausgefällt werden. Auf die Trennung beider verzichtet man in der Technik; dieselbe gelingt mittelst ihrer Natriumsalze, von denen das der Monosulfonsäure in kaltem Wasser schwer, das der anderen leicht löslich ist. Die andere Methode zur Gewinnung von Echthgelb beruht auf der Wechselwirkung von Anilin mit der aus Sulfanilinsäure hervorgehenden Diazophenylsulfonsäure (siehe Gleichung S. 1002). Man gewinnt letztere durch Digeriren jener mit einer Lösung von salpetrigsaurem Natrium und mit Salzsäure (bei mäßiger Temperatur); sodann setzt man, ohne die Diazo Verbindung zu isoliren, Anilin hinzu, läßt einige Zeit stehen und salzt (mit Kochsalz) die Sulfonsäure aus.

Zum Färben mit derselben bedient man sich schwach saurer Bäder; die erzielten Töne sind kanariengelb. Durch Vereinigung mit anderen Farbstoffen erhält man allerhand Mischfarben, welche namentlich in der Wollfärberei Anwendung finden (s. Art. Färberei).

Phenylamidoazobenzol²⁾,



bildet sich durch Wechselwirkung von Diazobenzolchlorid und Diphenylamin in alkoholischer Lösung. Die Sulfonsäure desselben, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} SO_2OH \\ N_2C_6H_4NH(C_6H_5) \end{Bmatrix}$ durch Combination der Diazobenzolsulfonsäure mit Diphenylamin dargestellt, wird technisch erzeugt. Ihr Kaliumsalz, welches in prachtvollen goldgelben, flachen Nadeln krystallisirt, ist als Tropäolin OO (Orange), sowie unter anderen Bezeichnungen in den Handel gebracht worden. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich; es färbt Wolle und Seide ohne Beize orange in verschiedenen Nuancen, dient außerdem mit Indigocarmin, Fuchsin zc. gemischt zur Erzeugung von Modifarben. Aus der Lösung des Kaliumsalzes machen Mineralsäuren die Sulfonsäure unter Violettfärbung frei. Da selbst in höchst verdünnten Lösungen eine Spur freier Säure sich durch röthliche Färbung wahrnehmen läßt, so hat man das Kaliumsalz mit Erfolg als Indicator in der Titrimetrie angewandt.

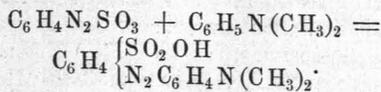
Dimethylamidoazobenzolsulfonsäure³⁾, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} SO_2OH \\ N_2C_6H_4N(CH_3)_2 \end{Bmatrix}$, ist das Product der Wechsel-

¹⁾ Gräffler, Chem. Industrie 1879, S. 49 und 346; D. R. P. Nr. 4186 (und 7094, sowie 9384).

²⁾ Witt, Ber. chem. Ges. 12, 279.

³⁾ Griefß, Ber. chem. Ges. 10, 528.

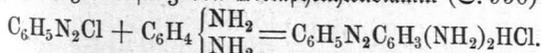
wirkung von Diazobenzolsulfonsäure und Dimethyl-
anilin:



Ihr Ammoniumsalz, bekannt unter der Bezeichnung Goldorange oder Helianthin *z.*, war eine Zeit lang ein geschätztes, Wolle und Seide direct färbendes Handelsproduct. Die daraus abgeschiedene freie Säure bildet violett schimmernde Blättchen; sehr verdünnte Lösungen derselben erscheinen rosa. Wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit dieser Färbung wird auch das Helianthin mit gutem Erfolge als Indicator beim Titriren angewandt.

Diamidoazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$, rationell als Azophenyldiamidophenyl zu bezeichnen, ist in Verbindung mit Salzsäure unter dem Namen Chrysoïdin im Jahre 1876 von einer Londoner Firma auf den Markt gebracht worden. Caro und Witt¹⁾ entdeckten dasselbe etwa gleichzeitig. Die ersten Mittheilungen über seine chemische Zusammensetzung und seine Bildungsweisen lieferte A. W. Hofmann²⁾. Der anfangs viel Aufsehen erregende Farbstoff ist durch andere, später entdeckte Azofarbstoffe in den Hintergrund gedrängt worden.

Die technische Gewinnung des salzsauren Diamidoazobenzols geschieht durch Zusammenbringen einer einprocentigen Lösung von Diazobenzolchlorid mit der zehnprocentigen Lösung von Metaphenyldiamin (S. 950):



Das Chrysoïdin scheidet sich als blutrother Niederschlag ab. Derselbe löst sich in heißem Wasser mit schön gelber Farbe; das auskristallisirende Salz bildet schwarzgrün glänzende Octaëder, welche zerrieben ein rothes Pulver liefern. Aus seiner Lösung fällt Ammoniak das Diamidoazobenzol (feine, gelbe, bei 117° schmelzende Nadeln). Nach der Zusammensetzung ihrer Salze ist diese Base einsäurig; in Lösung vermag dieselbe auch, wie es scheint, zweisäurig zu fungiren; die durch einen Ueberschuß von Mineral Säuren hervortretende carminrothe Färbung der Lösungen wird auf die Bildung saurer Salze zurückgeführt.

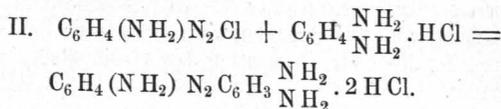
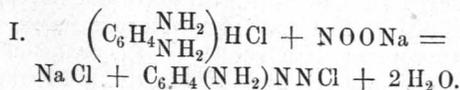
Die aus dem Chrysoïdin durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure hervorgehende Sulfonsäure eignet sich nicht zum Färben³⁾.

Man hat wohl als Chrysoïdine allgemein die mittelst Metaphenyldiamin aus Diazoverbindungen hergestellten Körper bezeichnet; unter diesen findet sich jedoch kein einziger technisch verwerteter Farbstoff.

Triamidoazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$, rationell als Azamidophenyldiamidophenyl zu bezeichnen, ist die Base des geschätzten Phenylbrauns⁴⁾. Ihr

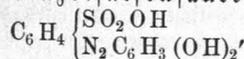
chlorwasserstoffsaures Salz wurde seit 1866 unter dieser Bezeichnung, sowie als Vesuvium und Manchesterbraun in den Handel gebracht. Die technische Gewinnung dieses Farbstoffs geschieht durch allmäligen Zusatz einer kalten, möglichst neutralen, stark verdünnten Lösung von salpétrigsaurem Natrium zu der von salzsaurem Metaphenyldiamin. Die sich bald auscheidende dunkelrothe Masse wird nach dem Waschen mit Wasser in concentrirter Salzsäure gelöst, woraus sich der Farbstoff absetzt. Durch Ammoniak wird daraus die freie Base gewonnen, welche aus kochendem Wasser in gelbbraunen, bei 137° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Die Lösung derselben färbt Wolle und Seide direct gelb bis rothgelb; durch Eintauchen der so gefärbten Stoffe in verdünnte Salzsäure geht das Gelb in sattes Rothbraun über.

Die Entstehung des Triamidoazobenzols läßt sich dadurch erklären, daß zuerst die Bildung von Amidodiazobenzolchlorid angenommen wird, welches sich mit salzsaurem Phenylendiamin in bekannter Weise umsetzt:



Den oben beschriebenen Amidoderivaten des Azobenzols entsprechen zum Theil Dxyverbindungen, von denen jedoch kaum eine von wirklich technischer Bedeutung ist. Ihre Entstehung wurde schon erörtert (s. S. 1002). Weder der einfachste hierher gehörende Körper, das Dyoazobenzol, noch die daraus hervorgehende Sulfonsäure, deren Natriumsalz früher als Tropäolin Y (yellow) in den Handel kam¹⁾, haben praktische Wichtigkeit erlangt. — Eher gilt dies von der

Dioxyazobenzolsulfonsäure,



welche nach ihrer Entstehungsweise Resorcinazobenzolsulfonsäure genannt wird; ihr Kalium- oder Natriumsalz, welche in rothgelben Blättchen krystallisiren, kommen als Chrysoïn oder Tropäolin O in den Handel und dienen namentlich zur Erzeugung von Mischfarben (Olive *z.*). Zur Gewinnung desselben trägt man in die alkalische Lösung von Resorcin Diazobenzolsulfonsäure (S. 1004) ein und fügt nach einigem Stehen Essigsäure hinzu, wodurch sich das saure Kalium- (resp. Natrium-) Salz abscheidet. Die daraus mit Salzsäure frei gemachte Sulfonsäure krystallisirt in dichroitischen, stahlblau schimmernden länglichen Blättchen. Ihre Entstehung ist leicht verständlich.

II. Abkömmlinge des Azonaphthalins und Azophenylnaphthyls.

Zur Gewinnung der Derivate des Azonaphthalins dienen vorzugsweise die Naphthylamine (S. 998) und

¹⁾ Ber. Chem. Ges. 10, 350 und 654; sowie Griefß, *das.* S. 388.

²⁾ Ber. Chem. Ges. 10, 213.

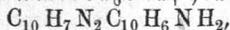
³⁾ Beiläufig sei der Anwendung des ersteren zum Ueberziehen von Glasflächen gedacht, welche in die Dunkelkammern der Photographen nach Absorption der chemisch wirksamen Strahlen das nöthige Licht einlassen sollen.

⁴⁾ Griefß u. Caro, Zeitschr. f. Chem. 1867, S. 278.

¹⁾ Witt, Ber. Chem. Ges. 12, 259.

die Naphthole (S. 995), sowie Sulfonsäuren derselben. Nur wenige der hierher zählenden Farbstoffe sind für technische Zwecke wichtig geworden. Ihre Darstellungsweise entspricht der von den obigen Körpern auf das Genaueste.

Das aus α -Naphthylamin (S. 998) durch Einwirkung von salpetriger Säure oder Diazonaphthalinchlorid hervorgehende α -Amidoazonaphthalin¹⁾,

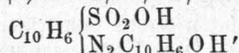


correspondirt dem Amidoazobenzol, wird selbst in der Farbentechnik nicht verwendet, dient aber zur Gewinnung des sogenannten Magdalaroths (s. w. u.).

Das analog jenem constituirte α -, sowie das isomere β -Dyazonaphthalin²⁾, $C_{10}H_7N_2C_{10}H_6(OH)$, durch Einwirkung von Diazonaphthalinchlorid (aus salzsaurem Naphthylamin und Natriumnitrit) auf α - oder β -Naphthol in alkalischer Lösung erzeugt, sind dunkelrothe Pulver.

Die außerordentliche Schwerlöslichkeit dieser Körper steht ihrer Verwendung im Wege; zur Beseitigung dieses Uebelstandes hat man Sulfonsäuren derselben dargestellt, deren Salze lösliche und echte Farbstoffe sind. Bei ihrer Gewinnung spielt sowohl die Diazobenzolsulfonsäure, als die aus der Naphthionsäure (S. 999) mittelst salpetriger Säure entstehende Diazonaphthalinsulfonsäure eine wichtige Rolle. Ferner werden vielfach die Sulfonsäuren der Naphthole, namentlich des β -Naphthols, angewandt.

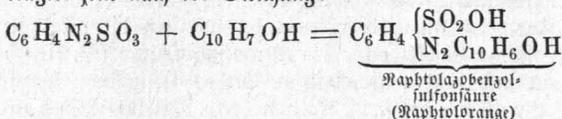
Dyazonaphthalinsulfonsäure,



nach ihrer Entstehung aus β -Naphthol (in alkalischer Lösung) und Diazonaphthalinsulfonsäure,

$C_{10}H_7ONa + C_{10}H_6N_2SO_3 = C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} SO_2OH \\ N_2C_{10}H_6OH' \end{array} \right.$ auch β -Naphtholazonaphthalinsulfonsäure genannt, hat technische Bedeutung, da ihr Natriumsalz ein geschätzter Farbstoff ist; es kommt als Echthroth, Kocellin, Mauracienne zc. in den Handel³⁾ (s. Art. Färberei). Aus dem leicht löslichen Salze wird die freie Säure durch Mineralsäuren abgeschieden; sie krystallisirt in rothbraunen Nadelchen.

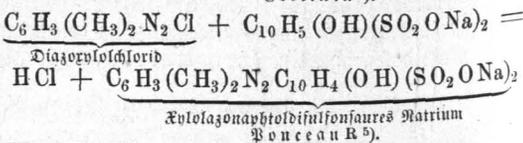
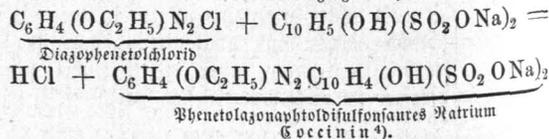
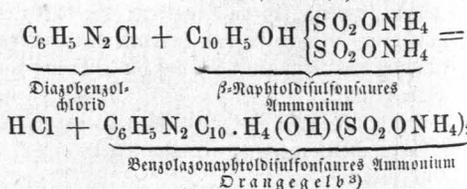
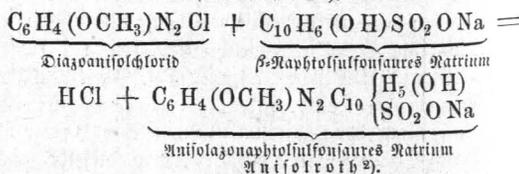
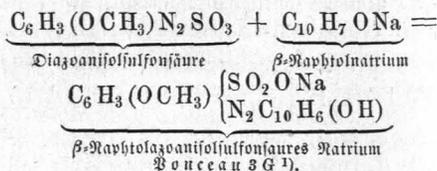
Wendet man Diazobenzolsulfonsäure an, so entstehen durch Combination derselben mit Naphtholen, resp. Naphthylaminen, ebenfalls Farbstoffe, mit Naphthol z. B. reagirt jene nach der Gleichung:



Nach dieser Reaction werden große Mengen Handelsproduct gewonnen, welches, je nachdem α - oder β -Naphthol dazu gedient hat, als α - resp. β -Naphtholorange⁴⁾ (auch als Tropäolin 000 Nr. 1 und Nr. 2) bezeichnet

wird. Namentlich die β -Verbindung ist sehr geschätzt. Bei seiner Darstellung combinirt man die Erzeugung von Diazobenzolsulfonsäure mit der des Farbstoffes und verfährt folgendermaßen: 40 Th. Sulfanilinsäure werden mittelst 12 Th. Soda und 3000 Th. Wasser gelöst, dazu 20 Th. Natriumnitrit in 800 Th. Wasser, sodann 24 Th. Schwefelsäure in ebenso viel Wasser gesetzt. Die Flüssigkeit, welche Diazobenzolsulfonsäure enthält, läßt man unter Umrühren in die stark verdünnte Lösung von 33 Th. Naphthol und 26 Th. Natriatron fließen; durch Zusatz von Kochsalz scheidet man endlich das entstandene Natriumsalz als rothen krystallinischen Niederschlag ab. In Wasser ist das Salz, welches als Farbstoff verwandt wird, leicht löslich; vielfach dient es zur Erzeugung von Mischfarben und wird zu diesem Zwecke mit Indigocarmin, Fuchsin zc. gemengt. Die dem Salze zu Grunde liegende freie Säure (resp. die Isomere) bildet rothe, in Wasser unlösliche Nadeln.

Durch Verwendung der verschiedenen Naphtholsulfonsäuren (S. 996), resp. Naphthylaminsulfonsäuren (S. 999), statt der Naphthole und Naphthylamine, sowie von anderen Diazoverbindungen ist die Zahl von derartigen Azofarbstoffen ins Unabsehbare gesteigert worden. Es seien hier nur folgende Combinationen durch Gleichungen veranschaulicht; den rationellen Bezeichnungen der Farbstoffe ist jedesmal der Name des Handelsproductes beigelegt:



1) Namentl. Martius, Zeitschr. f. Chem. 1866, S. 138.

2) S. D. R. P. Nr. 5411 (1878).

3) Grieß, Ber. chem. Ges. 11, 2199; D. R. P. Nr. 5411 (1878).

4) Liebermann u. Jakobson, Ann. Chem. 211, 61; W. v. Miller, Ber. chem. Ges. 13, 268; Grieß, Ann. Chem. 11, 2198.

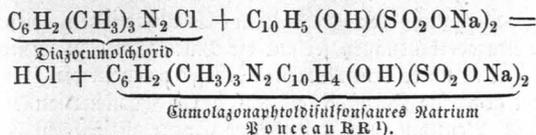
1) Chem. Industrie 4, 121.

2) Dasselbst 4, 121.

3) D. R. P. Nr. 3229 (1878).

4) D. R. P. Nr. 7217 (1878).

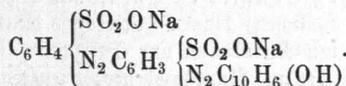
5) D. R. P. Nr. 3229.



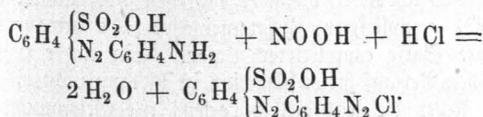
Durch gleichartige Einwirkung von α -Diazonaphthalinchlorid (aus α -Naphthylamin) auf das Natriumsalz der bei den letzten vier Combinationen angewandten β -Naphtholdisulfonsäure bildet sich ein Farbstoff, der wegen seiner Nuance als Bordeaux R in den Handel gebracht wurde²⁾.

III. Disazofarbstoffe. — Die Entstehungsweise dieser Farbstoffe ist schon in der Einleitung durch ein Beispiel kurz erläutert worden. Als charakteristisch für ihre Bildung kann der successiv zu vollziehende zweimalige Proceß der Diazotirung bezeichnet werden. Jener Fall (S. 1002) setzt erstens die Diazotirung des Anilins und darauf folgende Entstehung des Amidoazobenzols, sodann die Diazotirung des letzteren voraus und veranschaulicht die Combination der dadurch erzeugten Verbindung mit Naphthol. Die wichtigsten hierher gehörenden Farbstoffe sind Sulfonsäuren des „Disazobenzolnaphthols“, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})$. Der erste Körper dieser Art wurde von Caro³⁾ entdeckt.

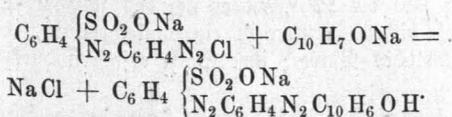
Viebricher Scharlach. Dieser ausgezeichnete, von Nieski⁴⁾ zuerst dargestellte Farbstoff besteht zum Theil aus dem Natriumsalz der β -Naphtholdisazobenzoldisulfonsäure von der Zusammensetzung:



Daneben enthält der Farbstoff das Natriumsalz der Monosulfonsäure des β -Naphtholdisazobenzols. Je nach der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials wiegt das eine oder das andere Salz vor. Die chemischen Prozesse, welche zur Erzeugung des Scharlachs führen, sind folgende: Aus Amidoazobenzol wird durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure ein Gemenge der Sulfonsäuren desselben bereitet (vergl. S. 1004). Diese werden mittelst salpetriger Säure in die Diazoverbindungen umgewandelt, wie für die Monosulfonsäure folgende Gleichung erläutert:



Die Lösung der Diazoverbindung bringt man mit der alkalischen Lösung von β -Naphthol zusammen und erhält so den Farbstoff:

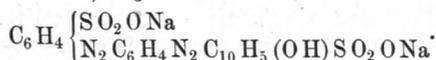


Im Großen verfährt man so, daß die Lösung der amidoazobenzolsulfonsäuren Natriumsalze mit Salzsäure (2 Mol. auf 1 Mol. ursprünglichen Amidoazobenzols resp. Echigelbs) versetzt und bei Temperaturen unter 5° mit der nöthigen Menge in Wasser gelösten Natriumnitrits vermischt wird. Die erhaltene Flüssigkeit läßt man zu der ebenfalls abgekühlten Lösung von β -Naphthol (1 Mol.) in Natronlauge fließen. Endlich wird durch Zusatz von Kochsalz der Farbstoff abgeschieden, abgepreßt und eventuell durch nochmaligen Auflösen und Ausfällen gereinigt. Derselbe ist ein Agglomerat brauner Nadeln.

Viebricher Scharlach färbt Seide oder Wolle ohne besondere Beizen schön und echt roth. — Eine charakteristische grüne Färbung besitzt seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure. Die gleiche Reaction zeigen sämtliche Disazobenzolnaphtholverbindungen, welche Sulfozyl (SO_2OH) an Stelle von Phenylwasserstoff enthalten. Die isomeren Sulfonsäuren, deren Sulfozyl Wasserstoff des Drynaphthyls vertritt, lösen sich in concentrirter Schwefelsäure violett. Endlich die durch Substitution beiderlei Arten von Wasserstoffatomen mittelst Sulfozyl aus dem Disazobenzolnaphthol hervorgehenden Farbstoffe zeigen eine rein blaue Färbung.

Mit dem im Viebricher Scharlach enthaltenen Natriumsalz der β -Naphtholdisazobenzoldisulfonsäure ist isomer der

Croceinscharlach¹⁾, ein besonders schöner Farbstoff von großer technischer Bedeutung²⁾. Seine chemische Constitution läßt sich aus seiner Entstehungsweise ableiten und durch folgende Formel ausdrücken:



Die rationelle Bezeichnung für die dem Salze zu Grunde liegende Säure ist β -Naphthol- α -sulfonsäure-Disazobenzolsulfonsäure.

Die technische Gewinnung des Farbstoffes geschieht durch Combination der Diazoverbindung von Amidoazobenzolsulfonsäure mit der β -Naphthol- α -Sulfonsäure (S. 998) in alkalischer Lösung. Aus dem durch Sulfonirung des β -Naphthols (bei 50 bis 60°) entstehenden Gemenge der zwei Sulfonsäuren scheidet man die für diesen Zweck unbrauchbare β -Sulfonsäure entweder als in Spiritus unlösliches Natriumsalz ab, oder man benutzt die Beobachtung³⁾, daß dieselbe sich mit gewissen Diazoverbindungen, z. B. salzsaurem Diazoryl, leichter combinirt, als die isomere α -Sulfonsäure (und auch die andere isomere Säure s. Anm. S. 997). Nach Zufügen der genügenden Menge Diazoverbindung und durch Ausfällen fällt der zunächst entstandene Farbstoff aus, wird abfiltrirt und kann zu geringeren Sorten Ponceau benutzt werden.

Nach den sorgfältig gesammelten Erfahrungen, resp. Vorversuchen, weiß man, wie viel von dem Salze der β -Naphthol- α -Sulfonsäure im Filtrate enthalten ist.

1) Fr. Bayer u. Co. D. R. P. Nr. 18 027 (1881).

2) In den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld werden nach freundlicher Mittheilung täglich circa 2000 kg Croceinscharlach fabricirt (Anfang 1886). Die Preise für 1 kg schwanken, je nach der Qualität, zwischen 4 und 9 Mk.

3) D. R. P. Nr. 26 231 und 26 673.

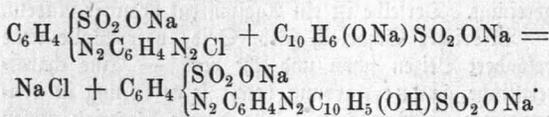
1) D. R. P. Nr. 3229.

2) D. R. P. Nr. 3229.

3) Ver. chem. Ges. Bd. 10, 2230.

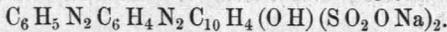
4) Dajelbst 13, 800 u. 1839.

Diese stark alkalische Lösung (welche 75 kg β -naphthol- α -sulfonsäures Natrium enthalten soll), versetzt man unter Umrühren langsam mit der von Diazoazobenzol-sulfonsäure, welche durch Auflösen von 50 kg Amidoazobenzolsulfonsäure in 500 l Wasser (unter Zusatz von Ammoniak), Zufügen von 80 kg Salzsäure und 13 kg salpetrigsaurem Natrium unter Einhaltung niedriger Temperatur erhalten wird. Den sich bildenden Farbstoff salzt man mit Kochsalz aus zc. Seine Entstehung erhellt aus der Gleichung:



Croceinscharlach ist ein intensiv rothes Krystallpulver, in reinem Wasser leicht löslich, färbt schön und echt roth mit schwach gelblicher Nuance. Seine Lösung in Schwefelsäure ist blau (s. S. 1010), wird aber durch Verdünnen mit Wasser roth.

Ein mit Croceinscharlach isomerer, jedoch weniger werthvoller Farbstoff ist das durch Combination von Diazoazobenzol und β -Naphtholdisulfonsäure dargestellte Ponceau S¹) (extra); nach seiner Entstehung kommt dem Natriumsalz folgende Zusammensetzung zu:

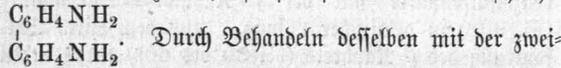


Ein ähnlicher Farbstoff (Ponceau S S) bildet sich durch Combination der Diazoazobenzolsulfonsäure und jener β -Naphtholdisulfonsäure.

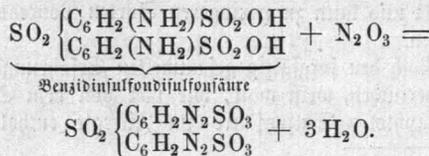
IV. Tetrazofarbstoffe. — Als Tetrazofarbstoffe kann man die aus Benzidin, seinen Sulfonsäuren, resp. Homologen hervorgehenden Körper bezeichnen, welche zu jenen in ähnlicher Beziehung stehen, wie die Azofarbstoffe zum Anilin, zur Sulfanilinsäure zc.

Insbefondere haben die Sulfonsäuren des Benzidins zu werthvollen Farbstoffen²) geführt.

Das Benzidin³) selbst ist Diamido-Diphenyl:



Durch Behandeln desselben mit der zwei- bis vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 170 bis 200° bilden sich verschiedene Sulfonsäuren desselben, sowie des Benzidinulfons, welche, durch Einwirkung von salpetriger Säure in Tetrazoverbindungen übergeführt, sich mit Aminen, sowie Phenolen combiniren lassen und so Tetrazofarbstoffe liefern. Besonders werthvoll hat sich die Disulfonsäure des Benzidinulfons erwiesen. Ihre Umwandlung in die zugehörige Tetrazoverbindung mittelst salpetriger Säure erhellt aus folgender Gleichung:



¹) Pfaff, Ber. chem. Ges. 13, 542, 803, 980.

²) D. R. P. Nr. 27954 (Bayer u. Co.).

³) Die Darstellung des Benzidins beruht auf der Um-
setzung des isomeren Hydrazobenzols: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ bei Gegen-
wart von Säuren.

Bezüglich der zahlreichen Combinationen dieser Tetrazoverbindungen sei auf die Patentschrift verwiesen.

Der unter dem Namen: Congoroth in den Handel gebrachte Farbstoff entsteht durch Combination des aus Benzidin mit salpetriger Säure hervorgehenden Tetrazokörpers mit α -Naphthylaminsulfonsäure (Naphthionsäure S. 999). Seine scharlachroth färbenden Alkalisalze haben die sehr bemerkenswerthe Eigenschaft, sich auf ungebleichter Baumwolle fixiren zu lassen.

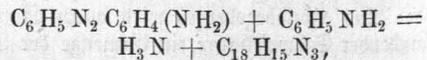
Anhang zu Azofarbstoffen. — Induline und Safranine.

Diese Farbkörper sollen, wenn sie auch nicht in naher oder nachweisbarer Beziehung zu den Azofarbstoffen stehen, diesen angereicht werden; ihre Constitution ist zum Theil noch in Dunkel gehüllt.

Induline. — Mit diesem Namen bezeichnet man nach Caro eine Gruppe von meist blauen, resp. blaugrauen Farbstoffen, welche durch Wechselwirkung von Amidoazokörpern mit den Salzen aromatischer Amine (Anilin zc.) entstehen. Die Farbe beschränkt sich bei den Indulinen nicht auf die genannten Nuancen; auch rothe und violette Töne sind manchen Gliedern dieser Classe eigen (s. Magdalaroth).

Azodiphenylaminblau¹), $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3$, der einfachst zusammengesetzte Repräsentant der Induline, wurde schon im Jahre 1864 aus Amidoazobenzol und salzsaurem Anilin bereitet und unter dem Namen Indulin von Roberts, Dale u. Co. in den Handel gebracht²). Später gelang Coupier die Darstellung desselben (oder eines ganz ähnlichen) blauen Farbstoffes durch Erhitzen von Anilin mit Nitrobenzol und Salzsäure. Endlich ist die Identität des aus Amidoazobenzol erzeugten Indulins mit dem Violanilin, einem Nebenproducte der Bereitung von Fuchsin (nach dem Arsensäureverfahren), wahrscheinlich (vergl. S. 962).

Die Entstehung des Azodiphenylaminblaus aus Amidoazobenzol und Anilin:



weist auf den nahen Zusammenhang dieses Farbstoffes mit den Azoverbindungen hin. Der chemische Vorgang ist übrigens nicht so einfach, daß nur das eine Farbproduct sich bildet, vielmehr entstehen noch andere Körper³) complicirter Zusammensetzung: chlornasserstoffsaure Salze complicirter Basen. Ein klarer Einblick in den Verlauf dieser Reaction ist bislang nicht möglich.

Ueber die jetzt geübte technische Gewinnung des Azodiphenylaminblaus weiß man wenig; wahrscheinlich geschieht dieselbe durch Erhitzen der wässrigen Lösung von salzsaurem Anilin und salzsaurem Amidoazobenzol auf 100 bis 120°, wobei sich das salzsaure Salz der Base bildet. Letztere ist ein dunkelbraunes, in Wasser unlösliches Pulver; ihre Salze erfahren durch Wasser

¹) Grief und Martius, Jahresber. d. Chem. 1865, S. 417; Hofmann u. Geiger, Ber. chem. Ges. 5, 472.

²) Roberts, Dale u. Caro, engl. Patent Nr. 3307 (1863).

³) Vergl. Witt, Ber. chem. Ges. 17, 74; Journ. chem. soc. 1883, 1, 112.

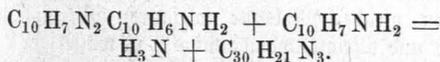
leicht Zersetzung. Um dies Indulin wasserlöslich zu machen, wird dasselbe mittelst rauchender Schwefelsäure in ein Gemisch von Sulfonsäuren umgewandelt, deren Natriumsalze als wasserlösliche Induline in den Handel kommen.

Nach Couper geschieht die Darstellung des Indulins durch mehrstündiges Erhitzen von reinem Anilin (10 Th.), reinem Nitrobenzol (12 Th.) und Salzsäure 1) (12 Th.) auf 180 bis 190°.

Phenylirte Induline 2) bilden sich durch Erhitzen des obigen Azodiphenylaminblaus mit Anilin; die Producte können durch Behandeln mit Schwefelsäure 2c. wasserlöslich gemacht werden. — Die als Nigrosine bezeichneten blauen bis schwarzen Farbstoffe gehören hierher, welche durch Oxydation 3) des Anilins mit Nitrobenzol und Zinnchlorid, resp. mit Arsensäure bei hohen Temperaturen (220 bis 230°) entstehen.

Die obigen Induline färben Wolle und Seide ohne Beize echt; Baumwolle bedarf vorheriger Präparierung; sie dienen oft, gemengt mit anderen Farbstoffen, zur Erzeugung von Modifarben (s. Art. Färberei). Auch Tinten, sowie Lackfirnisse werden mittelst der Induline bereitet.

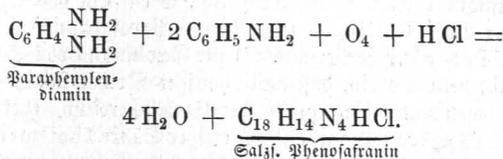
Magdalaroth oder Naphthalinroth, $C_{30}H_{21}N_3$, gehört nach seiner Entstehungsweise zu den Indulinen; es ist Product der Wechselwirkung von Amidoazonaphthalin (S. 1007) und α -Naphthylamin (bei Gegenwart einer Säure):



Im Jahre 1867 von Schiendl 4) entdeckt, wurde der Farbstoff bald im Großen dargestellt; seine Zusammensetzung ermittelte Hofmann 5). Heute, nachdem gerade für hellrothe Töne manche beliebte andere Farbstoffe gebräuchlich sind, wird das Naphthalinroth weniger benutzt. Seine technische Bereitung geschieht durch Erhitzen von 3 kg Amidoazonaphthalin, ebenso viel α -Naphthylamin und 2 1/2 kg Eisessig auf 150°, bis am Rande des Gefäßes eine violette Färbung bemerkbar ist; das mit wenig Eisessig versetzte Product wird ausgegossen, sodann mit verdünnter Natronlauge erhitzt, um überschüssiges α -Naphthylamin abzutreiben, der Rückstand mit Salzsäure gelöst und mit Kochsalz der Farbstoff, d. i. salzsaures Azodinaphthylaminblau, $C_{30}H_{21}N_3HCl + H_2O$, ausgefalsen. Dasselbe ist ein braunes Krystallpulver, in heißem Wasser, sowie in Alkohol löslich. Zinkstaub entfärbt die rothen Lösungen; schon durch den Sauerstoff der Luft wird der Farbstoff regeneriert.

Safranin und zugehörige Verbindungen. Unter der Collectivbezeichnung: Safranine hat man die Salze einer Reihe von Basen zusammengefaßt,

deren Constitution Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und Discussionen war und noch ist 1). Der älteste Anilinfarbstoff: Perkin's Violet (salzsaures Mauvein), gehört hierher, ist jedoch nicht das Anfangsglied der Safraninreihe. — Die allgemeine Bildungsweise von Safraninen beruht auf der Oxydation eines Gemisches von 2 Mol. eines Amins und eines Paradiamins. Die einfachsten Repräsentanten dieser Ingredienzien sind Anilin und Paraphenylendiamin, deren Umwandlung in das sogenannte Phenosafranin durch folgende Gleichung erläutert wird:



Statt des Anilins können andere Monoamine, statt des Phenylendiamins Homologe desselben, sowie Körper, welche durch Reduction in jene übergehen, angewandt werden. Zu erwähnen ist die Beobachtung, daß 2 Mol. Paratoluidin statt des Anilins nicht zur Bildung des Farbstoffs geeignet sind, wohl aber die anderen Toluidine, sowie 1 Mol. Paratoluidin und 1 Mol. einer anderen primären Base (z. B. Anilin, Orthotoluidin 2c.).

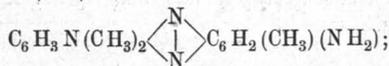
Ähnlich den Rosanilinen nehmen die Safranine in saurer Lösung unter dem Einflusse von Reduktionsmitteln Wasserstoff auf. Die farblosen Lösungen oxydiren sich schon durch Zutritt freien Sauerstoffs: ein Verhalten, welches an den leichten Uebergang von Hydrazoverbindungen in Azokörper erinnert.

Von concentrirter Schwefelsäure werden die Safranine mit schön grüner Farbe gelöst; durch allmähliges Zufügen von Wasser geht dieselbe erst in Blaugrün, dann in Blau, weiter in Purpurblau und schließlich in die ursprüngliche Farbe der Safranine (Purpurroth) über.

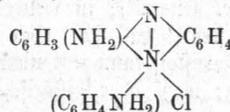
Das eigentliche Safranin, welches unter diesem Namen in den Handel kommt, ist wesentlich das salzsaure Salz einer dem „Phenosafranin“ homologen Base,

1) Zur Zeit der Abfassung dieses Artikels waren die neuesten Arbeiten über Safranine, Euxhodine, Toluylenroth u. s. w. noch nicht bekannt. Hier sei unter Hinweis auf diese Untersuchungen bemerkt, daß nähere oder entferntere Beziehungen der genannten Farbstoffe zu dem

Phenazin von der Zusammensetzung: $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ | \\ N \end{array} C_6H_4$ nachgewiesen sind. Das Toluylenroth z. B. läßt sich folgendermaßen formuliren:



das salzsaure Phenosafranin ist, nach Witt und Riegti, wahrscheinlich wie folgt constituirt:



(Man vergleiche Witt, Ber. chem. Ges. 19, 441, 2605, 3123; Riegti, daselbst S. 3017, 3163; Bernthjen, das. S. 2690; Ann. Chem. 236, 332.)

1) Vergl. die Untersuchungen von Wichelhaus und Dechen d, Ber. chem. Ges. 8, 1609.

2) Ramentl. Witt u. Thomas, D. R. P. 16 107.

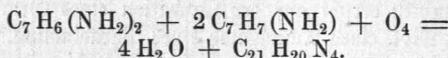
3) Wolff, Polyt. Journ. 233, 329 und 416.

4) Polyt. Journ. 192, 503 ff.

5) Ber. chem. Ges. 2, 374 u. 412; vergl. ferner Lecco, das. 7, 1290.

$C_{21}H_{20}N_4 \cdot HCl$, zu dessen Gewinnung ein complicirter chemischer Proceß führt.

Safranin, $C_{21}H_{20}N_4$ (Toluksafranin). Die Materialien, aus welchen sich diese Farbbase bildet, sind 1 Mol. Toluylendiamin und 2 Mol. Orthotoluidin:



Da das im Großen dazu angewandte Orthotoluidin stets Anilin enthält, so ist auch das Product nicht einheitlich; wenn z. B. bei obiger Reaction sich statt 1 Mol. Toluidin 1 Mol. Anilin theilweilig, so entsteht das Salz einer Base, $C_{20}H_{18}N_4$ (Perkin's Para-safranin).

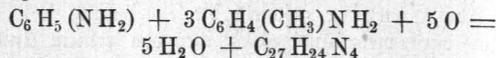
Das technische Verfahren¹⁾ zur Gewinnung von Safranin besteht darin, daß anilinhaltiges Orthotoluidin — die sogenannten Echappées der Fuchsinbereitung (vergl. S. 943 u. 959) — mittelst salpetriger Säure theilweise in Amidoazotoluol verwandelt, dieses zu Toluylendiamin reducirt wird, welches mit dem im Producte noch vorhandenen Toluidin (resp. Anilin) durch passende Drydation in Safranin übergeht. Zu diesem Zwecke leitet man das aus 10 kg Natronsalpeter und 5 kg Stärkemehl durch allmähliges Zufließen von 20 kg Schwefelsäure (von 50° Beaumé) entwickelte Salpetergas ($N_2O_3 + NO_2$) in 30 kg der Echappées, welche gut abgekühlt werden. Das Product löst man in 30 kg Salzsäure (von 20° B.) und trägt nun in kleinen Portionen 6 kg Zinkstaub unter Umrühren ein. Hiernach setzt man 2000 l Wasser hinzu, neutralisirt und filtrirt die zum Kochen erhitzte Flüssigkeit, sodann fügt man unter beständigem Sieden zum Filtrate eine Lösung von 23 kg dichromsaurem Kalium in 200 l Wasser, wodurch die Drydation zu Safranin erfolgt. Die mit Kalkmilch übersättigte, siedend filtrirte Flüssigkeit liefert, mit viel Kochsalz versetzt, das Safranin, welches, abgepreßt und getrocknet, in den Handel kommt.

In Anbetracht des Ausgangsmaterials, eines Gemenges von Anilin und überschüssigem Orthotoluidin, ist, wie erwähnt, die Bildung eines einheitlichen Productes nicht zu erwarten; so beziehen sich denn die Angaben über technisches Safranin auf ein Gemisch verschiedener, einander ähnlicher Körper. Dasselbe dient zum Roth- resp. Rosa-färben von Baumwolle, welche zuvor gebeizt wird, und von Seide, welche den Farbstoff direct fixirt. — Die Salze des Safranins sind krystallinisch, in Wasser ziemlich löslich; mit viel Wasser erhitzt, erfahren sie Zersetzung in die freie Base und Säure.

Das dem obigen Safranin homologe Phenosafranin läßt sich, ebenso wie ersteres, durch passende Reduction des Amidoazobenzols und nachfolgende Drydation darstellen.

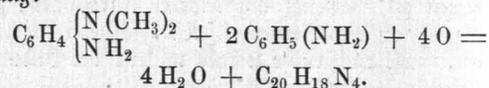
Mauvein²⁾, $C_{27}H_{24}N_4$, ist die Base des ersten, von Perkin entdeckten Anilinfarbstoffs (Mauve, Perkin's Violet zc. genannt); in welcher Beziehung sie zum Safranin steht, hat sich noch nicht ermitteln lassen. — Der Farbstoff kann jetzt nicht mehr eine technische Bedeutung, wohl aber historisches Interesse be-

ansprechen, da von ihm ausgehend, eine mächtige Industrie sich entwickelt hat. Seine Gewinnung geschieht durch Drydation von toluidinhaltigem Anilin mit Chromsäure; der chemische Vorgang läßt sich durch die Gleichung:

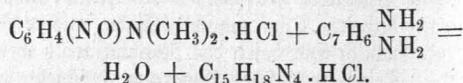


ausdrücken, jedoch ist die Ausbeute sehr gering, auch enthält das Product noch andere Körper beigemengt (z. B. das Pseudomauvein Perkin's, $C_{24}H_{20}N_4$). Die Salze des Mauveins krystallisiren gut, besitzen grünen Metallglanz; die daraus mit Kalilauge gefällte Base ist ein dunkles, stark glänzendes Krystallpulver.

Zu den Safraninen gehört ein rother Farbstoff, welcher durch Drydation eines Gemisches von 1 Mol. Dimethyl-Paraphenylendiamin (S. 950) und 2 Mol. Anilin mit Chromsäure erzeugt wird, gemäß der Gleichung:



Mit Nitrosodimethylanilin (S. 947) werden ferner manche interessante Farbstoffe erzeugt¹⁾, welche ebenfalls, wie es scheint, zu den Safraninen in Beziehung stehen. Dahin gehört das sogenannte Toluylblau, dem eine Base von der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}N_4$ zu Grunde liegt. Dasselbe entsteht durch Zusammenbringen gleicher Moleküle salzsauren Nitrosodimethylamins und Metatoluylendiamins²⁾ in wässriger Lösung, wobei sich der Sauerstoff des ersteren mit 2 At. Wasserstoff des letzteren verbindet, und so eine Condensation unter Bildung des Farbstoffs bewirkt wird:



Durch Zusatz von Kochsalz läßt sich das Toluylblau abscheiden. Von Wasser wird es mit fornbuntenblauer Farbe aufgenommen; durch längeres Kochen damit zerfällt es in zwei Körper: Toluylroth, $C_{15}H_{16}N_4$, und die Leukoverbindung des Blaus, $C_{15}H_{20}N_4$, welche aus letzterem auch durch Reduktionsmittel hervorgeht.

Statt des Toluylendiamins kann Metaphenylendiamin, statt Nitrosodimethylanilin Nitrosophenol (S. 947) angewandt werden. An die auf solche und ähnliche Weise erzeugten Farbstoffe schließen sich die sogenannten

Indophenole an, welche, von Witt und Köchlin³⁾ im Jahre 1882 entdeckt, einige technische Bedeutung beanspruchen, während Toluylblau und ähnliche Farbstoffe eine solche nicht besitzen. Allgemein entstehen Indophenole durch Drydation eines Gemenges von einem Paradiamin und einem Phenol in alkalischer oder neutraler Lösung. Statt des ersteren können die Nitroso-

¹⁾ Witt, Ber. chem. Ges. 12, 931; ferner D. R. P. Nr. 15272 (1880).

²⁾ Dasselbe entsteht durch Reduction von Metadinitrotoluol, entsprechend der Bildung von Metaphenylendiamin (S. 950).

³⁾ Journ. of the chem. industr. 1882, p. 255.

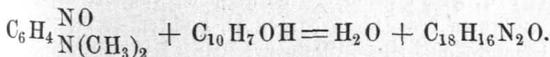
¹⁾ Vergl. Bindschedler, Ber. chem. Ges. 13, 207; Schulz, Steinfohlentheer S. 527.

²⁾ Ann. Chem. 131, 201.

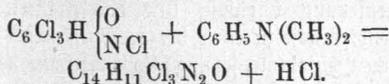
derivate tertiärer Basen, z. B. Nitrosodimethylanilin, verwendet werden, welche direct mit Phenolen in alkalischer Lösung reagieren. Daß diese Bildungsweisen weiter Ausdehnung fähig sind, liegt auf der Hand. Die hierher gehörenden Farbstoffe sind meist blau bis violett.

Das schlechtweg Indophenol¹⁾, auch Naphtol = blau genannte Product entsteht durch Wechselwirkung von Nitrosodimethylanilin und α -Naphtol derart, daß man eine Lösung des ersteren (10 kg) in Alkohol (35 kg) mit α -Naphtol (10 kg) versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die tiefblaue Flüssigkeit, welche kein Nitrosodimethylanilin enthält, wird dann nach Zusatz von Natronhydrat (5,5 kg) abdestillirt, der Rückstand getrocknet. — Auch durch Reduction obiger Nitrosoverbindung und Oxydation des so entstandenen Dimethylparaphenyldiamins nebst zugefügtem α -Naphtol mittelst chromsauren Kaliums läßt sich Indophenol darstellen. Auch direct auf der Faser kann dasselbe erzeugt werden. Seine Farbe ist rein blau; gegen Licht ist es sehr beständig, dagegen wird es schon von schwachen Säuren unter Bildung brauner Körper gelöst; ein Umstand, welcher seiner allgemeinen Verwendung Schwierigkeiten bereitet.

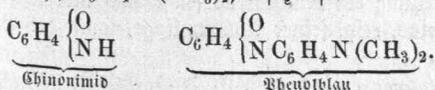
Zur Erklärung der Entstehung von Indophenol wird angenommen, daß gleiche Moleküle Nitrosodimethylanilin und Naphtol sich unter Abspaltung eines Moleküls Wasser vereinigen:



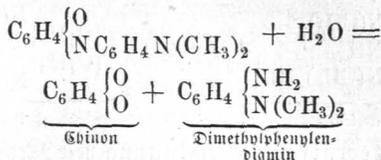
Ähnliche Farbstoffe (Indophenole) sind mittelst anderer Phenole gewonnen worden; ihr technischer Werth dürfte wesentlich geringer sein, als der des Naphtolblaus. — Das mit Phenol selbst bereitete Phenolblau, $C_{14}H_{14}N_2O$, kommt im Handel als Paste vor. — Sehr bemerkenswerth, jedoch mehr von theoretischem Interesse ist die Bildung analoger Farbstoffe durch Einwirkung der sogenannten Chinonchlorimide (vergl. S. 986) auf Dimethylanilin. Aus Trichlorchinonchlorimid²⁾ z. B. entsteht auf solche Weise Trichlorphenolblau (Trichlorchinondimethylanilinimid):



Diese Bildungsweise von Indophenolen giebt einen Fingerzeig, wie man diese Classe von Farbstoffen aufzufassen hat. In gleicher Richtung ist ihre Zerlegung durch Salzsäure zu verwerthen: Phenolblau liefert damit in erster Linie Chinon und Dimethylparaphenyldiamin. Demnach kann das Phenolblau als Chinonimid aufgefaßt werden, dessen Amidwasserstoff durch Dimethylamidophenyl, $C_6H_4N(CH_3)_2$, ersetzt ist:



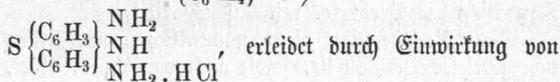
Obige Zerlegung des Phenolblaus läßt sich, wie folgt, interpretiren:



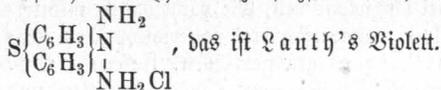
Mit den Azofarbstoffen haben die Indophenole, wie man aus diesen Erörterungen sieht, nichts gemein.

Anhang.

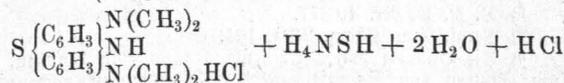
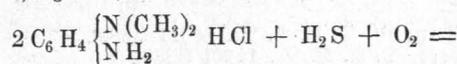
Methylenblau und ähnliche Farbstoffe. — Das sogenannte Methylenblau gehört einer Reihe schwefelhaltiger Farbstoffe an, deren Anfangsglied von Lauth¹⁾ im Jahre 1876 entdeckt wurde; als Ausgangsmaterial diente ihm das Paraphenyldiamin. Lauth's Violet, sowie ähnliche aus Toluylendiaminen gewonnene Farbstoffe haben keine technische Bedeutung erlangt, wohl aber das Methylenblau, welches zuerst von Caro²⁾ aufgefunden wurde. Die chemische Constitution des Methylenblaus und zugehöriger Verbindungen ist durch die umfassenden Arbeiten Berntsen's³⁾ aufgeklärt worden, nachdem dies von Anderen vergeblich versucht worden war. Zur Erläuterung dieser Frage eignet sich der einfachste Farbstoff, Lauth's Violet, am besten, welches als das salzsaure Salz einer, Thionin genannten Base aufgefaßt wird; dasselbe entsteht durch Auflösen von salzsaurem Paraphenyldiamin in wässrigem Schwefelwasserstoff und durch nachherige Oxydation der Lösung mit Eisenchlorid. Reduktionsmittel verwandeln den Farbstoff in Leukothionin, welches sich vom Thiodiphenylamin, wie auch von 2 Mol. Paraphenyldiamin ableiten läßt; es ist Diamidothiodiphenylamin: $S \left\{ \begin{matrix} C_6H_3(NH_2) \\ C_6H_3(NH_2) \end{matrix} \right\} NH$ (Thiodiphenylamin = $S \left\{ \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \right\} NH$). Sein salzsaures Salz,



Eisenchlorid Oxydation zu salzsaurem Thionin,



Methylenblau und das durch Reduction daraus hervorgehende Methylenweiß sind die Tetramethylderivate des salzsauren Thionins und Leukothionins; zur Bildung jener beiden dienen 2 Mol. salzsauren Dimethylparaphenyldiamins (S. 950), wie aus folgenden Gleichungen erhellt:



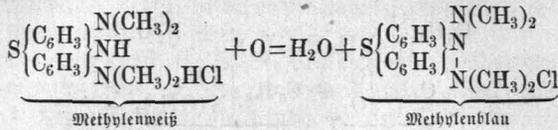
¹⁾ Witt u. Röschlin, D. R. P. Nr. 15 915 u. 45 874.

²⁾ Schmitt u. Andrefsen, Journ. prakt. Chem. [2] 24, 434.

¹⁾ Ber. chem. Ges. 9, 1035.

²⁾ Daj. 11, 1705; D. R. P. Nr. 1886.

³⁾ Vergl. namentlich Ann. Chem. 230, 73, 108 ff.



Zur technischen Gewinnung von Methylenblau sind verschiedene Vorschriften patentirt. Alle diese nehmen ihren Ausgangspunkt von dem Dimethylanilin, welches zuerst in Nitrosodimethylanilin umgewandelt wird, worauf man dieses zu Dimethylparaphenyldiamin reducirt (vergl. S. 950), welches letzteres endlich in den Farbstoff übergeführt wird, ohne daß die Zwischenproducte isolirt werden.

Man behandelt zu diesem Zwecke zunächst Dimethylanilin in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, leitet sodann Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit, bis deren gelbe Farbe verschwindet, und ein blauer Schaum sich auf der Oberfläche bildet. Darauf fügt man möglichst rasch Eisenchlorid (oder dichromsaures Kalium) hinzu, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, und scheidet sodann den entstandenen Farbstoff mit Kochsalz unter Zusatz von Chlorzink aus; nach dem Abpressen wird derselbe eventuell in heißem Wasser nochmals gelöst und ausgefalzen. Das so erhaltene Methylenblau ist wesentlich Tetramethylthioninchlorid (s. oben) mit 3 Mol. Krystallwasser, welches Salz kupferglänzende Blättchen bildet, sich in Wasser mit prächtig blauer Farbe löst, von concentrirter Schwefelsäure aber mit dunkelgrüner Farbe aufgenommen wird (s. Safranine S. 1014). Diesem Salze beigemengt ist im rohen Farbstoffe gewöhnlich eine Chlorzinkdoppelverbindung desselben.

Zur Reduction des Nitrosodimethylanilins sind noch andere Agentien vorgeschlagen, z. B. schwefligsaures Ammonium¹⁾, unterschwefligsaures Natrium²⁾ u. s. w. — Auch aus Helianthin (s. Azofarbstoffe S. 1005) entsteht Methylenblau durch Erhitzen mit Ammoniumsulfhydrat (im Autoclaven) auf 110° und nachherige Drydation des Productes mit Eisenchlorid³⁾.

Das Methylenblau dient namentlich zum Färben von gebeizter Baumwolle, sowie auch von Leder, Jute, Seide und Wolle (s. Art. Färberei). — Dasselbe hat sich ferner bei physiologischen, wie pathologischen Untersuchungen als ein ausgezeichnetes bakterioskopisches Reagens bewährt⁴⁾, da es gewisse Zellen, Fasern u. s. w. intensiv färbt (die Tuberkel- und Cholera-Bacillen sind mit Hilfe des Methylenblaus entdeckt worden).

Bezüglich des neben dem Blau sich bildenden Methylenroths, welches beim Ausfalzen des ersteren in Lösung bleibt, sowie anderer zum Methylenblau in Beziehung stehender Verbindungen sei auf die schon citirte Originalabhandlung Bernthsen's hingewiesen⁵⁾.

¹⁾ W. Conrad, D. R. P. Nr. 14014 (1880).

²⁾ Majert, D. R. P. Nr. 13281 (1880).

³⁾ D. R. P. Nr. 49877.

⁴⁾ Vergl. Ann. Chem. 230, 164.

⁵⁾ Die Bildung von Methylenblau kann man benutzen, um Spuren von Schwefelwasserstoff in Lösungen nachzuweisen; zu diesem Zwecke fügt man zu der Flüssigkeit etwas Salzsäure, löst dann wenig schwefelhaftes Dimethylparaphenyldiamin darin auf und fügt 1 bis 2 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung hinzu. Selbst wenn die Flüssigkeit

Anilinschwarz. — Dieser wichtige, sehr geschätzte Farbstoff bildet sich durch geeignete Drydation von reinem Anilin. Ueber seine chemische Constitution, ja sogar seine atomistische Zusammensetzung gehen die Meinungen der Chemiker, welche sich damit beschäftigen haben, weit aus einander. Einige betrachten Anilinschwarz als Salz einer, Nigranilin¹⁾ genannten Base, C₃₀H₂₅N₅, welche durch Zusammentreten von 5 Mol. Anilin unter Abgabe von 10 At. Wasserstoff entstehen kann:



Nach Liechi und Suida²⁾ enthält die Base des Anilinschwarz Chlor, C₁₈H₁₄ClN₃. — Unbewiesen ist die Annahme, daß dieselbe zu den Azoverbindungen gehöre.

Die nähere Beschreibung der Bildung des Anilinschwarz nach verschiedenen Vorschriften, sowie seiner Eigenschaften und seines Verhaltens, gehört nicht hierher, da dasselbe ausschließlich auf der Faser erzeugt wird; es muß daher auf der Art. Färberei verwiesen werden.

E. Anthracenfarbstoffe.

Der wichtigste, hierher gehörige Körper, das Alizarin, wird gegenwärtig im größten Maßstabe aus dem Anthracen des Theers dargestellt, nachdem es lange Zeit lediglich aus einem Naturproducte, der Krappwurzel, gewonnen worden ist. Das künstliche Alizarin hat das natürliche vollständig verdrängt. Die Darstellung des ersteren hängt ab von der Vereitung wichtiger Zwischenproducte, welche, mit dem Anthracen als Ausgangsmaterial an der Spitze, zunächst beschrieben sind.

Zwischenproducte. — Anthracen, C₁₄H₁₀. Dieser Körper, in den hoch siedenden Antheilen des Steinkohlentheers enthalten, wurde daraus schon im Jahre 1832 isolirt, wenn auch nicht in völlig reinem Zustande, und als Parannaphthalin beschrieben, da man seine Zusammensetzung unrichtig (als der Formel C₁₅H₁₂ entsprechend, welche zu einer der des Naphthalins gleichen procentischen Zusammensetzung führt) bestimmt hatte³⁾. — Frißsche⁴⁾ untersuchte später das reine Anthracen. Seitdem letzteres als Product der Reduction von Alizarin erkannt worden ist⁵⁾, wodurch ein Fingerzeig zur künstlichen Gewinnung dieses werthvollen Farbstoffs gegeben wurde, hat das technische und wissenschaftliche Interesse an dem Anthracen stetig zugenommen. Die Folge davon war die gründliche Durchforschung des Gebietes der Anthracenderivate, die Verbesserung in der Darstellung des Anthracens selbst und insbesondere des Alizarins, resp. seiner Abkömmlinge, somit die Begrün-

nur $\frac{1}{10,000,000}$ H₂S enthält, wird dieselbe nach einigem Stehen blau.

¹⁾ Vergl. Riechi, Ber. Chem. Ges. 9, 616.

²⁾ Polyt. Journ. 254, 265.

³⁾ Vergl. Ann. Chem. 5, 10.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. 73, 286.

⁵⁾ Gräbe u. Liebermann, Ann. Chem. Suppl. 7, 297.

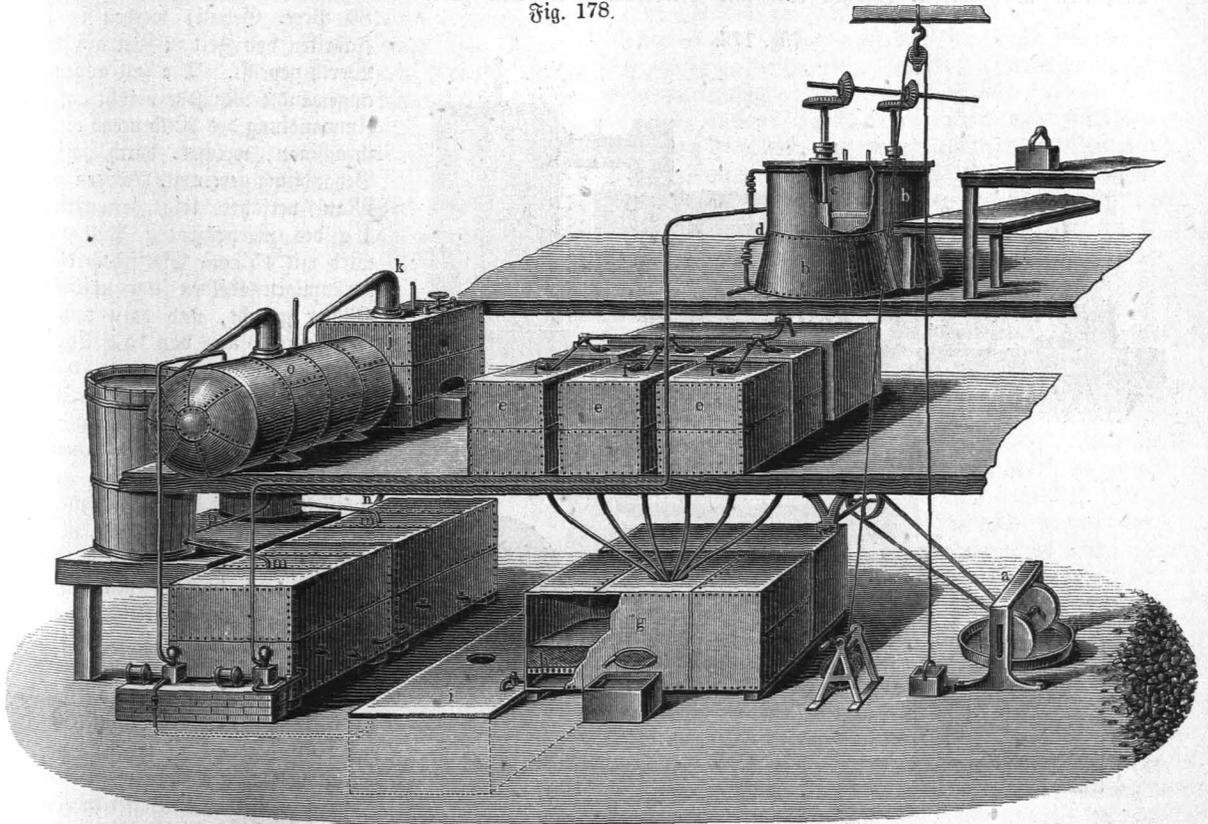
und glänzende Entwicklung eines mächtigen Industriezweiges. Die Arbeiten von Gräbe und Liebermann bilden unstreitig das Fundament desselben.

Die Constitution des Anthracens, welche ihren Ausdruck in der Formel $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH \\ CH \end{Bmatrix} C_6H_4$ findet, wurde in der Einleitung (S. 929) schon kurz erläutert. Mit der in diesem Symbol ausgesprochenen Auffassung sind die Umwandlungen, sowie die künstlichen Bildungsweisen des Anthracens¹⁾ in bestem Einklange. Die letzteren treten in technischer Hinsicht vollständig zurück gegenüber dem Vorkommen des Anthracens im Theer.

Das reine Anthracen, welches man aus dem käuflichen rohen Product durch Destillation mit Kalihydrat

und Umkrystallisiren aus Benzol (oder Toluol) gewinnt, bildet glänzende Blättchen oder Tafeln von 213° Schmelztemperatur; es siedet nahe über 360° fast ohne Zersetzung. — Mit Pikrinsäure (in alkoholischer Lösung) vereinigt sich Anthracen zu einer in rothen Nadeln von 170° Schmelzpunkt krystallisirenden Verbindung. — Von den meisten Lösungsmitteln wird Anthracen nur spärlich aufgenommen, am reichlichsten von siedendem Toluol (100 Th. siedenden Alkohols lösen kaum 1 Th. Anthracen). — Einige Abkömmlinge des Anthracens, welche in der Technik zur Anwendung gelangen, sind weiter unten beschrieben; das wichtigste Derivat ist das sogenannte Anthrachinon, welches durch geeignete Oxydation des Anthracens erzeugt wird. Diese Um-

Fig. 178.



wandlung des letzteren vollzieht sich so glatt, daß man aus der Menge des entstandenen Anthrachinons auf die Güte des angewandten Anthracens schließt (s. dessen Werthbestimmung unten).

Technische Darstellung. — Zur Gewinnung des Anthracens, welches auf Alizarin u. s. w. verarbeitet werden soll, dient das grüne Schmierfett, welches als letzte Fraction beim Destilliren des Steinkohlentheers erhalten wird (s. Art. Steinkohlentheerproducte). Früher als Schmiermittel angewandt, ist dasselbe jetzt ein außerordentlich wichtiges Ausgangsmaterial geworden. Das bräunliche, grün fluorescirende Rohproduct von butter-

artiger Consistenz wird in geeigneten Filtrirapparaten mittelst Druck von flüssigen Theilen befreit. Das so erhaltene, feste Rohanthracen ist noch sehr geringwerthig (enthält nur 12 bis 15 Proc. Anthracen). Durch Auspressen desselben unter stärkerem Druck (in hydraulischen Pressen) zugleich unter Erwärmen gelingt es, das Product auf einen Gehalt von etwa 30 Proc. Anthracen zu bringen. Die bei diesen Operationen erhaltenen Oele können durch Destilliren nochmals auf Anthracen verarbeitet werden.

Die weitere Reinigung des Rohanthracens (von 30 Proc.) geschieht durch Behandeln desselben mit flüchtigen Kohlenwasserstoffen, entweder der sogenannten Solvent-Naphtha des Steinkohlentheers (zwischen 120 und 160° siedend) oder mittelst Petroleum.

¹⁾ Bezüglich der Einzelheiten sei auf Auerbach, Das Anthracen etc. sowie Schulz, Chemie des Steinkohlentheers, S. 887 ff. verwiesen.

Dieselben sollen vorzugsweise die dem Anthracen beigemengten Stoffe (z. B. Phenanthren und Fluoren) lösen; der in der Wärme davon aufgenommene Antheil des Anthracens krystallisirt beim Abkühlen meist aus¹⁾. Durch Destillation der Lösung wird die Naphta wiedergewonnen.

Das ungelöste nebst dem auskrystallisirten Anthracen ist bei Weitem noch nicht rein, es enthält gegen 50 Proc. Anthracen; zum Zwecke weiterer Reinigung wird dasselbe der Sublimation unterworfen, wodurch sein Gehalt bis auf etwa 80 Proc. steigen kann, und das Product einer feinen Zerkleinerung fähig wird, welche für die Drydation zu Anthrachinon unerlässlich ist.

Ein Apparat²⁾, in welchem die Reinigung von Rohanthracen mit Solvent-Naphta oder mit Petroleum-

Die Reinigung des Rohanthracens durch Sublimation geschieht in eisernen Kesseln, deren Einrichtung aus den Fig. 179 und 180 erhellt. Im Kessel C werden 100 bis 200 kg des circa 50 procentigen Anthracens zum Schmelzen gebracht, worauf man auf 220 bis 240° in B erhitzten Wasserdampf einleitet, welcher den Anthracendampf in die Condensationskammer D führt, wobei dieser durch einen von H kommenden Sprühregen verdichtet wird. Das Sublimat wird feucht zu einer Paste zerrieben oder auch nach dem Trocknen von geschmolzenen Beimengungen (Phenanthren etc.) durch Absieben befreit. Das so erhaltene Product ist stets gelblich gefärbt.

Werthbestimmung des Anthracens. — Durchschnittsproben des auf Anthrachinon und weiter auf Alizarin zu verarbeitenden Anthracens (von 50 bis 80 Proc. Gehalt) werden in den Fabriken von Zeit zu Zeit auf ihren Werth geprüft. Die jetzt allgemein angewandte Methode beruht auf der Umwandlung des Anthracens in Anthrachinon, welches, durch passende Behandlung gereinigt, gewogen wird. Man verfährt folgendermaßen¹⁾: 1 g des zu prüfenden Anthracens wird mit 45 cem Eisessig in einem geräumigen Kolben am aufrechten Kühler gekocht, und dazu tropfenweise eine Lösung von 15 g Chromsäure in 10 cem Eisessig und 10 cem Wasser gefügt (während zwei Stunden). Nachdem man den Inhalt zwei Stunden lang im Sieden erhalten, und dann 12 Stunden lang stehen gelassen hat, verdünnt man denselben mit 400 cem Wasser und filtrirt nach mehrstündigem Stehen das Anthrachinon ab, welches mit heißem, alkalischem, sodann mit reinem Wasser ausgewaschen, in eine Schale gespült wird, um darin nach dem Trocknen mit 10 g rauchender Schwefelsäure (1,88 spec. Gew.) 10 Minuten lang bei 100° digerirt zu werden. Der durch vorsichtiges Eingießen dieser Lösung in 200 cem Wasser erhaltene

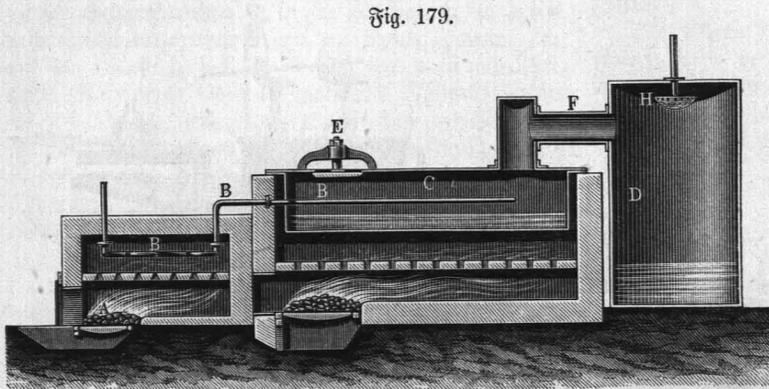


Fig. 179.

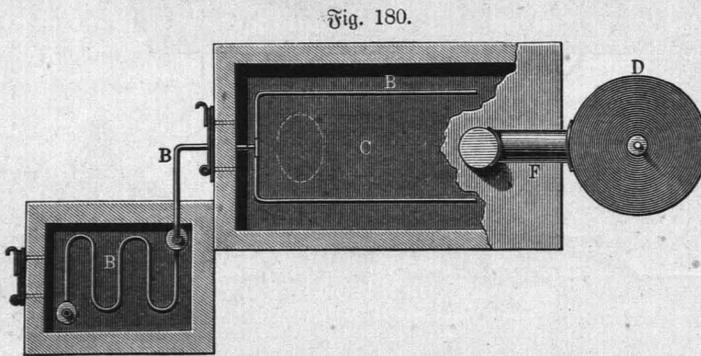


Fig. 180.

naphta vorgenommen wird, ist durch Fig. 178 (a. v. S.) veranschaulicht. Auf der Mühle a zerrieben, wird das Rohanthracen in die mit Rührwerken (c) versehenen eisernen Kessel bb nebst der Solvent-Naphta gebracht; die letzteren sind geschlossen, mit Wasserdampf (durch das Rohr d) heizbar. Die resultirende Lösung läuft in die Krystallisiergefäße eee, wird im Apparate g, welcher den Siebboden h enthält, filtrirt. Die im Behälter i gesammelte Flüssigkeit bringt man in die Retorten o und j, aus welchen die Solvent-Naphta in die Vorlagen mm abdestillirt wird, um in bb von Neuem verwerthet zu werden.

¹⁾ Ein von Brönnner patentirter Apparat (D. R. P. Nr. 21681) bezweckt vollständige Lösung des Anthracens und Auskrystallisirenlassen desselben.

²⁾ Vergl. Schulz, Chemie des Theers, S. 88.

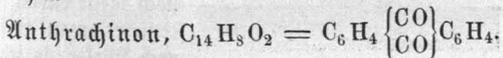
Niederschlag wird nach sorgfältigem Auswaschen in eine gewogene Platinschale gespült, getrocknet und gewogen. Durch nachheriges Glühen kann man noch den Aschengehalt ermitteln, um als Differenz das reine Anthrachinon zu erhalten, dessen Gewicht, mit 0,8556 multiplicirt, das des Anthracens ergibt. — Die dem letzteren im ursprünglichen Producte beigemengten Körper (Phenanthren, Fluoren, Methylanthracen u. a.) werden theils durch die Drydation zerstört, resp. in Säuren verwandelt, theils in solche Producte übergeführt, welche durch die nachfolgende Behandlung mit Schwefelsäure in Wasser lösliche Verbindungen liefern. — So umständlich diese Methode ist, so hat sie sich doch, gegenüber anderen, als allein zuverlässig bewährt.

¹⁾ Luc, Zeitschr. f. Chem. 13, 25; Meister, Lucius & Co. daJ. 16, 61.

Abkömmlinge des Anthracens. — Dichloranthracen, $C_{14}H_8Cl_2 = C_6H_4 \begin{Bmatrix} CCl \\ CCl \end{Bmatrix} C_6H_4$, wird im Großen als Ausgangsmaterial für Gewinnung von Anthrachinondisulfonsäuren, resp. Fjopurpurin und Flavopurpurin, dargestellt¹⁾, und zwar durch Einwirkung von Chlor auf Anthracen, welches zu diesem Zwecke möglichst rein sein muß (das 60 proc. Product wird durch Destillation mit Kali-Kalk aus eisernen Retorten gereinigt). Die Chlorirung geschieht entweder direct durch Behandeln des in Bleikästen ausgebreiteten Anthracens mit Chlor oder durch Einwirkung des letzteren auf in Nitrobenzol gelöstes Anthracen. Im ersteren Falle bildet sich zunächst eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, aus welcher unreines Dichloranthracen auskrystallisirt, welches mit verdünnter Natronlauge gewaschen, ausgepreßt, sowie durch Behandeln mit leichtem Theeröl und mit Wasserdampf von Beimengungen befreit wird. Nach der zweiten Methode, welche sich eingebürgert haben soll, scheidet sich aus dem (trocken angewandten) Nitrobenzol gleich ziemlich reines Dichloranthracen ab. Letzteres bildet gelbe glänzende Nadeln von 209° Schmelztemperatur.

Mit Schwefelsäure erwärmt, liefert dasselbe ein Gemenge von zwei Anthrachinondisulfonsäuren, welche durch schmelzendes Natron in Fzo₂ resp. Flavopurpurin übergeführt werden (s. d. Verb.).

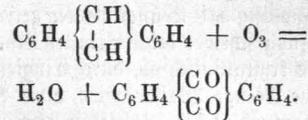
Anthracensulfonsäure, $C_{14}H_9SO_2OH$, ist das Hauptproduct der Einwirkung von wenig concentrirter Schwefelsäure auf Anthracen (bei 100°); durch Erwärmen des letzteren mit überschüssiger Schwefelsäure entstehen zwei isomere Anthracendisulfonsäuren, $C_{14}H_8(SO_2OH)_2$. Durch Drydation gehen diese Verbindungen in die entsprechenden Sulfonsäuren des Anthrachinons über, welche mit den aus letzterem direct hervorgehenden Sulfonsäuren nicht identisch sind. Mit Alkalien geschmolzen, liefern jene Sulfon- resp. Disulfonsäuren Dryanthracen (Anthrol), resp. zwei isomere Dioxyanthracene, welche bisher technische Bedeutung nicht beanspruchen.



Nachdem dieser von Laurent entdeckte Körper lange Zeit unter verschiedenen Bezeichnungen nur in der chemischen Literatur figurirt hatte, gewann derselbe durch Gräbe's und Liebermann's Forschungen außerordentlich an praktischem Interesse, da er als die eigentliche Stammverbindung des Alizarins erkannt wurde. Dieselben gaben ihm den Namen Anthrachinon, um die von ihnen angenommene Beziehung zum Anthracen auszudrücken. Ihre Ansicht, daß beide Körper zu einander im gleichen Verhältnisse stehen, wie Benzochinon, $C_6H_4O_2$, und Benzol, C_6H_6 , hat sich nicht bewährt. Das Anthrachinon, dessen Bezeichnung beibehalten ist, gehört zur Classe der Doppelketone, ist das Diketon der Phtalsäure. Seine nahen Beziehungen zu letzterer haben sich in mannigfacher Weise herausgestellt.

Die schon bei Erörterung der Werthbestimmung des Anthracens besprochene Bildung des Anthrachinons durch

Drydation findet ihren symbolischen Ausdruck in der Gleichung:



Diese Reaction vollzieht sich bei Anwendung von Chromsäure und von in Eisessig gelöstem Anthracen völlig glatt, da das Product, Anthrachinon, gegen Drydationsmittel beständig ist. Wird das technische, also unreine Anthracen oxydirt, so muß das Anthrachinon einem besondern Reinigungsproceß unterworfen werden (s. u.).

Das reine Anthrachinon krystallisirt aus heißem Benzol in langen gelben, bei 277° schmelzenden Nadeln; in Wasser löst es sich nicht, in kaltem Alkohol und Aether wenig. Schon unterhalb seines Schmelzpunktes beginnt es zu sublimiren, über 360° sublimirt es fast ohne Zersetzung.

Die technische Darstellung des Anthrachinons¹⁾ geschieht fast ausschließlich durch Drydation des gereinigten Anthracens (S. 1023) mit dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure. Man muß das Rohproduct mittelst Schwefelsäure reinigen und ist zugleich darauf bedacht, die kostbare Chromsäure, welche durch den chemischen Proceß zu Chromoxyd reducirt wird, in der ursprünglichen Form wieder zu gewinnen. Die Bereitung kleiner Mengen Anthrachinon gelingt am besten durch Behandeln des Anthracens in Eisessiglösung mit Chromsäure (s. S. 1024).

Folgendes Verfahren der Umwandlung von technischem Anthracen in Anthrachinon hat sich bewährt: In einem mit Blei ausgeschlagenen, mit Rührwerk versehenen Bottich von 3000 l Inhalt löst man 100 bis 150 kg dichromsaures Kalium in 1500 l Wasser, welches durch Einströmen von Dampf zum Sieden erhitzt wird. In diese Lösung rührt man langsam die Menge Anthracen, welche dem angewandten Quantum Chromat entspricht (zur Drydation von 100 kg reinem Anthracen sind 165 kg dichromsaures Kalium erforderlich). Ist das Anthracen nur 60 procentig, so sind auf 100 kg desselben nur 100 kg des Kaliumsalzes anzuwenden. Sodann läßt man aus einem Bleirohr verdünnte Schwefelsäure von 30° B. (1,263 spec. Gew.) unter beständigem Umrühren und so langsam einsickern, daß 9 bis 10 Stunden vergehen. (Auf je 100 kg dichromsaures Kalium werden 140 kg concentrirte Schwefelsäure gebraucht.) Während dem bleibt die Flüssigkeit in Folge der chemischen Reaction im Sieden. Ist die Säure eingestossen, so erhält man die Lösung kurz im Kochen, läßt erkalten, und filtrirt das Rohproduct von der Chromalaun enthaltenden Lauge ab. Ausgewaschen, abgepreßt und getrocknet, ist dasselbe ein röthlichgelbes Pulver (aus 100 kg Anthracen gewinnt man 115 bis 120 kg rohes Anthrachinon).

Das letztere wird in gußeisernen, mit Rührern versehenen Kesseln in dem zwei- bis dreifachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure unter allmählichem Erwärmen auf etwa 110° gelöst. Das Anthrachinon erfährt hier-

¹⁾ Berkin, Monit. scient. 1879, p. 991; Schulz, Chemie des Theers, 1. Auflage, S. 89.

¹⁾ Vergl. Auerbach, das Anthracen, S. 64; Schulz, Chemie des Theers, 1. Aufl., S. 903.

durch keine Zersetzung, während die ihm beigemengten Körper in Sulfonsäuren übergehen, welche durch nachfolgende Behandlung mit Wasser davon getrennt werden. Die Säurelösung scheidet beim Erkalten einen Theil des Anthrachinons krystallinisch ab, durch Eingießen derselben in die 20fache Menge Wasser wird alles Anthrachinon ausgefällt; man erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen, um dasselbe in einer zum Filtriren geeigneten Form zu erhalten. Das durch eine Filterpresse gegangene Product stellt ein grau oder schwach gelblichgrün gefärbtes, krystallinisches Pulver dar. Durch Auskochen desselben mit Sodaulösung kann sein etwa 90 Proc. betragender Gehalt auf circa 95 Procent, durch Sublimation auf 98 Procent gesteigert werden. Aus 100 kg 60 proc. Anthracens gewinnt man etwa 50 bis 55 kg technisch reines Anthrachinon, welches zur Gewinnung von Alizarin u. in Sulfonsäuren übergeführt wird.

Um aus den Chromlaugen chromsaures Kalium wieder zu gewinnen, sind mancherlei Vorschläge gemacht worden¹⁾. Das gewöhnlich angewandte Verfahren besteht darin, daß aus den Laugen zuerst mittelst Kalkmilch die Schwefelsäure als Gips gefällt, und nach Entfernen dieses das Chromoxyd durch weiteren Zusatz von überschüssigem Kalk niedergeschlagen wird. Das abfiltrirte und getrocknete Gemenge von Chromoxyd, Kalk und Gips wird in Oefen unter freiem Zutritt der Luft geröstet, wodurch chromsaures Calcium entsteht, welches durch Digeriren mit kohlensaurem Kalium in chromsaures Kalium übergeht. — Da die Anwendung von Kalk immer die Bildung von lästigem Gips mit sich bringt, so ist es vortheilhafter, Magnesia nach dem Vorschlage von Filsinger zum Ausfällen des Chromoxyds zu nehmen.

Chemisches Verhalten des Anthrachinons. — Die große Beständigkeit dieser Verbindung gegen Oxydationsmittel wurde schon betont. Von reducirenden Agentien wird Anthrachinon leicht angegriffen und zwar durch kräftig wirkende (glühenden Zinkstaub z. B.) in Anthracen, durch mäßige in Zwischenproducte übergeführt (Dranthranol, Dihydroanthranol u.). Erwärmt man z. B. Anthrachinon mit verdünnter Natronlauge und Zinkstaub, so entsteht eine rothe Lösung, welche Dranthranol, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C(OH)H \\ CO \end{array} \right\} C_6H_4$, enthält; auf Zusatz von Salzsäure und beim Schütteln mit Luft geht dieses wieder in Anthrachinon über. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt letzteres erst bei höherer Temperatur in Sulfonsäuren, rauchende greift dasselbe leichter an. — Auch von Brom wird Anthrachinon erst beim starken Erhitzen afficirt; das in erster Linie entstehende Dibromanthrachinon ist historisch insofern interessant, als daraus das erste künstliche Alizarin gewonnen wurde²⁾.

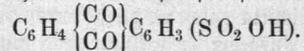
Von den Abkömmlingen des Anthrachinons sind die Sulfonsäuren desselben als Zwischenproducte,

¹⁾ Vergl. R. Wagner, Polyt. Journ. 227, 368; Filsinger, Chem. Industrie 1, 409.

²⁾ Daher heißen heute noch in der Technik die Alizarinschmelzen aus Anthrachinonsulfonsäure „Bromschmelzen“.

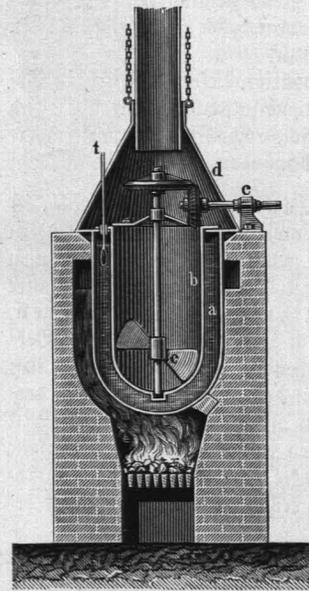
aus denen Alizarin und die Purpurine erzeugt werden, von größter technischer Bedeutung. Da je nach der Art, wie Anthrachinon mit Schwefelsäure in Wechselwirkung tritt, eine Mono- oder zwei Disulfonsäuren desselben entstehen, aus diesen aber durch Schmelzen mit Natron verschiedene Körper: Alizarin, resp. zwei Purpurine hervorgehen, so ist es wichtig, die Bedingungen genau zu kennen, unter welchen die Mono- resp. Disulfonsäuren gebildet werden.

Anthrachinonmonosulfonsäure,



Zur Darstellung dieser Verbindung (wie auch der Disulfonsäuren) bedarf man einer stark rauchenden Schwefelsäure, am besten einer solchen, welche 40 bis 50 Proc. Anhydrid (SO_3) enthält¹⁾. Je 100 kg dieser und von Anthrachinon werden in einem gußeisernen, emaillirten Kessel mit Rührwerk etwa eine Stunde lang auf 160° erhitzt. Die Einrichtung des in einem Delbade a stehenden

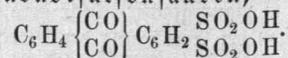
Fig. 181.



den Kessels b nebst beweglichem Rauchfange d ergibt sich aus nebenstehender Figur. Man läßt das Product in siedendes Wasser langsam einfließen, filtrirt von dem dabei ausgeschiedenen Anthrachinon (circa 20 Proc. des angewandten) ab, welches getrocknet zu einer neuen Operation verwendet wird, und neutralisirt das Filtrat mit Natronlauge. Beim Erkalten krystallisirt anthrachinonsulfonsaures Natrium in silberglänzenden Blättchen aus; die Mutterlaugen liefern noch mehr davon. Concentriert man dieselben noch stärker, so scheiden sie Glaubersalz ab; zuletzt enthalten sie noch in geringer Menge die Natriumsalze der Anthrachinondisulfonsäuren, welche für sich verarbeitet werden können.

Die Anthrachinonsulfonsäure selbst läßt sich durch Zerlegen ihres schwerlöslichen Bleisalzes mit Schwefelsäure in wässriger Lösung darstellen; sie bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Blättchen. — Von größter Wichtigkeit ist das Verhalten ihres Natriumsalzes zu schmelzendem Natron (oder Kali): als erstes Product entsteht das Meta-Dranthranon (s. d.), durch weitergehende Wirkung in Folge von Oxydation Dioranthranon, welches mit dem natürlichen Alizarin identisch ist.

Anthrachinondisulfonsäuren,



Die zwei isomeren, aus Anthrachinon durch Sulfonirung

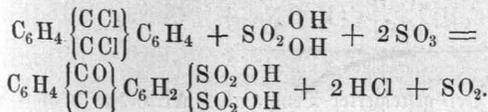
¹⁾ Vergl. Schwefelsäure im Artikel Schwefel.

entstehenden Säuren werden als α - und β -Verbindungen unterschieden. Die α -Disulfonsäure wird in größerer Menge gebildet, wenn man die Einwirkung der Schwefelsäure bei sehr hoher Temperatur vornimmt, die β -Säure dagegen durch Sulfonirung bei niedrigerer Temperatur. — Dieselben isomeren Verbindungen gehen aus Dichloranthracen durch Behandeln mit Schwefelsäure hervor; eine Reaction, auf welche sich ebenfalls ein Verfahren, im Großen jene beiden Säuren darzustellen, gründet.

Gewinnung der Anthrachinondisulfonsäuren aus Anthrachinon¹⁾. Wie bei Darstellung der Monosulfonsäure (S. 1028), erhitzt man Anthrachinon mit stark anhydridhaltiger Schwefelsäure, wendet jedoch von letzterer das zwei bis dreifache Gewicht an. Nachdem einige Zeit lang die Temperatur auf 170° gehalten ist, steigert man dieselbe auf etwa 230°, gießt nach dem Erkalten das Product in viel Wasser und dampft nach dem Neutralisiren mit Natronlauge die Lösung ein. Besser ist es, zuerst mit Kalkmilch die überschüssige Schwefelsäure als Gips auszufällen und das Filtrat davon, welches die Kalksalze der Disulfonsäuren enthält, mit Soda zu zerlegen. Auf eine Trennung der α - von der β -Anthrachinondisulfonsäure wird verzichtet; eine solche ist möglich mit Hilfe der Salze derselben; die der α -Säure sind in Wasser schwerer löslich, als die der β -Verbindung.

Statt der anhydridreichen Schwefelsäure wird auch eine zuvor auf 180° erwärmte Lösung von pyroschwefelsaurem Natrium (107 Th.) in concentrirter Schwefelsäure (200 Th.) angewandt, womit man das Anthrachinon auf etwa 230° erhitzt. Das Product unterliegt gleicher Behandlung wie das obige.

Endlich ist das Verfahren von Perkin²⁾ zu erwähnen, welches auf Umwandlung des Dichloranthracens in jene beiden Anthrachinondisulfonsäuren beruht. Die Reaction erhehlt aus folgender Gleichung:



Dichloranthracen wird in die fünffache Menge rauchender Schwefelsäure, welche zuvor erhitzt ist, eingetragen; unter Aufbrausen entweichen Salzsäuregas und schweflige Säure; man steigert sodann die Temperatur auf 260°, das nach dem Erkalten mit viel Wasser vermischte Product wird mit Kalk neutralisirt; die Kalksalze der Disulfonsäuren fñhrt man dann in bekannter Weise in die Natriumsalze über.

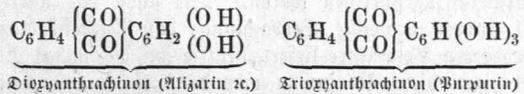
Das Gemisch der letzteren dient zur Gewinnung von „Alizarin mit Gelbstich“, welches ein Gemenge von zwei Trioryanthrachinonen (Flavo- und Iso-purpurin) ist. Diese sind unter den Purpurinen weiter unten behandelt; hier sei erwähnt, daß die beiden obigen Disulfonsäuren beim Schmelzen mit Natron, in Folge des Austausches von Sulfoxyll gegen Hydroxyl, zuerst

zwei isomere Dioryanthrachinone (Isoalizarine) liefern, und zwar die α -Disulfonsäure sogenannte Anthraflavinsäure, die β -Verbindung Isoanthraflavinsäure; aus diesen gehen durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff die oben genannten Trioryanthrachinone hervor. Der chemische Proceß ist also dem der Bildung von Alizarin aus Anthrachinonmonosulfonsäure analog.

Von lediglich theoretischem Interesse ist die Entstehung zweier, jenen isomerer Anthrachinondisulfonsäuren durch Oxydation der S. 1025 erwähnten Anthracendisulfonsäuren. Dieselben werden durch Vorsetzen der Buchstaben χ und ϱ von einander unterschieden, welche Bezeichnung an die aus ihnen durch Schmelzen mit Alkali hervorgehenden Producte: Chryzazin und Anthrarufin (Isomere des Alizarins), erinnern soll.

Endproducte. — Alizarin und zugehörige Farbstoffe. Alle hierher gehörigen Farbstoffe sind Abkömmlinge des Anthrachinons. Letzteres besitzt ganz und gar nicht färbende Eigenschaften, gewinnt aber diese durch Austausch von Wasserstoffatomen gegen Hydroxyl. Man denke an die analoge Veränderung, welche Azobenzol durch Aufnahme von Hydroxyl an Stelle von Wasserstoff erfährt (vergl. S. 1000).

Die werthvollsten Farbstoffe: Alizarin, Purpurin und einige Isomere derselben, enthalten die Hydroxyle in einem Phenylen des Anthrachinons; ihre Constitution, d. i. in diesem Falle die Beziehungen genannter Körper zum Anthrachinon, sind durch zahlreiche Untersuchungen der neueren Zeit befriedigend aufgeklärt worden. Die Zusammensetzung des Alizarins, resp. des Purpurins, läßt sich durch folgende Formeln veranschaulichen:



Von den Functionen, welche die zwei, resp. drei Hydroxyle in obigen Verbindungen ausüben, speciell von der relativen Stellung der Hydroxyle zu einander und zu den Carbonylen $\begin{pmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{pmatrix}$ ist die Constitution abhängig.

Den Uebergang vom Anthrachinon zum Alizarin χ bilden die zwei bisher bekannten

• Mono-Dryanthrachinone,

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{Bmatrix} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$, deren Erwähnung angezeigt ist, wenn sie auch nicht technisch verwerthet werden. — Das sogenannte Meta-Dryanthrachinon¹⁾ entsteht durch Einwirkung schmelzenden (wasserhaltigen) Alkalis auf Anthrachinonsulfonsäure (S. 1028) bei möglichst niedriger Temperatur; aus der Schmelze durch Schwefelsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es schwefelgelbe Nadeln. Als Zwischenproduct, welches durch schmelzendes Alkali zu Alizarin oxydirt wird, hat diese Verbindung auch technisches Interesse, wenn auch ihre Isolirung nicht erforderlich ist.

Theoretisch wichtig ist die Entstehung²⁾ desselben Dryanthrachinons durch starkes Erhitzen von Phenol

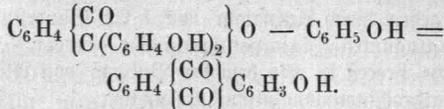
¹⁾ Gräbe und Liebermann, Ann. Chem. 160, 134; Girard, Jahresber. d. chem. Technol. 1876, S. 948; D. R. P. Nr. 46397.

²⁾ Vergl. Schulz, Chemie des Theers, 1. Aufl., S. 917.

¹⁾ Gräbe u. Liebermann, Ann. Chem. 160, 141; Liebermann, das. 183, 151.

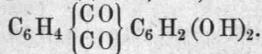
²⁾ Bayer u. Caro, Ber. chem. Ges. 7, 969.

und Phtalsäureanhydrid mit Schwefelsäure; das zuerst gebildete Phenolphthalein (S. 991) spaltet hierbei 1 Mol. Phenol ab:



Neben diesem Producte entsteht das isomere Erythro- (oder Ortho-)oxyanthrachinon, welches von erstem, Dank seiner Unlöslichkeit in verdünntem Ammoniak, getrennt werden kann; es krystallisirt in röthlichgelben, bei 191° schmelzenden Nadeln. Beide Oxyanthrachinone gehen durch Schmelzen mit Alkali in Alizarin über.

Alizarin, Dioxanthrachinon,

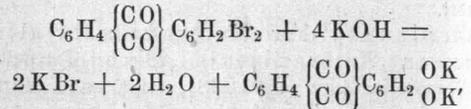


Geschichtliches. — Die Entdeckung der künstlichen Bereitung dieses wichtigen Farbstoffs ist ein Markstein in der Geschichte der Tinctorial-Industrie. Früher nur aus einem Naturproducte, der Krappwurzel, neben Purpurin gewonnen, wird das Alizarin seit dem Jahre 1869 aus dem Anthracen des Steinkohlentheers in derart zunehmenden Mengen dargestellt, daß die Krappindustrie so gut wie vollständig verdrängt worden ist.

So alt das Verfahren ist, mit dem Krapp zu färben, so lange hat es gedauert, bis die richtige Erkenntniß von der Zusammensetzung der Farbstoffe desselben gewonnen wurde. Strecker stellte zuerst die des Alizarins fest, nachdem diesem lange Zeit irrthümliche Formeln zugeschrieben waren. Die schon vor nahezu 40 Jahren gemachte Beobachtung, daß Alizarin durch Oxydation Phtalsäure liefert, deutete auf die nahen Beziehungen dieser Körper zu einander. Doch erst durch die Untersuchungen von Gräbe und Liebermann¹⁾ wurde die Constitution des Alizarins sowie des Purpurins aufgeklärt; die Umwandlung beider Verbindungen in Anthracen mittelst glühenden Zinkstaubs gab den ersten Fingerzeig, wohin dieselben gehörten. Die sich daran schließenden Versuche, Anthracen in Alizarin überzuführen, wurden von Erfolg gekrönt. Die Vermuthung, dasselbe sei ein Dioxanthrachinon, fand durch das Experiment glänzende Bestätigung. Aus den auf wissenschaftliche Speculationen gegründeten Versuchsreihen der beiden Forscher hat sich das Verfahren der künstlichen Darstellung von Alizarin entwickelt. Durch weitere Untersuchungen über Alizarin und Purpurin, sowie Isomere derselben, ist die chemische Constitution dieser Körper und damit auch die Ursache der Isomerie derselben aufgeklärt worden (s. w. u.).

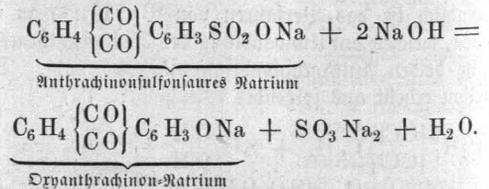
Das reine Alizarin bildet, durch vorsichtige Sublimation gewonnen, rothe bis rothgelbe, wollige Nadeln; aus Alkohol, worin es in der Kälte schwer löslich ist, krystallisirt es ähnlich; es schmilzt gegen 290°. Von Wasser, selbst siedendem, wird es kaum aufgenommen: ein Umstand, welcher seine Gewinnung wesentlich erleichtert.

Technische Darstellung des Alizarins. — Die Gewinnung des Alizarins aus der Krappwurzel ist hier nicht zu erörtern (s. Art. Färberei). Für das künstliche Alizarin bildet das Anthracen das Ausgangsmaterial. Nach dem ersten Patente der Entdecker¹⁾ wird das Anthracen in Anthrachinon, dieses in Dibromanthrachinon übergeführt, welches durch Schmelzen mit Kali Alizarinkalium liefert. Hat sich auch dies Verfahren, dessen letzter Theil durch die Gleichung:

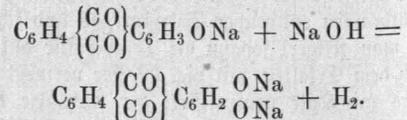


erläutert wird, nicht in der Technik bewährt, so ist dasselbe doch historisch wichtig, da es zur ersten Synthese des Alizarins geführt hat.

Der Weg, welchen man bald darauf mit Erfolg eingeschlagen hat, nämlich Alizarin aus Anthrachinonsulfonsäuren mittelst schmelzenden Alkali zu erzeugen, wurde von Caro, resp. Gräbe und Liebermann, sowie von Perkin vorgezeichnet, und so das Verfahren ausgearbeitet²⁾, welches heute angewendet wird. Die letzte Phase desselben, welche hier in Betracht kommt (da die Zwischenproducte: Anthrachinon und dessen Sulfonsäuren schon beschrieben sind), besteht in der Umwandlung von anthrachinonsulfonsäurem Natrium durch schmelzendes Alkali (Natron z. B.). Von der richtigen Leitung dieses Schmelzprocesses hängt die Ausbeute an Alizarin ganz wesentlich ab. Die dabei sich vollziehende Reaction ist zweierlei Art: zunächst bewirkt das schmelzende Natron Austausch des Sulforyls gegen Hydroxyl, oder richtiger Natriumoxyl (ONa):



Bei gesteigerter Temperatur wird das primär gebildete Dioxanthrachinon-Natrium zu Dioxanthrachinon-Natrium, d. i. Alizarin-Natrium, oxydirt:



Um Nebenwirkungen des hierbei frei werdenden Wasserstoffs zu verhüten, setzt man genügende Mengen irgend eines Oxydationsmittels hinzu (z. B. salpetersaures, salpétrigsaures oder chlorsaures Kalium). Durch genaues Studium des eben erörterten Schmelzprocesses hat man die günstigste Bedingung zur Erzielung reinen Alizarins so gut einzuhalten gelernt, daß die technische Ausbeute daran hinter der berechneten nicht weit zurückbleibt. Wesentlich gefördert wurde dies günstige Er-

¹⁾ Ann. Chem. 160, 121 u. Suppl. 7, S. 257.

¹⁾ Vergl. Ber. chem. Ges. 2, 505.

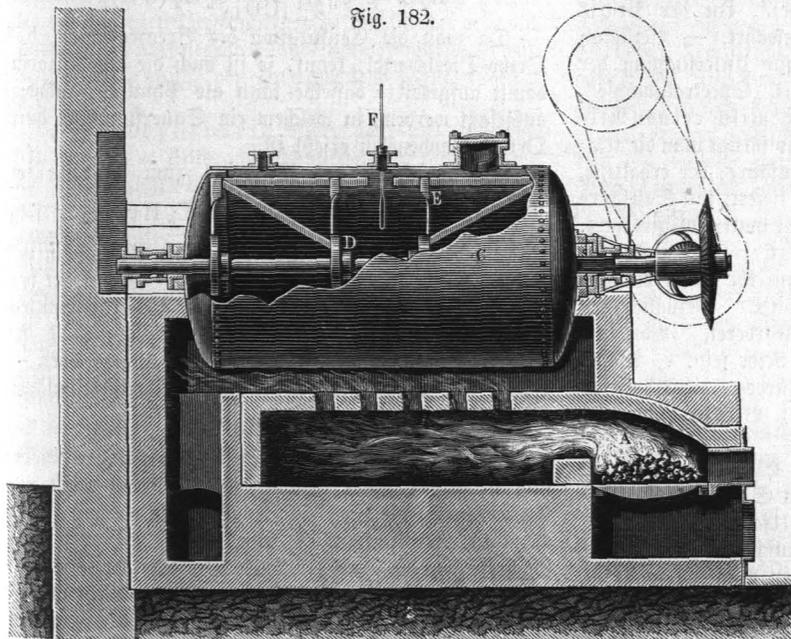
²⁾ Vergl. Ber. chem. Ges. 3, 359, 365.

gebniß durch Verbesserung der Apparate, in welchen jener Schmelzproceß vorgenommen wird.

Das auf solche, gleich näher zu beschreibende Weise gewonnene Product ist das eigentliche Alizarin, in der Technik Alizarin mit Blauschwarz genant, zum Unterschiede von dem Alizarin mit Gelbschwarz, welches — wie schon S. 1029 angegeben — durch Verschmelzen der Anthrachinondisulfonsäuren mit Natron gewonnen wird (s. w. u.). Früher nahm man an, daß das eigentliche Alizarin aus einer Disulfonsäure des Anthrachinons hervorgehe, bis Berkin¹⁾ den wahren Verlauf des Schmelzprocesses, wie oben dargelegt, kennen lehrte; den Fabrikanten von Alizarin war der Sachverhalt schon Jahre lang bekannt.

Schmelzproceß (Darstellung von Alizarin mit Blauschwarz). — Das anthrachinonsulfonsaure Natrium (100 Th.) wird mit Aegnatron (250 bis

Fig. 182.



300 Th.) in schmiedeeisernen Kesseln, welche auf einen Druck von 20 Atmosphären geprüßt sind, zusammengesmolzen. Man setzt zu obigem Gemische 12 bis 14 Gewth. chlorsaures Kalium, um die Wirkung des nasirenden Wasserstoffs zu paralyßiren, und so viel Wasser, daß die Beschickung verflüssigt wird. Die Einrichtung des Schmelzkessels C ergibt sich aus nebenstehender Fig. 182; derselbe wird durch die Feuerung A geheizt; er ist mit Rührer D versehen, dessen Flügel (E) fast unmittelbar die Wand des Kessels berühren, um ein Ansetzen der Schmelze zu verhüten. Verschiedene Oeffnungen im Kessel dienen zur Aufnahme des Thermometers F, zum Einfüllen der Materialien, zum Probenehmen zc. Statt directer Heizung wird auch eine solche mittelst Delbades vorgenommen.

Nach dem Beschicken und Schließen des Kessels wird dessen Inhalt unter stetem Umrühren zwei Tage lang auf

180° erhitzt. An einer sodann entnommenen Probe erkennt man, ob der Umwandlungsproceß vollständig ist; zu diesem Zwecke kocht man dieselbe mit Kalkmilch, wodurch unlöslicher Alizarinkalk gebildet wird, filtrirt und versetzt die Lösung mit Salzsäure, fällt dann viel Dryanthrachinon aus, so muß weiter geschmolzen werden; wenn nicht, dann wird der Kesselinhalt in einen Behälter mit Wasser übergedrückt. Die zum Sieden erhitzte Lösung, welche außer Alizarinnatrium schwefligsaures Natrium und freies Natron enthält, und welche so verdünnt ist, daß ihr specifisches Gewicht unter 1,1 liegt, wird mit Salzsäure (oder Schwefelsäure) angesäuert, worauf sich Alizarin als gelber, flockiger Niederschlag abscheidet. Mittelfst Filterpresse von der Mutterlange befreit und säurefrei gewaschen, wird das Alizarin mit Wasser zu einer Paste von bestimmtem Gehalte (10 bis 20, auch 40 bis 50 Proc. Alizarin) angerührt. Dies geschieht, um den Farbstoff in möglichst feiner Vertheilung zu erhalten. Die Verarbeitung des Alizarins zur Paste nimmt man in rotirenden Holzfässern mit Rührern. Die fertige Paste wird zum Versandt meist in Holzfässer (früher oft in Zinkbüchsen) verpackt¹⁾.

Das eben beschriebene Verfahren hat den Uebelstand, daß dabei große Mengen Aegnatron gebraucht und schließlich in werthlose Salze (Chlornatrium zc.) übergeführt werden. Um das Natron wieder zu gewinnen und zugleich Alizarin in sehr reinem Zustande zu erhalten, hat man vorgeschlagen²⁾, das anthrachinonsulfonsaure Natrium mit Natronkalk zu schmelzen; nach Behandeln des Productes mit heißem Wasser bleibt Alizarinkalk ungelöst und wird nach dem Abpressen mit Salzsäure zersetzt, um Alizarin (wie oben) zu gewinnen.

Im Filtrate vom Alizarinkalk finden sich neben Natron schweflig- und kohlen-saures Natrium, sowie organische Substanzen; durch Eindampfen der Lauge und Schmelzen mit Salpeter läßt sich Aegnatron bereiten, welches zur Darstellung frischen Natronkalkes dient.

Das Handelsproduct, die Alizarinpaste, muß den gelben, in ihr suspendirten Niederschlag so fein enthalten, daß nach dem Umschütteln leicht eine gleichmäßige, länger sich haltende Suspension entsteht. Die Prüfung, resp. Bestimmung des in der Paste enthaltenen Farbstoffs kann durch Ermittlung ihres Trockengehaltes geschehen (durch Eindampfen einer abgewogenen Menge und Trocknen bei 105°); zweckmäßig schließt sich daran eine Aschenbestimmung des Rückstandes, welcher höchstens

¹⁾ Nach dem Auslande wird aus Deutschland auch trocknes Alizarin exportirt, welches in den deutschen Filialen durch Lösen und Fällen in Paste verwandelt wird.

²⁾ Meister, Lucius und Brüning, D. R. P. Nr. 17 627.

¹⁾ Ber. chem. Ges. 9, 281.

1 Proc. Glührückstand geben soll. — Eine für die Praxis noch wichtigere Werthbestimmung ist die durch Probefärben, dessen einzelne Manipulationen im Artikel „Färberei“ beschrieben sind.

Dem Chemiker liegt zuweilen die qualitative Prüfung des Alizarins auf Beimengungen ob. Dasselbe soll von Sodablösung vollkommen aufgenommen werden; Ungelöstes läßt auf Anthrachinon und Dryanthrachinon schließen. — Fast immer sind dem Alizarin Trioxanthrachinone, insbesondere Iso- und Flavopurpurin, beigemischt. Nach Schunck und Römer lassen sich diese vom Alizarin durch vorsichtige Sublimation trennen, insofern letzteres schon oberhalb 140°, jene Körper über 160° zu sublimiren beginnen. Unter 160° geht Alizarin vollständig fort; ein bei 170° erhaltenes Sublimat läßt unter dem Mikroskope erkennen, ob jene beiden Purpurne zugegen sind (Flavopurpurin bildet feine rothgelbe Nädelchen, Isopurpurin ausgebildete Krystalle). In der Praxis haben sich diese Angaben nicht bewährt. — Bezüglich der Anwendung des Spectroskops zur Untersuchung der alkalischen Lösung von Alizarin s. Art. „Spectralanalyse“.

Handelt es sich um Darstellung chemisch reinen Alizarins aus dem Handelsproducte, so sättigt man die alkalische Lösung des letzteren mit Kohlenfäure; der erhaltene, mit Wasser gewaschene Niederschlag liefert, mit Salzsäure zersetzt, Alizarin, welches aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Die Verwendung des Alizarins zum Färben und Drucken beruht darauf, daß auf der Faser ein unlösliches Salz desselben erzeugt wird. Bezüglich der Art, wie dies geschieht, s. Art. Färberei. Von den Salzen des Alizarins soll unten die Rede sein. — Außer seiner directen Anwendung in der Färberei dient dasselbe zur Herstellung anderer Farbstoffe, z. B. Alizarinorange und Alizarinblau (s. u.).

Salze des Alizarins. — Wie oben erwähnt, muß zum Färben mit Alizarin ein Salz desselben erzeugt werden. Sämmtliche Metallsalze des Alizarins sind gefärbt und besitzen die Eigenschaften von Farbstoffen; die der Alkalien lösen sich in Wasser, sowie in Alkohol schon violett, die der alkalischen Erden und Schwermetalle sind unlösliche Niederschläge. Sämmtliche Verbindungen gehen aus Alizarin durch Ersatz seiner zwei Hydroxyl-Wasserstoffe mittelst Metalle hervor (das Kupfersalz z. B. hat die Zusammensetzung $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\} C_6H_2(O_2Cu)$); sie entstehen entweder direct aus Alizarin und Basen oder durch Zersetzung seiner Alkalisalze mit Metallsalzlösungen. Letzterer Vorgang vollzieht sich beim Färben mit Alizarin, insofern die Faser mit Aluminium-, Eisen- oder Zinnsalzen gebeizt und dann mit Alizarinalkali zusammengebracht wird.

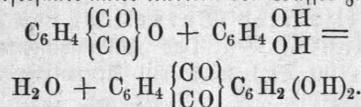
Die unlöslichen Alizarinsalze führen die Bezeichnung „Lack“. Aus Lösungen (nicht auf der Faser) gefällt, haben die wichtigeren derselben folgendes Aussehen:

Calciumsalz ist purpurroth,
Aluminiumsalz ist rosenroth,
Chromoxydsalz ist bräunlichviolett,
Eisenoxydsalz ist braunschwarz,
Zinnoxydsalz ist röthlichviolett,
Zinnoxydsalz ist violett,
Kupfersalz ist bräunlichviolett.

Das Absorptionsspectrum der löslichen Alizarinsalze ist charakterisirt durch zwei dunkle Streifen, einen im Gelb, den zweiten zwischen Roth und Orange.

Das chemische Verhalten des Alizarins läßt seine nahen Beziehungen einmal zur Phtalsäure, sodann zum Purpurin, sowie zum Dryanthrachinon deutlich erkennen.

Verdünte Salpetersäure oxydirt Alizarin zu Phtalsäure unter gleichzeitiger Bildung von Oxalsäure, welche letztere aus dem Dioxyphenylen, $C_6H_2(OH)_2$, durch Oxydation hervorgeht. Daß Alizarin eine Phtalylverbindung ist, ergibt sich aus seiner wichtigen Bildungsweise, welche A. Baeyer¹⁾ u. Caro entdeckt haben: Phtalsäureanhydrid und Brenzcatechin vereinigen sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Austritt von Wasser zu Alizarin:



Da man die Constitution des Brenzcatechins, d. i. Ortho-Dioxybenzol, kennt, so ist auch die des Alizarins damit aufgeklärt: dasselbe kann als Phtalsäureanhydrid aufgefaßt werden, in welchem ein Sauerstoffatom durch Orthodiodoxyphenylen ersetzt ist.

Die Beziehung des Alizarins zum Purpurin, als einem Dryalizarin, $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\} C_6H(OH)_3$, folgt daraus, daß jenes durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure in Purpurin übergeht. — Umgekehrt verliert Alizarin durch Behandeln mit Reductionsmitteln (z. B. Zinnchlorür in alkoholischer Lösung) 1 At. Sauerstoff und geht in Meta-Dryanthrachinon über. — Einige Derivate des Alizarins (Alizarinsulfonsäure, Nitroalizarin) sind w. u. beschrieben.

Isonere des Alizarins (Dioxyanthrachinone) sind in großer Zahl bekannt, haben jedoch meist nur theoretisches Interesse, keine technische Bedeutung. Ihre chemische Constitution ist nur zum Theil aufgeklärt. Mehrere wurden schon erwähnt: Die Anthraflavin- und Isoanthraflavin-säure, als durch vorsichtiges Schmelzen der α - und β -Anthrachinondisulfonsäure mit Natron entstehend, ferner das sogenannte Anthrarufin und das Chryszin (vergl. S. 1030); die Zusammensetzung der beiden letzteren läßt sich durch die Formel $C_6H_3(OH) \left\{ \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\} C_6H_3(OH)$ ausdrücken, d. h. in jedem Phenylen des Anthrachinons ist 1 At. Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt. — Endlich sei das sogenannte Chinizarin erwähnt, welches durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Hydrochinon (Paradioxybenzol) und Schwefelsäure entsteht, demnach Paradioxyphenylen mit Phtalyl verbunden enthält,

$C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\} C_6H_2(OH)_2$ (vergl. die analoge Bildung des Alizarins aus Orthodioxybenzol oben.

Trioxanthrachinone oder Purpurine,
 $C_{14}H_5(OH)_3O_2$.

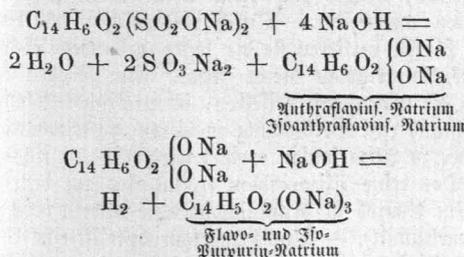
Von einigen Körpern dieser Zusammensetzung ist schon die Rede gewesen; nach dem zuerst bekannten Pur-

¹⁾ Ber. chem. Ges. 7, 972.

purin, welches mit dem Alizarin aus der Krappwurzel producirt wird, hat man dieselben auch als Purpurine bezeichnet. Für die Technik sind die zwei, aus den beiden Anthrachinondisulfonsäuren (S. 1028) entstehenden Trioxanthrachinone von größter Bedeutung; ihr Gemenge bildet das

I. Alizarin mit Gelbstich (Flavo- und Iopurpurin). Die Gewinnung desselben aus dem Gemisch von α - und β -anthrachinondisulfonsäurem Natrium geschieht genau ebenso, wie die des Alizarins (mit Blausch) aus anthrachinonsulfonsäurem Natrium: durch Schmelzen mit überschüssigem Natrium unter Zusatz von chlorsaurem Kalium (vergl. S. 1032). Die Zerlegung der Schmelze mit Schwefelsäure, die Verarbeitung des ausgeschiedenen Niederschlages zu einer Paste wird ebenfalls in der schon beschriebenen Weise vorgenommen¹⁾. — Die Producte (20 proc. Pasten) werden unter verschiedenen Bezeichnungen in den Handel gebracht, je nachdem sie vorwiegend Flavo- oder Iopurpurin enthalten, oder Gemische von etwa gleichen Mengen beider sind.

Das Flavopurpurin bildet sich, wie schon bemerkt, aus der α -Anthrachinondisulfonsäure; das schmelzende Natron führt dieselbe zunächst in die dem Alizarin isomere Anthraflavinsäure über, welche bei höherer Temperatur unter Aufnahme eines Atoms Sauerstoff in Flavopurpurin umgewandelt wird, analog dem Dry-anthrachinon, welches unter gleichen Bedingungen Alizarin liefert (vergl. S. 1032). — Ganz entsprechend verläuft der Schmelzproceß des β -anthrachinondisulfonsäuren Natriums; das intermediäre Product ist die Isoanthraflavinsäure, das Endproduct Iopurpurin. Das Verhalten beider Anthrachinondisulfonsäuren gegen Natron läßt sich durch folgende Gleichungen erläutern:



Das reine Flavopurpurin²⁾ bildet gelbe, oberhalb 330° schmelzende Nadeln, ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. Von Kalilauge wird es mit Purpurfarbe aufgenommen; das Absorptionsspectrum dieser Lösung zeigt außer zwei Streifen im Roth einen breiten im Blau.

Das Iopurpurin³⁾ krystallisirt aus kochendem Alkohol in orangegelben Nadeln; es löst sich in Kalilauge mit violetter Farbe, welche röthlicher ist, als die reine Alizarinlösung. — Die mit Thonerdesalzen ge-

beizten Stoffe werden von Iopurpurin und mehr noch von Flavopurpurin gelber gefärbt, als von Alizarin (daher jene Bezeichnung: „Alizarin mit Gelbstich“; vergl. besonders Art. Färberei).

II. Purpurin, $C_6H_4 \begin{matrix} \{CO\} \\ \{CO\} \end{matrix} C_6H(OH)_3$. Daß Purpurin außer Alizarin einen Hauptgemengtheil des Krappfarbstoffs bildet, wurde schon erwähnt (Näheres in dem Art. Färberei). Die Bildung des Purpurins aus Alizarin durch Oxydation (s. S. 1036) führt auf die Auffassung desselben, als eines Dryalizarins. Man hat diese Umwandlung des Alizarins auch technisch zu verwerthen gesucht und verfährt zu diesem Zwecke nach de Lalande¹⁾ folgendermaßen: In eine Lösung von 1 Th. trockenem Alizarin in 10 Th. concentrirter Schwefelsäure trägt man $\frac{1}{2}$ bis 1 Th. Braunstein oder Arsensäure ein und erwärmt langsam auf 150 bis 160°; bei dieser Temperatur wird das Gemisch so lange erhalten, bis eine Probe davon sich in Natronlauge mit hochrother Farbe löst. Sodann gießt man die Lösung in viel Wasser, wäscht das gefällte Purpurin gut aus und löst dasselbe zur Reinigung in kochender Maauslösung, aus der dasselbe durch Salzsäure wieder abgeschieden wird. Obwohl die Ausbeute daran gut ist, so scheint doch die technische Bedeutung des Verfahrens wegen seiner Kostspieligkeit gering zu sein.

Das Purpurin krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in langen orangerothen Nadeln, welche 1 Mol. Wasser enthalten; es schmilzt bei 253°, beginnt jedoch schon gegen 150° zu sublimiren. Von heißem Wasser wird dasselbe mit röthlichgelber Farbe aufgenommen. Seine hochroth gefärbte alkalische Lösung zeigt in ihrem Absorptionsspectrum zwei Streifen im Grün. — Wie schon oben bemerkt, wird Purpurin von kochender Maauslösung aufgenommen (Unterschied von Alizarin); versetzt man dagegen die Lösung von Purpurin in Soda mit Maaus, so wird der rosenrothe Thonerdelack desselben gefällt. Mit Thonerdesalzen gebeizte Zeuge werden durch Behandeln mit Purpurinlösungen schön scharlachroth gefärbt.

Isonere des Purpurins (das Anthragallol und Drychryazin) haben keinerlei technisches Interesse, ebenso wenig die sauerstoffreicheren Abkömmlinge des Anthrachinons: Tetraoxy- und Hexaoxy-Anthrachinone.

Production des Alizarins. — Innerhalb des kurzen Zeitraumes von 15 Jahren hat die Industrie des künstlichen Alizarins einen ganz unerwartet hohen Aufschwung genommen. Mit der Steigerung der Production von Alizarin geht parallel ein starkes, zeitweise ungehobenes Sinken der Preise. — Während in den Jahren 1871 gegen 150, 1872 etwa 450 Tonnen (à 1000 kg) Alizarin, als 10 proc. Paste (zum Durchschnittspreise von 14 Mk. pro 1 kg Paste) hergestellt wurden, wuchs die Production im Jahre 1876 auf circa 4000 Tonnen (à 4,80 Mk.). Im Jahre 1878 sank der Preis der 10 procentigen Paste auf 2,30 Mk.,

¹⁾ Bezügl. des Perkin'schen Apparates zur Darstellung des gelbstichigen Alizarins s. Schulz, Chemie des Theers, 1. Aufl., S. 986.

²⁾ Schunk u. Römer, Ber. chem. Ges. 9, 679.

³⁾ Ber. chem. Ges. 10, 1821; Auerbach, Monit. scient. 1872, S. 368 und 686; Perkin, Ber. chem. Ges. 149; 9, 28.

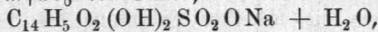
¹⁾ Ber. chem. Ges. 7, 1545; 9, 644.

während die erzeugte Menge etwa 9000 Tonnen betrug. Obige Angaben beziehen sich auf Deutschland, welches noch immer das meiste Alizarin producirt. Für das Jahr 1883 schätzte man die überhaupt erzeugte Menge desselben auf 18000 t (10 proc. Paste¹⁾). Zur Herstellung dieser Quantität sind etwa 1800 t Reinanthracen erforderlich, welche ungefähr 550 000 t Theer entsprechen; letztere correspondiren der ungeheuren Menge von circa 14 000 000 t (= 280 Mill. Centner Steinkohlen). Die Gesamtmenge des in England, Deutschland, Frankreich und in den Niederlanden erzeugten Theers betrug im Jahre 1883 etwa 675 000 t. In Deutschland allein arbeiteten im Jahre 1882 acht große Alizarinfabriken.

Technisch wichtige Abkömmlinge des Alizarins. — Eine Alizarinsulfonsäure²⁾,



ist Product der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Alizarin bei 130 bis 140°; man kann vor dem Erhitzen dem Gemische Metaphosphorsäure als wasserentziehendes Agens zusetzen; das Ende der Reaction wird daran erkannt, daß das Gemisch auf Zusatz von Wasser keinen Niederschlag abscheidet. Das Mononatriumsalz der Säure,



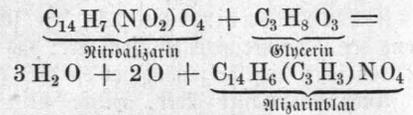
ein orangegelber Farbstoff, kommt als Alizarincarmin in den Handel; es krystallisirt in gelben Nadeln; durch überschüssiges Alkali geht dasselbe in das violett gefärbte Tri-Natriumsalz, $C_{14}H_5O_2(ONa)_2SO_2ONa$, über.

Nitroalizarin, $C_{14}H_5(NO_2)_2(OH)_2$. Von den drei bis jetzt bekannten Nitroalizarinen (α -, β - und γ -) ist vorzugsweise das β -Nitroalizarin technisch wichtig. Dasselbe bildet sich durch gemäßigte Einwirkung von salpetriger Säure (resp. Salpetersäure) auf trockenes Alizarin. Die Reaction zwischen beiden Körpern wird dadurch abgeschwächt, daß das Alizarin entweder in dünnen Schichten ausbreitet³⁾, oder in passenden Lösungsmitteln der Einwirkung der salpetrigen Säure unterliegt. Nach Caro⁴⁾ leitet man letztere in eine Lösung von 1 Th. Alizarin in 20 Th. Nitrobenzol bis zur Sättigung ein. Der neuere Vorschlag⁵⁾, das Alizarin in Ligroin zu suspendiren und so mit salpetriger Säure zu behandeln, hat sich bewährt; auch ist empfohlen, dasselbe, in Eisessig vertheilt, mit starker Salpetersäure zu nitriren. Immer muß Erwärmung thunlichst vermieden werden.

Das β -Nitroalizarin krystallisirt aus Eisessig in glänzenden, orangegelben Nadeln von 244° Schmelzpunkt. Seine Lösungen in Alkalien sind purpurroth gefärbt, Säuren scheiden daraus dasselbe als hellgelben, amorphes Niederschlag ab, welcher, in Wasser zu einer Paste fein vertheilt, das Handelsproduct Alizarin-

orange bildet. — Mit Thonerdesalzen gebeizte Zeuge werden davon edel orangegelb gefärbt. — Eine wichtige Verwendung der Alizarinorange besteht in der Umwandlung in Alizarinblau, einen durch Echtheit ausgezeichneten Farbstoff, welcher seiner Zusammensetzung und Bildungsweise nach einer besonderen Classe von Körpern angehört: den Abkömmlingen des Chinolins (s. folg. Abschnitt), jedoch ebenso Anspruch hat, den Derivaten des Alizarins zugehört zu werden.

Alizarinblau¹⁾, $C_{17}H_9NO_4$. Dasselbe wird durch Wechselwirkung von obigem Nitroalizarin, Glycerin und Schwefelsäure dargestellt; dabei treten die beiden Atome Sauerstoff des Nitryls (NO_2) nebst 1 At. Wasserstoff des Nitroalizarins aus und werden durch den aus dem Glycerin hervorgehenden Complex, $C_3H_5O_3$, ersetzt; die Schwefelsäure wirkt als wasserentziehendes Agens; der bei der Reaction überschüssige Sauerstoff giebt Veranlassung zur Bildung von Nebenproducten. Folgende Gleichung mag das eben Gesagte veranschaulichen:



Einzelheiten über die technische Gewinnung des Alizarinblaus sind noch kaum bekannt geworden; im kleineren Maßstabe läßt sich dasselbe darstellen²⁾ durch Erwärmen eines Gemisches von 2 Th. Nitroalizarin, 3 Th. Glycerin und 10 Th. Schwefelsäure auf 90°; die nun beginnende stürmische Reaction steigert die Temperatur auf etwa 150°. Die Schmelze giebt an kochendes Wasser das schwefelsaure Salz des Alizarinblaus ab, welches sich beim Erkalten in braunrothen Flocken ausscheidet. Durch Auswaschen letzterer mit viel Wasser verlieren sie die locker gebundene Schwefelsäure, Alizarinblau bleibt zurück. Im Großen benutzt man die Eigenschaft desselben, in alkalischer Lösung mit Zinkstaub eine Verbindung zu bilden, welche durch Luft wieder zu Alizarinblau oxydirt wird³⁾.

Das reine Alizarinblau krystallisirt am besten aus heißem Benzol in bräunlichvioletten Nadeln (von 270° Schmelzpunkt). — Das Handelsproduct ist eine 10 proc. bräunlichviolette Paste. — Die Anwendung des Alizarinblaus in der Färberei und namentlich der Rattundruckerei beruht, ähnlich wie beim Alizarin, auf der Erzeugung von unlöslichen Lacken (insbesondere Thonerde-, sowie Chrom-Lack).

Ein wichtiger Fortschritt bezüglich der technischen Verwendung dieses Farbstoffes scheint in seiner Ueberführung in wasserlösliches Alizarinblau⁴⁾ mittelst sauren schwefligsauren Natriums (überhaupt saurer Sulfite) zu bestehen. Zu diesem Zwecke läßt man das käufliche Alizarinblau mit einer concentrirten wässrigen Lösung des erstgenannten Salzes längere Zeit stehen und kann

¹⁾ Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. produciren allein jährlich gegen 2000 t 20 proc. Paste.

²⁾ v. Berger, Journ. pratt. Chem. [2] 18, 173; Kalle, D. R. P. Nr. 51 136.

³⁾ Rosenstiehl, Ver. chem. Ges. 9, 1036; Caro, das. 10, 1760 (Engl. Patent).

⁴⁾ Das.

⁵⁾ Windschiedler, Chem. Znd. 1, 409.

¹⁾ Die wissenschaftliche Erforschung des Alizarinblaus verdankt man den Untersuchungen C. Gräbe's, Ann. Chem. 201, 333.

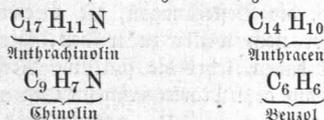
²⁾ Auerbach, das Anthracen, S. 155.

³⁾ Vergl. Koch, Zeitschr. chem. Großgew. 3, 846.

⁴⁾ Brund, D. R. P. Nr. 17 695 (1881).

die resultirende Lösung direct zum Färben oder Drucken (unter Zusatz von Thonerde- oder Chromoxydsalz-Solutionen) verwenden. Der entstehenden Verbindung: Alizarinblau S wird die Formel $C_{17}H_9NO_4 \cdot (HSO_3Na)_2$ ertheilt.

Wie das Alizarin durch glühenden Zinkstaub unter Entziehung von 4 At. Sauerstoff und Zufuhr von 2 At. Wasserstoff in Anthracen übergeführt wird, so geht Alizarinblau entsprechend in das sogenannte Anthrachinolin, $C_{17}H_{11}N$, über (eine krystallinische, gegen 450° siedende Base). Durch Oxydation wird dasselbe — analog dem Anthracen — unter Austausch von 2 At. Wasserstoff gegen 2 At. Sauerstoff in Anthrachinonchinolin, $C_{17}H_9O_2N$, umgewandelt. — Das Anthrachinolin steht zum Anthracen in ähnlicher Beziehung, wie das Chinolin zum Benzol:

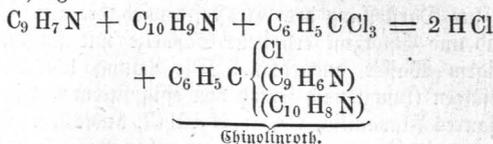


Chinolinfarbstoffe (Anhang zu Theerfarbstoffen).

Das Chinolin, eine Base von der Zusammensetzung C_9H_7N , ist ein Gemengtheil des Steinkohlentheers und kann aus den Schwerölen desselben durch Ausziehen mit Säuren, Wiederabscheiden mittelst Alkali und sorgfältiges Fractioniren gewonnen werden. Dasselbe Chinolin wird durch Destillation von Chinin, resp. Cinchonin mit Kali gewonnen. Wegen seiner nahen Beziehungen zu diesen und ähnlichen Alkaloiden ist dasselbe, sowie seine künstliche Bildungsweise aus Anilin S. 235 dieses Bandes im Art. Alkaloide beschrieben worden¹⁾ (bezüglich der Constitution des Chinolins vergl. S. 176 dieses Bandes). — Hier sind einige zu dem Chinolin, resp. zu dessen Homologen in Beziehung stehende Farbstoffe kurz abzuhandeln, von denen vielleicht einer oder andere berufen ist, in der Technik eine Rolle zu spielen.

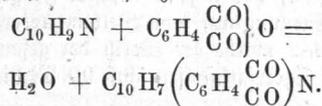
Chinolinroth²⁾ ist das Product der Einwirkung von Benzotrichlorid (S. 952) auf ein Gemisch von Chinolin und α -Methylchinolin³⁾ bei Gegenwart von Chlorzink. Nach Untersuchungen von A. W. Hofmann⁴⁾ treten bei der Bildung dieses Farbstoffes gleiche Moleküle Chinolin (resp. Isochinolin) und α -Methylchinolin mit 1 Mol. Benzotrichlorid unter Abspaltung

von 2 Mol. Salzsäure zusammen, gemäß folgender Gleichung:



Ähnliche Farbstoffe bilden sich durch Wechselwirkung von Benzalchlorid (S. 952) und Gemischen der Chinolinbasen. — Chinolin allein liefert unter gleichen Bedingungen mit den genannten Agentien keine Farbstoffe.

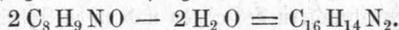
Chinolingelb oder Chinalingelb¹⁾, $C_{18}H_{11}NO_2$. Dasselbe, auch Chinophthalon genannt, entsteht durch Wechselwirkung von Chinaldin (α -Methylchinolin) und Phtalsäureanhydrid (S. 991) unter dem wasserentziehenden Einflusse von Chlorzink:



Statt reinen Chinaldins kann auch rohes Theerchinolin angewendet werden. — Das Chinophthalon krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 235° schmelzenden Nadeln; in Wasser ist es unlöslich. Wolle und Seide wird davon rein gelb gefärbt. Durch Behandeln desselben mit rauchender Schwefelsäure liefert es, in eine Sulfonsäure umgewandelt, einen der Pikrinsäure ähnlichen Farbstoff. — In wie weit sich das Chinolingelb technisch bewährt, darüber sind genauere Angaben nicht vorhanden.

Cyanin²⁾, ein complicirt zusammengesetzter, jodhaltiger, blauer Farbstoff, wurde früher für technische Zwecke dargestellt, ist jedoch durch andere beständigere Producte gänzlich verdrängt worden. Zu seiner Gewinnung dient rohes Chinolin (aus Theer oder Chinin bereitet), welches, mit siedendem Jodamyl vereinigt, ein Product liefert, das, mit Alkalien behandelt, das Cyanin abscheidet. Zu seiner Entstehung ist, wie es scheint, die Gegenwart von Methylchinolin erforderlich. Das aus einem Gemenge von Chinolin und letzterem erzeugte Cyanin hat die Zusammensetzung $C_{29}H_{33}N_2J$.

Flavanilin³⁾ ist die Base eines gelben Farbstoffes genannt; dasselbe entsteht durch Erhitzen von Acetanilid (S. 949) mit Chlorzink auf 250 bis 270° , gemäß folgender Gleichung:



Dasselbe gehört nach den neuesten Untersuchungen⁴⁾ zu den Chinolinfarbstoffen, ist selbst ein Abkömmling des Chinolins, und zwar ein Methylamidophenylchinolin, $C_9H_5(CH_3)(C_6H_4NH_2)N$. Man hat daraus das entsprechende Methylphenylchinolin, sogenanntes Flavolin,

¹⁾ Die früher (auch S. 235 dieses Bandes) angenommene Verschiedenheit des Chinolins aus Chinin u. und des aus Theer isolirten, ist nach neueren Beobachtungen nicht zutreffend; das gleichartige chemische Verhalten jener Basen hat zur Annahme ihrer Identität geführt.

²⁾ Jakobson u. Reimer, Ber. chem. Ges. 16, 1082; D. R. P. Nr. 19306.

³⁾ α -Methylchinolin oder Chinaldin, $C_9H_6(CH_3)N$, Gemengtheil des rohen Theerchinolins, wird künstlich durch Erwärmen eines Gemisches von Anilin und Paraldehyd mit starker Salzsäure und nachfolgender Abscheidung mit Kali als ein gegen 239° siedendes, dem Chinolin ähnliches Öl gewonnen (Döbner u. v. Miller, Ber. chem. Ges. 16, 2445).

⁴⁾ Ber. chem. Ges. 20, 4.

¹⁾ Jakobson, D. R. P. Nr. 23188.

²⁾ Williams, Journ. prakt. Chem. 83, 189; auch W. A. Hofmann, Polyt. Journ. 168, 135.

³⁾ D. Fischer u. Rudolph, Ber. chem. Ges. 15, 1500; D. Fischer u. Vesthorn, ibid. 16, 69.

⁴⁾ D. Fischer, Ber. chem. Ges. 17, 2925.